

POSTER PRESENTATIONS

TABLE of CONTENTS

SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE TO ETHYLENE ON COBALT CATALYSTS Aitugan A.N., Tanirbergenova S.K., Tileuberdi Ye., Mansurov Z.A.
THE PROCESS OF GASIFICATION AND COMBUSTION OF COAL FINES IN A MAGNETOELECTRIC FIELD Baubek A.A., Abzhaliyev A.K., Kalybai A.A.
СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ А.Б.Жамболова, Е.Тилеуберди, Е.К.Онгарбаев, С.О.Росси
POWDER MIXTURES FOR EXOTHERMIC REACTIONS AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATIONS Kaliyeva A., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye., Galfetti L., Mansurov Z.
LIGNIN BASED ELECTROSPUN FIBERS Globisz M., Turganbay A., Nazhipkyzy M., Zhaksilikova A., Mitchell G., Mansurov Z.
CHEMICAL SYNTHESIS OF PYROTECHNIC SUBSTANCE USING ADDITIVE TECHNOLOGY Naurzbayeva G., Sultakhan Sh., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A., Mitchell G.R.
NANO/MICROSTRUCTURED POROUS SILICON-GRAPHENE COMPOSITE FOR LI-ION BATTERY ANODE MATERIAL APPLICATION Sarsembayeva B.D., Yeleuov Y.A., Beisenova Y.Y., Beisenov R.Y.
ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ВНУТРЕННЕЕ НАПРЯЖЕНИЕ ОГНЕУПОРОВ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ Акишев А.Х., Фоменко С.М., Толендиулы С.
ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ Сағынғазин Ш.А., Аққазин Е.А.
НОВЫЕ ВЫСОКОДЕМПФИРУЮЩИЙ ЖЕЛЕЗАУГЛЕРОДИСТЫЙ СПЛАВ Беркинбаева А.С., Абилкасова С.О.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА – УПРАВЛЯЕМЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ Мофа Н.Н., Жалпекова А.О., Баккара А.Е., Садыков Б.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЯЗУЮЩИХ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ Мадиев С.С., Абдулкаримова Р.Г., Зарко В.Е., Болосхан С.
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ WS ₂ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СТРУКТУР Мереке А.Л., Бейсенов Р.Е., Умирзаков А.Г., Рахметова Б.А., Муратов Д.А., Алмасов Н.Ж., Шайкенова А.А.
ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКНА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОСПИНИНГА Наурызбаева Г.М., Султахан Ш.Т., Нажипкызы М., Мансуров З.А., Митчелл Дж.Р.
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ Сейсенова А.Б., Акназаров С.Х., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Капизов О.С., Саттыгулова З.Т., Хуан Мария Гонсалес-Лил
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ Сейсенова А.Б., Акназаров С.Х., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Капизов О.С., Пайлан Н., Хуан Мария Гонсалес-Лил
ОБРАЗОВАНИЕ «ГРАФИТА» Шабанова Т.А., Глаголев В.А.
CARBON ELECTRODE FOR DESALINATION PURPOSE IN CAPACITIVE DEIONIZATION Supiyeva Zh., Pavlenko V., Biisenbayev M., Lesbayev B., Béguin F.
CREATION SUPERHYDROPHOBIC COATINGS BASED ON BIOMATERIALS Kamaldinova M., Vaiboranova A., Zekenova A.A., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A.
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ Джаманбаева Г.Т., Захидов А.А., Яр-Мухамедова Г.Ш.
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ПЕРОВСКИТА Жумабаева А.Е., Яр-Мухамедова Г.Ш.

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТА НАНОИМПРИНТИНГОМ ГИБРИДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ Курмангали Е.Ж., Яр-Мухамедова Г.Ш.
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{CrSiO}_2\text{-C}$ Шоманов Р.А., Яр-Мухамедова Г.Ш.
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА Кемелжанова А.Е., Лампке Т., Яр-Мухамедова Г.Ш.
ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ РЕЗЕРВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ Болосхан С., Сулейменова М.Ш., Умбеткалиев К.А., Алипбаев А.Н.
Н-АЛКАНДАРДЫ ЦЕОЛИТ ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРДА ӨНДЕУ Усетаева С.Т., Бекбосынова Б.Е., Омарова А.А.
КОЛЬМАТАЦИОННО-СУФФОЗИОННЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МОДЕЛИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ Жақыпбай А.Н., Сейдін М.Қ., Санатова А.Қ., Хамзина Б.С.
ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА Абдиразак Сухраб, Яр-Мухамедова Г.Ш.
CREATION OF SORBENTS FOR PURIFICATION OF WATER FROM OIL POLLUTIONS Nurgain A., Akbayeva N.T., Nazhipkyzy M., Seitkazinova A.R., Alfe M.
SORBENTS BASED ON DIATOMITE Nazhipkyzy M., Nurgain A., Turganbay A., Zhaparova A.A., Izdik N., Alfe M.
ИЗУЧЕНИЕ ПЛЕНОК СОДЕРЖАЩИХ ГРАФЕН НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ЭПР Рябкин Ю.А., Байтимбетова Б.А.
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE INVESTIGATION OF POLYMERS Ryabikin Yu. A., Baitimbetova B. A., Lebedev I.A., Serikkanov
OBTAINING CELLULOSE MICROFIBERS BASED ON WASTE PLANT MATERIALS Taurbekov A., Chernoglazova T., Fierro V., Mansurov Z.
THE GRAPHENE OXIDE MEMBRANES FOR SEAWATER DESALINATION Seitzhanova M.A., Mansurov Z.A., Roberto Di Capua
МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА Досумов К., Ергазиева Г.Е., Мамбетова М.М.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ Есболов Н.Б., Смагулова Г.Т., Атаманов М.К., Мансуров З.А.
СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА НАНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Танирбергенова С.К., Тугелбаева Д.А., Жылыбаева Н.К., Мансуров З.А.
ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО РЯДА ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАНА В ФЛОТАЦИИ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ Кетегенов Т., Калугин С., Карагуланова А., Камунур К.
ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ Рахимова Б.У., Кудайбергенов К.К., Мансуров З.А., Савицкая И.С., Спанова Г.А., Алибекова Г.Н.
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОГРАФЕНИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ СБОРА НЕФТИ Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К.
ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ СМЕСЕЙ Баккара А.Е., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Султанова З.Л., Мансуров З.А.
Исследование структурных свойств оксида цинка легированных редкоземельными элементами полученных золь-гель методом Кемелбекова А.Е., Мухамедшина Д.М., Мить К.А., Мошников В.А.
ПЛАЗМЕННАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Умбеткалиев К.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ С ПОЛИМЕРАМИ Ахинжанова А.А., Кудьярова Ж.Б.
ОBTAINING NANOSTRUCTURED BIODECOMPOSITE MATERIALS FOR ANIMAL FEEDING Kaidar B., Smagulova G., Elouadi B., Mansurov Z.
ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО 3D-ПРИСТОГО ФОТОАНОДА НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ Co_3O_4 и TiO_2 С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО АГЕНТА Мереке А., Умирзаков А., Бейсенов Р.Е., Рахметов Б.А., Муратов Д.А., Раби Ибрагим
КЕУЕК КРЕМНИЙ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ КЕЙБІР НАНОӨЛШЕМДІК ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ Икрамова С.А., Глеубаева И.С., Шабдан Е, Байганатова Ш.Б., Мұнайтпас Н.А., Мұсабек Г.К., Диханбаев К.К.

SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE TO ETHYLENE ON COBALT CATALYSTS

¹Aitugan A.N., ^{1,2}Tanirbergenova S.K., ^{1,2}Tileuberdi Ye., ^{1,2}Mansurov Z.A.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

The main industrial process of large-scale production of light unsaturated compounds, such as ethylene, propylene, butenes, and various aromatic compounds (benzene, toluene, xylenes, etc.) is pyrolysis of gasoline fractions of oil, naphtha and liquefied hydrocarbon gases, in whose thermal conversions acetylene and diene hydrocarbons are formed along with olefins in small amounts. Their allocation is often not economically feasible. The presence of them as impurities makes it impossible to further use olefins for polymerization processes. Thus, acetylene hydrocarbons poison ethylene polymerization catalysts, so their content in the ethylene fraction fed to the polymerization should be below 1 ppm. Therefore, one of the most important tasks in preparing the feed for the preparation of various polymers is the hydrogenation of diene and acetylene hydrocarbons without the complete hydrogenation of olefins containing only one double bond to alkanes.

Currently, acetylene and diene hydrocarbons from fractions fed to further polymerization are removed by selective hydrogenation using special catalysts. In this connection, the urgent task is to develop highly effective selective hydrogenation catalysts characterized by stability, high olefin selectivity and high catalytic activity.

Various supported catalysts are used as selective hydrogenation catalysts in the industry, which allow to increase the surface of the active component, prevent sintering and save expensive metal. Platinum group metals are used as active components of supported hydrogenation catalysts for multiple carbon-carbon bonds in industry: Pt, Rh, Ru, Pd, deposited on different supports, copper, cobalt, nickel supported on different supports are also used.

Despite the high selectivity of hydrogenation, using of catalysts containing noble metals increases the cost of the process. The most suitable is a cobalt-based hydrogenation catalyst, which has high activity and relatively low cost compared to noble metal catalysts.

Several types of clays of various deposits were taken as a carrier: white, green, red, and Tonkeria clay. To study the activation process of mineral raw materials, carburization was carried out and the chemical composition of clays of the neighboring regions of Kazakhstan was determined

Important feature of the clay structure is the presence of a three-dimensional anionic framework constructed of SiO₄ and AlO₄ tetrahedra, interconnected by strong bridges Si-O-Si and Si-O-Al. Due to this, a system of intracrystalline pores and cavities is formed, having dimensions of several angstroms, in which occlusion and release of molecules of the corresponding size easily occurs. The presence of these pores and cavities in the clay framework is associated with the well-

known molecular sieve properties of clays - the ability to selectively adsorb and desorb molecules of certain sizes.

Studying the chemical composition of clays and studying the carbonization process, we can say that all clays can be used as carriers of cobalt carbon catalysts. The main components of clays of various deposits are SiO_2 , CaO and Al_2O_3 .

Clay-based cobalt catalysts were prepared by impregnation followed by calcination. The impregnation was carried out by immersion of the carrier in a concentrated solution of cobalt salt. The impregnated clay undergoes a process of carbonization during 3-5 hours. The resulting catalyst containing 2-7% cobalt was used to hydrogenate acetylene.

Their catalytic activity in the acetylene hydrogenation reaction was tested. A study of the activity of the synthesized catalysts was carried out in a high-pressure laboratory apparatus in the temperature range of 50-300 °C, pressures of 0.1-3.0 MPa, and a space velocity of 1.0-4.0 h⁻¹. The hydrogen feed rate was 30-60 ml / min. It was experimentally determined that the study of the activity of 2-7% cobalt supported catalyst results in the formation of ethylene, ethane and by-products such as methane.

The influence of the composition of cobalt catalysts on supports on the efficiency in the reactions of hydrogenation of acetylene to ethylene is determined where 5% cobalt catalysts supported on clay are optimal. On this catalyst, the ethylene yield selectivity is 80%.

As a result, it is possible to synthesize catalysts for the selective hydrogenation of acetylene in order to obtain ethylene in the gas phase and can be used in the purification of gas mixtures of acetylene impurities.

REFERENCES

1. Technical Regulations of the Customs Union TR CU 013/2011 "On requirements to automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and heating oil." Approved the decision of the Customs Union Commission № 826 from 18.10.2011
2. Rh-Promoted carbon catalysts to obtain clean components of motor fuels. S. K. Tanyrbergenova, A. Temirkhan, Z. A. Mansurov, N. K. Zhylybayeva, and G. M. Naurzabayeva. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. Vol. 7, No.1, February 2016..
3. Haijie Sun, Yajie Pan, Shuaihui Li, Yuanxin Zhang, Yingying Dong, Shouchang Liu, Zhongyi Liu. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ce-promoted Ru catalysts // *Journal of Energy Chemistry*. 2013. Vol. 22. No. 5. P. 710-716.
4. Selective hydrogenation of benzene over Rh-promoted zeolite catalysts. S.K. Tanirbergenova, N.K. Zhylybayeva, A. Temirkhan, A.B. Issayeva, Z.A. Mansurov. *Global Journal of Advanced Engineering Technologies and Sciences*. August, 2015. Impact Factor 2.365. P. 1-7..
5. Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on an alumina-supported palladium catalyst at atmospheric pressure in spinning basket/ W.T. McGown, C. Kembell, D.A. Whan, M.S. Scurell// *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1977. - v. 73, № 4.-p. 632.
6. Hydrogenation catalysts formation in the system $\text{AlEt}_3\text{-Co}(\text{acac})_{2,3}$ / F.K. Shmidt, L.O. Nindakova, B.A. Shainyan, V. V Saraev, N.N. Chipanina, V.A. Umanetz // *J. Mol. Catal. A Chem.* — 2005. — V. 235, № 1–2. — P. 161–172.

THE PROCESS OF GASIFICATION AND COMBUSTION OF COAL FINES IN A MAGNETOELECTRIC FIELD

A.A. Baubek¹, A.K. Abzhaliyev², A.A. Kalybai³

¹Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, Nur-Sultan, Kazakhstan

²Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

³JSC "Kazakhstan Road Research Institute", Almaty, Kazakhstan

Annotation. The theory is built and the process of coal gasification under the influence of a low-intensity magnetoelectric field is implemented. The method and the patented burner increased the heat and completeness of combustion.

Steam coal (ash content 18-46% by mass) and brand 100 oil fuel oil (light fractions less than 2% mass) account for more than 85% of the heat and electric energy (hereinafter, energy) generated by the world community [1,2]. According to the International Energy Agency (IEA), more than 90% of carbon dioxide emissions into the atmosphere are from the fuel and energy complex (FEC) of five states: the USA, China, Russia, India and Japan. Therefore, the IEA, in charge of the energy and environmental security of the world economy (ME), calls for a switch from fossil natural energy sources to alternative and renewable energy sources (RES).

IEA appeals have been strong for the US and the EU. The United States (Barack Obama) adopted the National Energy Initiative program, which provides for a reduction in the share of carbon energy by 35% by 2030 and by 69% by 2050. The EU has adopted the EU Hydrogen Economy for the Development Period until 2050 program, the transition to hydrogen energy and other renewable energy sources. However, the PRC (second in the world in terms of coal reserves and GDP) is building up its fuel and energy complex on coal. Japan officially announced the resumption of energy production on coal and the abandonment of nuclear energy. According to the Concept of development of the coal industry of the Republic of Kazakhstan, new construction and expansion of the capacities of existing state district power stations and thermal power plants on coal suggest an increase in consumption of thermal coal from the current 82.83 million to 121.34 million tons per year [3]. A similar concept was adopted by the Government of the Russian Federation [4].

Therefore, it becomes especially important to reduce the share of coal in the energy sector by increasing the heat and completeness of its combustion. The report is devoted to this problem and ecology. Note the chemical composition and the process of burning coal. Coal contains ash and volatiles clogged in the rocks. After the extraction of coal, they quickly evaporate, reducing its ability to oxidize, heat and completeness of combustion. Silicon and aluminum oxides, comprising more than 90% of its mass, are involved in the ash. During combustion, they begin to recover, and their oxygen components compete with atmospheric air supplied from the outside, i.e. part of the

heat is removed and the heat of combustion of the coal is lowered. The combustion volume of a coal particle flies in 2-3 seconds and that part of it that did not have time to burn out constitutes a mechanical underburning of coal. In modern boilers, these losses reach up to 8% on high-reaction coal and up to 17% on low-reaction coal. The bulk of the burn occurs in large particles and the coal is ground into coal dust. Such an operation is accompanied by energy consumption, the loss of especially valuable volatile substances and the oil content of coal. Loss of fat content of coal reaches 30-40%. The production of nanocarbon powder shows that the loss of volatiles is 92.1% [6]. Thus, grinding coal with a grinding coefficient of 1.5 units increases the surface activity of particles and their reactivity, but causes the loss of volatile substances with high heat transfer.

Therefore, the popular coal grinding operation must be carried out with the collection of volatile substances for practical needs. Thus, we have developed:

- ✓ The method of energy-efficient grinding of coal into fine powder (less than 50 microns), the release and collection of volatile substances purified from coal dust;
- ✓ Innovative burner of highly efficient, environmentally friendly burning of low-reactive coal dust, providing heat and completeness of combustion, comparable to the heat and completeness of combustion of natural gas.

Considering the market price of coal fines (ten times cheaper than natural gas) and the low costs of its transportation and storage, we can conclude the possibility of transition of the world economy to a radically high and perfect level of energy security.

Grinding coal to micron size is a chemical reaction of breaking their carbon - carbon bonds due to mechanical energy. This is a known method. Given the electromagnetic nature of CC, the bonds of carbon atoms in a rock, we propose the influence of an electromagnetic field and an energy-efficient way to break them. This method was implemented and put into operation the pilot test "COMPLEX on dispersion (grinding) of hard rocks" that meets the requirements of the Technical conditions TU 70 00 RK 39304006 - 3 AO - 01 - 2001.

An innovative burner [8] was developed, manufactured, tested and patented, for the industrial use of which furnace equipment was designed. The main unit of such a furnace is an electromagnetic combustion amplifier, consuming up to 2 kW · hour of electric energy with unipolar, alternating voltage from 30 to 120 kV with a frequency of 4.5 to 0.45 MHz. By selecting the voltage and frequency, the combustion temperature of low-reaction coal fines can be raised to 3600 °C and higher, the heat of combustion - up to 50 thousand kJ/kg, CO₂ emissions can be reduced several times, CO - emissions completely stopped, atmospheric air consumption 2 times or more and reduced release of nitrogen compounds. Participation in the process of combustion of coal, hydrogen and its hydroxide, atmospheric moisture makes it an environmentally friendly gas. Hydrated water of amorphous silica SiO₂ · nH₂O and alumina Al₂O₃ · nH₂O, which have a high activity of their surface electrons with a local electric field with a strength of at least 10⁹ V/m [6], is also involved in combustion. Having covalent radii (carbon 0.77 · 10⁻¹⁰ m, aluminum 1.18 · 10⁻¹⁰ m and silicon 1.14 · 10⁻¹⁰ m), they create $E_e = e(4\pi\epsilon_0 \cdot 10^{-20})^{-1} = 9 \cdot 10^9 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{20} = 1.442 \cdot 10^{11}$ V/m. With such an electric field strength of a surface electron, a weak influence of an external electric field on it leads to ionization of these atoms and plasma burning takes place and our device implements it.

References

1. The model of the global economy for the period of development 2001-2030 / <https://www.iea.org/>
2. Report of the International Energy Agency for 2015-2018 / <https://www.iea.org/>
3. News feed / <https://ria.ru/analytics/20180929/1529590896.html> `referrer_block = index_only_ria_mobile_1`.

4. On the concept of development of the coal industry of the Republic of Kazakhstan for the period until 2020 / <http://kazakhstan.news-city.info/>
5. Spaulding DB Combustion and mass transfer. - M.: Mechanical Engineering, 1985. – 236 p.
6. A.A. Kalybai, B.B. Teltayev, A.K. Abzhali, Nanoenergetic materials and low carbon energetic on common resource and technological bases, X International Symposium «The Physics and Chemistry of Carbon and Nanoenergetic Materials», September 12-14, 2018, Almaty.
7. Technical complex for the dispersion (grinding) of bulk materials Specifications TU 70 00 RK 39304006 - 3 AO - 01 - 2001. Developed by: Kalybay A.A., 2001; Committee on State Supervision of Emergencies, Technical and Mining Supervision, 2002; Gosstandart of the Republic of Kazakhstan, 2002; Machine-building plant named after Kirova, 2001.
8. European patent EP 2864700 from 08.24.2016. Device for burning fuel. Authors: A.A. Baubek, N.A. Baubek.
9. Y.P. Rassadkin, The water is ordinary and extraordinary. - M.: "Gallery STO", 2008. – 840 p.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

А.Б.Жамболова¹, Е.Тилеуберди^{1,2}, Е.К.Онгарбаев^{1,2}, С.О.Росси³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби,

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан, Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz

³University of Calabria, Italy

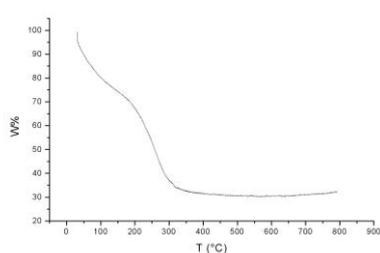
Представлены результаты синтеза и функционализации оксида кремния для дальнейшего использования в качестве модификатора нефтяных битумов. Результаты анализов показали, что полученные образцы имеют размеры 0,36-0,74 мкм.

Нефтяные битумы обладают узким интервалом пластичности и комплексом основных свойств, необходимых для создания высококачественных покрытий, особенно при отрицательных температурах. В связи с этим возникает потребность в улучшении свойств битумов путем введения в них модифицирующих добавок. Механизм действия модификаторов состоит в связывании длинномерных молекул битума с образованием прочной пространственной сетки. В качестве связующих элементов могут быть использованы различные материалы, в том числе и наноматериалы.

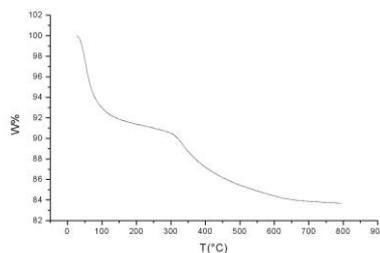
Из-за малого размера и большой площади поверхности наноматериалы могут достичь тот же эффект обычного модификатора только за счет добавления относительно небольшого количества. Существуют различные наноматериалы, которые могут быть использованы для модификации битумов, такие как наноглина, нанокремнезем, нанотитан, наногидратированная известь, наноразмерные пластиковые порошки или полимеризованные порошки, углеродные нановолокна и нанотрубки.

В работе для модифицирования нефтяного битума были синтезированы частицы диоксида кремния и проведена их функционализация.

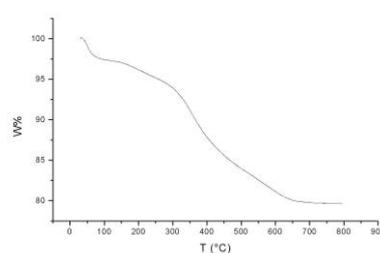
Для приготовления частиц оксида кремния (AZ1) при комнатной температуре перемешивали 0,96 г бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (концентрация 2,7 мМ), 312 мл этанола, 660 мл воды, 12 мл 25%-ный раствор аммиака, 21,6 мл тетраэтилортосиликат (ТЭОС) в течение 2-х часов, фильтровали и промывали два раза водой и этанолом. Сушили в течение 2 суток при 60-80 °С. Проводили обжиг при 650 °С в течение 3-х часов. Термогравиметрическая кривая (рисунок 1а) показала 23 % потери веса, что связано с выделением ЦТАБ в составе частиц.



а



б



в

Рисунок 1 – Термогравиметрические кривые образцов AZ1 (а), AZ2 (б) и AZ3 (в)

Далее для приготовления аминомодифицированного оксида кремния (AZ2) проводилось диспергирование 1,37 г AZ1 в 1 л метаноле при воздействии ультразвуком. Добавили 12 мл 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и перемешивали при комнатной температуре, оставляя на ночь. Проводили центрифугирование и промывали пять раз метанолом. Сушили при 60 °С в течение 20 часов в атмосфере воздуха и затем в вакууме.

ИК-спектр образца AZ2 (рисунок 2а) показал наличие двух небольших пиков при менее 3000 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями связей С-Н в алифатических цепях. Это свидетельствует о прививке аминопропильных групп АПТЭС на поверхность наночастиц. Характерные полосы, расположенные в области 3300-3400 см⁻¹ и 1620-1650 см⁻¹, были отнесены к валентным и деформационным колебаниям групп алифатического амина (N-H) соответственно для аминофункционализированных частиц оксида кремния (ASNP). Однако полосы поглощения при 3450 см⁻¹ и 1635 см⁻¹ также связаны с валентными и деформационными колебаниями силанольных групп, поэтому полосы поглощения амина не могут быть четко различимы.

Из термогравиметрической кривой AZ2 (рисунок 1б) потеря веса составляет 6%, что связано с органическим компонентом, то есть аминопропильными цепями. 6% потери веса означает, что в 100 г частицы содержится 6 г аминопропильных групп (1·10⁻³ моль/г).

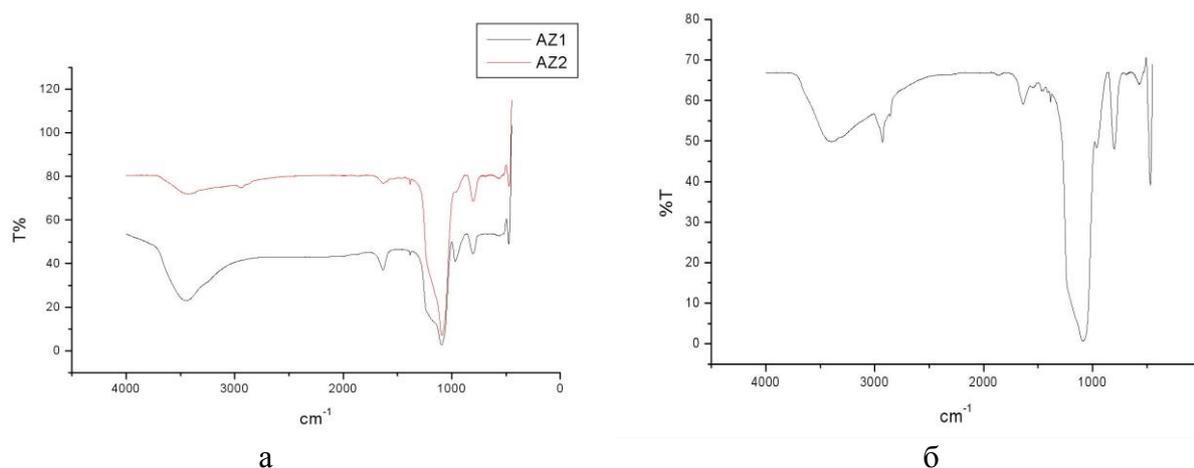
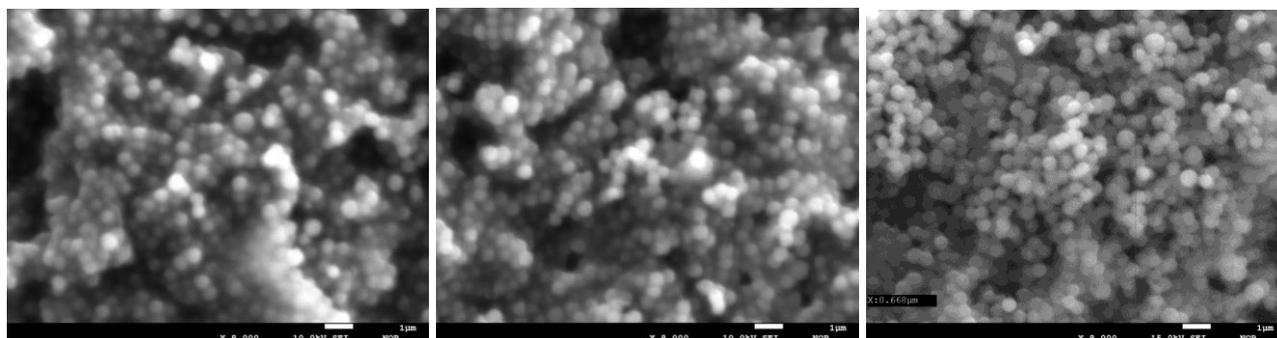


Рисунок 2 – ИК-спектры AZ1, AZ2 (а) и AZ3 (б)

Для получения диоксида кремния, модифицированного имином с С₁₄ алкильной цепью (AZ3) использовали тетрадецилальдегид $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CHO}$, который реагирует с аминогруппами в эквимолярном соотношении для получения имиона с длинной цепью из 14 атомов углерода. Для этого диспергировали 1,7 г AZ2 путем деления его на две колбы, каждая из которых содержит 0,85 г AZ2 в 500 мл этанола. Обработывали ультразвуком от 30 мин до 1 ч. Добавили тетрадециловый альдегид по 0,1 г в каждую из колб. Перемешивали и оставили реакционную смесь с обратным холодильником в течение 1 часа. Остудили и отфильтровывали, промыли шесть раз тетрагидрофураном. Сушили в течение 1 ч под вакуумом, а затем в печи при 65-70 °С в течение 3 суток.

ИК-спектр полученного образца (рисунок 2б) показал те же два пика, связанные с колебаниями С-Н, но с интенсивностью выше, чем раньше. Термогравиметрическая кривая (потеря веса 15,4 %) подтверждает наличие большего количества органического компонента в AZ3 по сравнению с AZ2, разложение начинается при 303 °С.

На рисунке 3 представлены электронно-микроскопические снимки полученных образцов, которые показали, что они имеют следующие размеры частиц: AZ1 - 0,36-0,74 μm , AZ2 - 0,41-0,57 μm , AZ3 - 0,387-0,668 μm .



а

б

в

Рисунок 3 – СЭМ снимки AZ1 после прокалики при 650° (а), AZ2 (б), AZ3 (в)

POWDER MIXTURES FOR EXOTHERMIC REACTIONS AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATIONS

^{1,2}A. Kaliyeva, ^{1,2}Ye. Tileuberdi, ^{1,2}Ye. Ongarbayev, ³L. Galfetti, ^{1,2}Z. Mansurov

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

³Politecnico di Milano, Space Propulsion Lab (SPLab), Milano, Italy

e-mail: asem.kaliyeva@mail.ru

In recent years, the scope of application of flameless heaters has expanded significantly in various industries, due to the lack of the need for a fire, the use of open flame, the absence or impossibility of using electric and gas heating devices and devices. Thermo-packaging has been known for a long time, which contains a mixture of chemicals for the exothermic reaction. The heating element in contact with water generates heat. In this case, the hermetically sealed product is heated due to contact with the heating element. Classical examples are provided by the military to heat ready-to-eat portioned meals (“MRE”). In addition to the military, there are many other consumers, such as emergency rations for shelters, for a field athlete, and for heating non-food items (1-3).

Thermo-bags have also found a wide range of applications in the field of medicine. Due to the intense warming effect, body heating pads based on flameless heaters relieve unpleasant and painful sensations during rheumatism, arthritis, osteochondrosis, bruises and sprains. Increases the effectiveness of therapeutic ointments (dry heat accelerates the healing process) [4,5].

This compositions are used in medicine as a warming compress on any part of the body, near the focus of pain. This is a new solution in the field of warming in the cold season. They are recommended for use by lovers of winter holidays or for those who have been in the cold for a long time. The thermal package will help you quickly and effortlessly warm up for skiers, hunters, fishermen, fans, builders, military, motorists, etc. Warming bags are an environmentally friendly source of heat that retains warmth and comfort in all cold conditions.

The powder mixture for carrying out an exothermic reaction mainly includes a powder of oxidizable metals, such as magnesium, which is activated by adding water, a mixture of calcium carbonate, sodium carbonate, calcium oxide and aluminum powder can also be used. All alloy powders are prepared by pressing particles of a metal catalyst into a magnesium surface using a ball mill and then separating the finished powders into fractions. Most fractions are obtained in micron sizes. Micron composites of flameless heater compositions are characterized by uneven heat release, intense only in the initial stage of redox reactions, which is a significant drawback for the heat exchange process with a heated object.

In work [6], a heating device is presented in which heat is generated by oxidizing an exothermic composition of aluminum, copper sulfate, potassium chlorate, and calcium sulfate activated by adding water. The reaction of the mixture produces gases, which can be flammable or corrosive.

The use of hydration of calcium oxide (CaO) for heat production was also investigated. The disadvantages of this heater are low thermal power and the need for a large heater due to the low density of calcium oxide powder [7].

Taking into account all the shortcomings of the flameless heater compositions previously studied, our work considers the modernization and improvement of the quality of flameless heater compositions using nanosized powders synthesized by mechanical activation.

The mechanical activation of powder materials removes them from an equilibrium state, which determines their unusual properties [8]. As you move away from the equilibrium state, the number of parameters that determine the state of the system grows, as a result of which the variety of structures realized in the material expands, and therefore its properties. Mechanical activation allows you to create active states in a solid, opening up a definite prospect for conducting and accelerating chemical reactions between solids and obtaining materials in a highly nonequilibrium state. The structures formed are highly stable under highly nonequilibrium conditions; therefore, a more thorough study of the evolution of the particle structure during the mechanical activation of multicomponent mixtures is necessary. The composition of the nanocomposite we are developing includes a mixture of anhydrous magnesium chloride (acid salt) and calcium oxide (basic anhydride). The design of the fuel composition will not necessarily contain inert materials to control the rate of heat generation. Inert materials are believed to bind to heat-releasing reagents, for example, covering them or forming micelles or other structures to trap them, in order to slow down water access to the reagents and reduce the reaction rate. Suitable inert materials include surfactants (surfactants), oils, waxes, and natural or synthetic polymers or combinations thereof. The inert material is from 5 to 25 wt.%. For example, the heat-generating compound CaO or MgO can be combined with inert materials to control heat release.

The novelty of this work compared to the state of the art is the use of mechanochemical activation for the synthesis of finely dispersed materials for flameless heaters. The use of technological technique as preliminary preparation of system components involving mechanochemical processing is aimed at increasing the efficiency of creating nanomaterials of a certain functional purpose and improving the quality of the products obtained. Mechanochemical activation allows the activation of powder materials, significantly changing their properties. As shown by numerous studies, the mechanochemical activation of solids is not reduced to simple grinding, but is also accompanied by a noticeable defect formation and chemical reactions between the components of the activated mixtures. The synthesized powder nanocomposite materials are intended as a heat source for thermal packaging.
packaging.

The heat-generating mixtures have several advantages, such as: they are stable for long periods of time, safe to use and can be easily disposed of after use.

The work deals with the activation of metal powder mixtures suitable for the application in FRHs. Four activated powders have been manufactured starting from the reference material using a standard technique and an innovative activation process. The use of powder mixtures of different compositions for creating safe and highly efficient heaters in the field of chemical heat sources is considered. Specific features of the properties of powder mixtures are indicated depending on the structural features of the composites.

References

1. US patent No. 4072514. Magnesium composites and mixtures for hydrogen generation and method for manufacture thereof / Suzuki M., Shizuoka K. Published 7.02.1978.
2. US Patent No. 5117809. Flameless heater product for ready-to-eat meals and process for making the same / Scaringe R.P., Parrish C.F. Published 2.06.1992.
3. US patent No. 5611329. Flameless heater and method of making the same / Lamensdorf M. Published 03/18/1997.

4. US Patent No. US4366804A. Warming device for generating heat by controlled exothermic oxidation of iron powder / Katsutsugu Abe, Wakabayashi, Setagaya-ku, Tokyo, Japan 04/01/1983.

5. US Patent No. US5238915 A. Exothermic effervescent composition for improved fragrance dispersion / Norman Needleman, Ivoryton, Conn. Allen Rau, Cincinnati, Ohio 11.30.1999.

6. US patent No. 3993577. Method for production of heat and hydrogen gas / Black S.A., Jenkins J.F. Published 11/23/1976.

7. RF patent No. 2330868. Powder mixture for exothermic reaction / Petunin DV, Druzhkov AV Publ. 08/10/2008. - Bull. Number 22.

8. Dossi, S., Paravan, C., Maggi, F., Galfetti, L. (2015). Enhancing Micrometric Aluminum Reactivity by Mechanical Activation. In: 51st AIAA / SAE / ASEE Joint Propulsion Conference 2015. p. 6247-6261, Red Hook, NY: Curran Associates, ISBN: 978-1-5108-1319-9, Orlando, FL, USA, 27-29 July 2015, doi: 10.2514 / 6.2015-4221.

LIGNIN BASED ELECTROSPUN FIBERS

**^{1,2}Globisz M., ^{1,2}Turganbay A., ^{1,2}Nazhipkyzy M., ²Zhaksilikova A., ³Mitchell G.,
^{1,2}Mansurov Z.**

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

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

³Centre for Rapid and Sustainable Product Development, Polytechnic of Leiria, Marinha Grande, Portugal

Introduction

In [1] it was developed the first piece of crystalline silicon solar cells with 4,5% conversion efficiency, which opened up a new era in the application of solar energy. The solar energy technology development has gone through three stages, such as, monocrystalline and polycrystalline silicon solar cells; amorphous silicon thin film solar cells; the third generation solar cells referring to new concept solar cells with high conversion efficiency. Whereas many approaches have been made in photovoltaic devices, efforts still need to be made to dramatically enhance the conversion efficiency of photovoltaic cells. One efficient strategy is the introduction of new structured materials like electrospun nanofiber materials.

Nanofibers are promising materials for lithium-ion batteries (LiBs) because of their good electrochemical activity, high mechanical strength, and high specific surface area. In this section, recent advances in the areas of electrospun nanofibrous cathode, anode, and separator materials for LiBs are briefly summarized.

Nanostructured LiCoO₂ fiber electrode prepared by electrospinning exhibited enlarged Li ion and electron conductivity due to the short diffusion distance. As prepared electrode could display good rate capability and high power density. Unfortunately, such nanofibrous electrodes have shown poor cycling stability [1].

Carbon nanofibers have been the popular anode materials for LiBs due to several advantages such as low cost, easy availability, and long cycle life. However, there are also some drawbacks about carbon nanofibers such as relatively low specific capacity and rate capability.

Supercapacitors are considered to be one of the most promising new energy storage devices in different areas, such as transportation, electricity, communications, defense, consumer electronics, and other applications depending on their high power performance, long cycle life, and low maintenance cost. According on various energy storage mechanisms, supercapacitors can be classified: pseudocapacitors and electrical double layer capacitors. Pseudocapacitors store energy based on fast reversible surface redox reactions, whereas electrical double layer capacitors store energy using ion adsorption and desorption at the electrode and electrolyte interface. Recently, novel carbon-based materials with rational design of material composition, size, and morphology have been explored for high-performance electrical double layer capacitors [1].

Electrospinning produces fibers with diameters from nanometers to micrometers when electrostatic forces act on solutions or melts. The general installation of electrospinning consists of three main components: a high voltage power supply, in the form of a metal needle and a grounded collector. In a typical electrospinning process, high voltage is used to dissolve or melt. After this, a droplet forms depending on the voltage. When the electrostatic force overcomes the surface tension of the conical droplet, in the end, a charged polymer jet is released from the tip. The interaction

between the electric field and the surface tension of the liquid draws the jet stream and forces it to whip, leading to the evaporation of the solvent. This leads to the fact that the jet stream continuously lengthens, since the long and thin fiber and its fibers are compacted and ultimately deposited on a grounded collector, which leads to the formation of a homogeneous fiber.

So, electrospun carbon nanofibers from polymer precursors (polybenzimidazole, polyacrylonitrile and polyimide) have triggered ruling consequent. These electrospun carbon nanofibers can be utilized as electrode for electrical double layer capacitors after undergoing the process of stabilization, carbonization and activation, in which the surface area and porosity of the nanofibers can be improved.

In [3] pure lignin based carbon fibers were successfully synthesized by carbonizing a pure lignin precursor at varying temperatures ranging from 800°C to 1700°C. A specific capacity of over 310 mAh*g⁻¹ and a first coulombic efficiency of 89% was obtained showing a high potential of using lignin carbon fibers in sodium ion batteries. The results from the high precision coulometry study indicate that the capacity loss is affected by the carbonization temperature.

Currently, at the laboratory “Synthesis of carbon nanomaterials in flame” synthesized lignin based fibers from pine wood with polyacrylonitrile polymer and dimethylformamide. Obtained electrospun lignin fibers were further investigated with the usage of scanning electron microscope, optical electron microscope and infra-red analysis.

The acquired fibers have sufficiently low diameter (few hundreds nanometers) that should become even smaller after the carbonization, which induces that the parameters used in the process of electrospinning are close to being optimal (or even being best possible). Thus, synthesized fibers will be used as an electrode for an energy storage device.

References

1. D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson. A new silicon p-n junction photo cell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, V. 25, №5, P. 676–677. – 1954.
2. Kevin Peuvot, Omid Hosseinaei, Per Tomani, Dan Zenkert, Göran Lindbergh. Lignin Based Electrospun Carbon Fiber Anode for Sodium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (10) P. A1984-A1990. – 2019.

CHEMICAL SYNTHESIS OF PYROTECHNIC SUBSTANCE USING ADDITIVE TECHNOLOGY

Naurzbayeva G.^{1,2}, Sultakhan Sh.¹, Nazhipkyzy M^{1,2}, Mansurov Z.A.^{1,2}, Mitchell G.R.³

¹Institute of Combustion Problems , Bogenbai Batyr str., 172, 050012, Almaty, the Republic of Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of chemistry and chemical technology, Department of chemical physics and material science, Al-Farabi avenue 71, 050038, Almaty, the Republic of Kazakhstan

³ Centre for Rapid and Sustainable Product Development, Polytechnic of Leiria, Marinha Grande, Portugal

Additive technologies are called the technology of creating products with difficult geometric shapes due to layer-by-layer synthesis or layer-by-layer growing of products using a digital 3D model.

A distinctive feature of traditional technologies is the manufacture of parts by subtracting material from the workpiece; in a 3D printer, parts are built by adding material layer by layer to obtain the finished product. In the traditional processing method, after the completion of processing, there remains waste material (in some cases reaches 70%) which must be disposed of, and in additive technologies the waste remains in a minimal amount or is absent [1].

Advantages of additive technology:

Improved properties of the finished product: Due to the fact that the products are built in layers, they have a unique set of properties.

Saving raw materials: in additive technology they use almost the amount of material required for the manufacture of the product.

Production of products with complex geometric shapes: additive technology allows the manufacture of products, which in the manufacturing process by conventional methods have many difficulties. An example of this is a part inside a part or very complex cooling systems based on mesh structures.

Accelerating data exchange and mobility of production: to model a product, only a computer model of the printed material is required, which is simulated in a computer before printing using special software, for example, Solid works. Printing media can be different, for example, some technologies use a photosensitive resin, which when polarized with a light or laser from a DLP (Digital Light Processing) projector is polarized (SLA-printing).

In Fused Deposition Modeling (FDM) printing, a number of elastomers can be used including acrylonitrile butadiene styrene (ABS). In FDM printing, the process is physical. The necessary polymer thread passing through a hot nozzle becomes liquid or semi-liquid. The molten portion of the material is fed through a nozzle (extruder), and the yet-molten material is used as a piston to extrude through the extruder. The molten material is fed to the place where it is needed. In this case, the nozzle is displaced along the X and Y coordinates. After that, it is printed as one layer of the sample, the platform is lowered or the extruder rises along the Z axis to the distance of one layer and the next layer is printed by the extruder. The platform lowers until the model is complete. This method creates parts of sufficient rigidity, which can be used for different purposes [2].

Energy-intensive materials in modern science takes a different place. Since they are carriers of a large amount of energy. Using 3D modeling, you can print the necessary model, modeled using software. Pyrotechnic substances with a certain geometric shape is very important, because the

geometric shape of the substance directly affects the combustion process, since it determines the distribution of thermal energy in space. At the moment, there are articles on the printing of pyrotechnic substances in which thermoset mixtures are used as consumables, which consist of an oxidizing agent and a combustible substance.

Analyzing the literature data, a mixture consisting of a termite mixture Al:Fe₂O₃, and nitrocellulose as a binder was selected. The energy efficiency of this mixture will be high, since both components are high-energy compounds.

References

1. Гончарова Е.А., Бережной Ю.М., Бессарабов Е.Н. и Гайнутдинов Т.М., Нагопетьян Е.М. Аддитивные технологии - динамично развивающееся производство // Инженерный вестник Дона. – 2016. – Т. 4. – С. 207-216.
2. Dudek P., “FDM 3D Printing Technology in Manufacturing Composite Elements, //Arch. Metall. Mater. – 2013. – V. 58. – P. 105.

NANO/MICROSTRUCTURED POROUS SILICON-GRAPHENE COMPOSITE FOR LI-ION BATTERY ANODE MATERIAL APPLICATION

B.D. Sarsembayeva^{1,2*}, Y.A.Yeleuov^{1,3}, Y.Y.Beisenova¹, R.Y. Beisenov^{1,2}

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

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

³Institute of Combustion Problems, Bogenbay batyr st 172, Almaty 050013, Kazakhstan

E-mail: bibigul_s_77@mail.ru

Abstract. In this work, we address a solution for the high capacity silicon anode's shortcomings using a low-cost and simple fabrication process. 3-D porous structures were obtained by using pore-forming technique. Porous silicon films coated with graphene designed for li-ion battery anode material application.

Introduction

Graphite has been used as the most main active material for anodes in commercially lithium-ion batteries due to its low potential, stability and large reserves [1]. However, its limited theoretical capacity (372 mAhg^{-1}) is not enough to energy density and capability required to meet ever-growing demands and cannot exceed the mileage of internal combustion vehicles (~ 500 miles) [2]. Thus the development of advanced anodes with high Li^+ storage capacity at low working voltage has long been pursued to overcome this limitation and realize high energy and power density. Currently, various active materials with higher theoretical capacities have been proposed to replace graphite, for example, silicon, tin, etc. Owing to its high theoretical gravimetric capacity $\sim 4200 \text{ mAhg}^{-1}$, relatively low redox voltage and abundance and environmental benignity, silicon is considered as a promising electrode material for high-energy Li-ion batteries. Despite the fact that great investigations have been made in recent years, but, totally replacing the commercially graphite by silicon is still impossible to overcome due to low electrode loading and insufficient areal capacity. For instance, Park et.al obtained nanostructured silicon with ca. 1800 mAh g^{-1} capacity, but with 1.0 mg cm^{-2} mass loading [3,4]. Also, Yang et.al developed silicon fibers with areal capacity (0.7 mAhcm^{-2}) which had limited loading level (0.5 mgcm^{-2}) [5].

Researchers, because of these challenges began concentrate their attention on graphite electrode improvement. Cui and Cho et al. designed a silicon-nanolayer-modified graphite through chemical vapor deposition (CVD)[6]. Qian et al. proposed hierarchical graphene-scaffolded silicon/graphite composites with a capacity of 0.6 mAhcm^{-2} [7] and Choi and Lee et al. examined a DNA-polysaccharide-assisted silicon-graphite anode that showed enhanced capacity of 2.4 mAhcm^{-2} [8]. However, these attempts still have disadvantages such as flammable acetylene and silane gas in CVD processing, graphene preparation and insufficient loading level or limited energy density.

Motivated by the above concerns, we have developed efficient and stable graphene coated binder-free nano/microporous porous silicon anodes.

The anode material will be synthesis through a two-step method; firstly, by means of spray coating a mixture of silicon and proppant onto a chemically treated porous nano-nickel before attaching the composite to a nickel foil, and secondly, introducing graphene sheet onto the composite via CVD.

Silicon micron size powder was obtained by ball milling of bulk p-type single-crystal. Milling time from 15 to 40 minutes in tungsten carbide cup shows that after 30 minutes of milling the particle is not actively getting lower size. SEM analysis was performed on JOIL JSM 6419. SEM image on Fig. 1 shows that the main particles size after 30 min milling consists 0.2 – 2 micron.

The next stage of designing of anode material based on silicon was the addition of a pore-forming agent in the prepared mixture to obtain a porous structure of the material. As a pore-forming agent, a material based on ammonium salts was selected. Exposing by low temperatures to pore-forming material it is passes from a solid to a gaseous state without the formation of intermediate phases. It does not react with the starting materials of the charge. 20% of the optimal amount of pore-forming agent was experimentally selected, since its increase leads to the formation of bulk pores, which in turn leads to a decrease in film strength and low adhesion on the Ni surface. A smaller amount of pore-forming agent leads to a decrease in specific surface area.

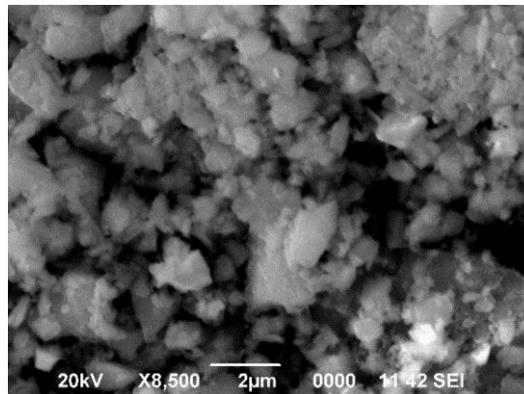


Fig. 1. SEM image of silicon powder after 30-minute milling

Synthesis of graphene was carry out in the custom-made tubular CVD furnace. Precursor gases are $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar}=0.15:1:2$ with total gas flow rate of 315 sccm and pressure at 1 atm, with H_2 introduced one hour before the CH_4 and Ar. Carbon dissolution time is 20 minutes at 1000 °C temperature.

Fig. 2 depicts porous silicon coated with graphene micrograph of the sample after CVD process. Aggregated particles around 50 to 500 nm in diameter are observable in the figure.

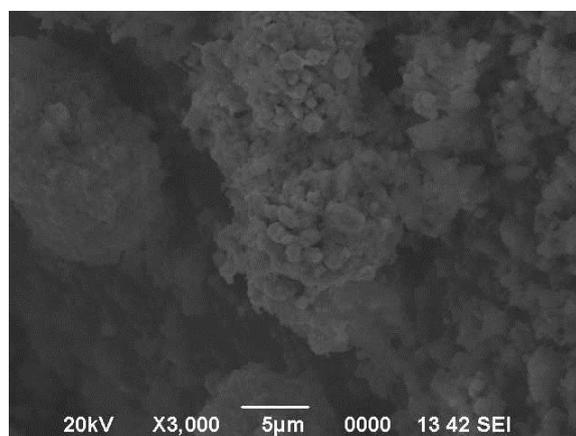


Fig. 2. SEM image of graphene coated porous silicon

Fig. 3 presents the XRD patterns of the porous silicon-graphene composite on the surface of porous nickel respectively. For the Si/graphene on porous Ni samples, distinct Si diffraction peaks can be observed, which are indexed as (111), (220), (311), (100) and (331). Highly intensive Ni peaks indexed as (111), (100) as a background of substrate material respectively. Carbon peaks is not observed at any crystalline form. Presence of carbon in the structure shows the peak at $2\theta = 36.7^\circ$ which is a peak for silicon carbide. High temperature during CVD synthesis of graphene on the surface of porous silicon leads to the formation of a surface layer of silicon carbide where the graphene layer is further synthesized.

Raman spectra of porous silicon-graphene composite sample are shown in Fig. 4, the absorption bands of silicon at 350, 520 and 950 cm^{-1} are observed in the Raman spectrum of all the samples. The typical bands of carbon at peak G and 2D peak also occur in the Raman spectrum of the sample. The ratios of I_{2D}/I_G of the four samples are around 0.8, confirming that the number of graphene layer less than 4.

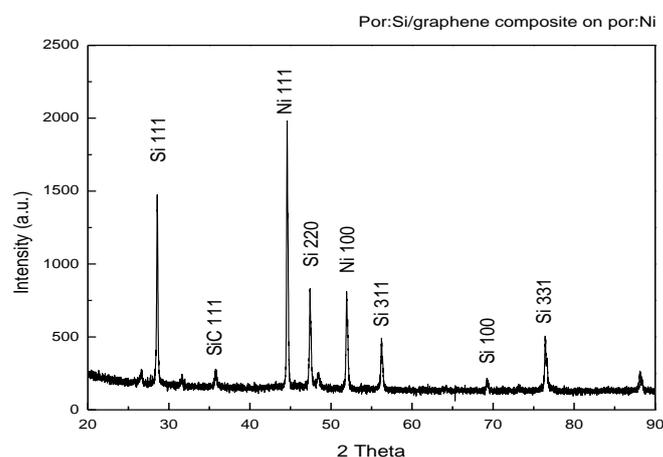


Fig. 3. XRD pattern of porous silicon-graphene composite on the surface of porous nickel

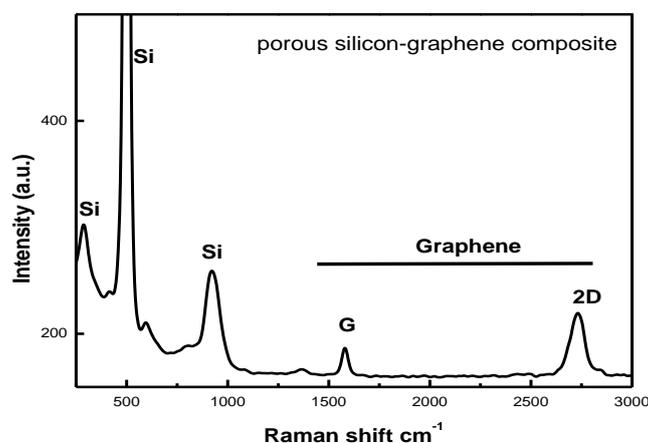


Fig. 4. Raman spectra of porous silicon-graphene composite

In present work, we address a solution for the high capacity silicon anode's shortcomings using a low-cost and simple fabrication process. 3-D porous structures with high active surface

were obtained by using pore-forming technique. To pass the problems of silicon conductivity porous structure was coated with CVD graphene. Porous silicon films coated with graphene designed for Li-ion battery anode material application.

References

1. Sun, Y.-K.; Myung, S.-T.; Park, B.-C.; Prakash, J.; Belharouak, I.; Amine, K. High-Energy Cathode Material for Long-Life and Safe Lithium Batteries. *Nat. Mater.* 2009, 8, 320–324.
2. Scrosati, B.; Hassoun, J.; Sun, Y.-K. Lithium-Ion Batteries. A Look into the Future. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3287–3295.
3. An, Y. L.; Fei, H. F.; Zeng, G. F.; Ci, L. J.; Xiong, S. L.; Feng, J. K.; Qian, Y. T. Green, Scalable, and Controllable Fabrication of Nanoporous Silicon from Commercial Alloy Precursors for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* 2018, 12, 4993–5002.
4. Son, Y.; Sim, S.; Ma, H.; Choi, M.; Son, Y.; Park, N.; Cho, J.; Park, M. Exploring Critical Factors Affecting Strain Distribution in 1D Silicon-Based Nanostructures for Lithium-Ion Battery Anodes. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1705430.
5. He, T.; Feng, J. R.; Zhang, Y.; Zu, L. H.; Wang, G. C.; Yu, Y.; Yang, J. H. Stress-Relieved Nanowires by Silicon Substitution for High-Capacity and Stable Lithium Storage. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1702805.
6. Ko, M.; Chae, S.; Ma, J.; Kim, N.; Lee, H. W.; Cui, Y.; Cho, J. Scalable Synthesis of Silicon-Nanolayer-Embedded Graphite for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nat. Energy* 2016, 1, 16113.
7. Zhu, S. S.; Zhou, J. B.; Guan, Y.; Cai, W. L.; Zhao, Y. Y.; Zhu, Y. C.; Zhu, L. Q.; Zhu, Y. C.; Qian, Y. T. Hierarchical Graphene-Scaffolded Silicon/Graphite Composites as High Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Small* 2018, 14, 1802457.
8. Kim, S.; Jeong, Y. K.; Wang, Y.; Lee, H.; Choi, J. W. A "Sticky" Mucin-Inspired DNA-Polysaccharide Binder for Silicon and Silicon-Graphite Blended Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2018, 30, 1707594.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ВНУТРЕННЕЕ НАПРЯЖЕНИЕ ОГНЕУПОРОВ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

А.Х. Акишев¹, С.М. Фоменко¹, С. Толендиулы^{1,2}

¹Институт Проблем Горения, г Алматы, Казахстан

²Satbayev University, г Алматы, Казахстан

email: sanat_tolendiuly@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению на макро-микроуровне термонапряжений в структуре фракционного состава периклазовых огнеупоров при высоких и низких тепловых потоках и их влияние на термостойкость.

Интенсивность и продолжительность теплового воздействия на поверхность огнеупора определяет термонапряженное состояние материала, которое формируется неравномерным распределением теплового потока в структуре изделия, а также теплопроводностью, изменением температурных параметров и термонапряжений в зависимости от фракционного состава и вещественного содержания материала [1, 2]. В работе [3] было показано, что при различных скоростях нагрева (от 3 до 12 °С/мин) происходило разрушение внутренней рабочей поверхности огнеупорных изделий. Скорость теплового потока влияет на напряженное состояние материала и это значительно сказывается при пороговых его показателях с концентрацией внутренних сил на поверхности изделия [4]. Установлено [5], что равномерное распространение скорости теплового потока позволяет увеличить термическую стабильность напряженного состояния огнеупорных материалов. В работе [6] показан характер распределения температурных полей на рабочей поверхности и гипотетических слоях огнеупора от скорости нагрева материала (5-25 °С/мин). Установлен турбулентный характер течения температурного процесса концентрации напряжений по периметру материала и их снижении на ее рабочей поверхности.

Для изучения скорости распространения тепловых потоков во внутренних слоях материала различного фракционного состава в огнеупорном периклазовом блоке размером 115x65 мм, толщиной 20 мм, вырезанного из торцевой части кирпича были просверлены цилиндрические отверстия в виде ячеек диаметром 3 мм. Ячейки заполняли периклазовым порошком различного фракционного состава 1-0,5 мм (1), менее 0,063 мм (2) и 2-1 мм (3). Для измерения температурных параметров устанавливали термопары в исследуемых точках. При проведении экспериментов установленный блок нагревали вместе с печью или предварительно разогревали печь до заданной температуры 500, 700, 900 и 1050 °С, а затем вставляли в нее подготовленный блок, теплоизолируя систему от потери тепла в окружающую среду. Выдерживали исследуемый блок в течение заданного времени, регистрируя распределение температуры во внутренних слоях материала ячеек.

В результате исследования было установлено, что с повышением температуры изделия (500, 700, 900 и 1050 °С) удельный тепловой поток снижается (на примере зерен 2-1 мм) при 20-ти минутной экспозиции с $35,5 \cdot 10^4$ (500 °С) до $18,7 \cdot 10^4$ Вт/м² (1050 °С), а при 60-ти минутной – соответственно с $30,2 \cdot 10^4$ до $1,7 \cdot 10^4$ Вт/м². Однако, напротив, температурные напряжения повышаются – с 337 (500 °С) до 416 МПа (1050 °С) и с течением времени процесса увеличиваются практически в два раза с 240 до 405 МПа.

Исследуя температурные напряжения фракционных составов, было установлено: для крупных зерен 2-1 мм – 380,5 МПа; для мелких зерен менее 0,063 мм – 345,5 МПа; - для средних зерен 1-0,5 мм – 286,5 МПа. Из этого следует, что наиболее низкие напряжения испытывает материал с зернами размером 1 – 0,5 мм.

При медленном нагреве испытуемых изделий температурные напряжения (на глубине 5 мм) увеличиваются, доходя своего пика через 110 минут течения процесса, затем они медленно снижаются до исходных значений. Внутренний слой (20 мм от торца) достигает пика напряжения через 80 минут течения процесса (175, 140, 100 МПа) и практически остается неизменным до окончания эксперимента (кривые 10-12). Такая же тенденция наблюдается и на рисунке 4а, при котором пик температурного напряжения (σ) составляет для зерен размером 2 -1 мм – 450 МПа; менее 0,06 – 425 МПа и 1 – 0,5 мм – 405 МПа.

Для установления поведения тепловых потоков в огнеупоре проведены опыты по скорости распределения энергии тепла в структуре гипотетических слоев материала. Расчеты показали, что скорость теплового потока снижается с увеличением времени выдержки и температуры в следующей последовательности: при 500 °С на 78,7 %; при 700 °С на 73,9 %; при 900 °С на 65,6 %; при 1050 °С на 69,3 %. Причем, следует отметить, что при температурах 900 и 1050 °С величина скорости теплового потока (70-80 Вт/мин) значительно ниже, чем при 500 и 700 °С (115-122 Вт/мин), которая связана со снижением теплопроводности периклаза с повышением температуры. Установлено, что наибольшая скорость теплового потока характерна для зерен 2-1 мм, средняя – менее 0,063 мм и наименьшая – 1-0,5 мм.

Важной характеристикой периклазовых огнеупоров является их термостойкость, т.е. противостояние материала резким перепадам температур. Одной из величин является скорость нагрева материала или скорость распространения тепловых потоков в структуре изделия. Установлено, что с увеличением скорости воздействия тепла температурные напряжения увеличиваются. Так, согласно расчетам и кривым, видно, что при глубине в 5 мм исследуемого слоя и скорости нагрева в 4 °С/мин напряжение составляет 287 МПа. В то же время с увеличением скорости нагрева до 42,5 °С/мин температурное напряжение не пропорционально увеличивается и составляет 416 МПа (в 1,5 раза). Причем, следует отметить, что в глубинном гипотетическом слое в 20 мм с уменьшением скорости нагрева напряжение в огнеупоре значительно снижается (в 6,6 раза), а при быстром нагреве напряжение концентрируется в этом слое и постепенно уменьшается (в 1,75 раза).

Заключение. Проведенные исследования показывают, что на термостойкость огнеупоров большое влияние оказывает как многократный нагрев, так и многократное охлаждение изделий, что является причиной трещинообразования и разрушения изделий. Разрушение огнеупоров ускоряется при повышении температуры испытания изделия и скорости теплового потока, при которой нагревается и охлаждается материал. Установлено, что формирование термостойкой структуры огнеупоров определяется фракционным составом и распределением крупных, средних и мелких зерен.

Настоящая работа выполнена при поддержке Комитета Науки МОН РК в рамках грантового финансирования научных исследований (проекта ИРН АР05134808).

Список использованной литературы

1. Акишев А.Х., Фоменко С.М. Исследование термостойкости огнеупорных изделий-конструкций в термонапряженных условиях // Международная научно-практическая конференция «Современные инновационные системы машиностроения и транспорта. Интеграция науки, образования и бизнеса». – Алматы, 2018.- С.45-47.

2. Якушев В.К. Процессы разрушения футеровок тепловых агрегатов. Алматы: Наука КазССР, 1997.- 350 с.
3. Новожилов В.В. О пластическом разрыхлении. // Прикладная математика и механика. – 1965. – т.29. – вып.4. – С.681-690.
4. Григорьев С.Н., Кузин В.В. и др. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия. // Вестник машиностроения. – 2013. – с.68-71
5. Jzadpanah M.R. (Iran). Prediction of the Thermal Shock Resistance of Basic Refractory Materials Using fracture Resistance Parameters // Material Science an Indian Journal. – December. – 2009. - V.5. – P.405-409.
6. Акишев А.Х., Фоменко С.М., Толендиулы С. Исследование внутрискруктурных напряжений при воздействии неравномерных тепловых нагрузок // Новые огнеупоры. –№5, 2019, с.10. (Web of Science)

ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ

Сағынғазин Ш.А., Аққазин Е.А.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

В связи с увеличением автомобильного парка в Республике Казахстан актуальным вопросом является расширение автодорожного строительства. Увеличение объема использования битумов требует увеличения объемов его производства. Для обеспечения потребности в битуме будут разработаны эффективные подходы для осуществления процесса получения битума из различных нефтей и парафиновых нефтяных отходов. Исследования, проведенные в процессе окисления нефтяного сырья, позволяют выявить битумы и предложить наиболее эффективные способы получения из них битумов с улучшенными свойствами.

Цель работы – разработка эффективных подходов для осуществления процесса получения битума из различных нефтей и парафиновых нефтяных отходов и изучение эффективности включения резиновой крошки в качестве преобразователя в процесс окисления нефтяного сырья.

В отношении воздуха при температуре 240 °С российский гудрон окисляется 2,5-3,0 часа с добавлением резиновой крошки. Расход воздуха 6-8 л/мин.

Технические показатели на продукцию, полученную при окислении гудрона Россия (Саратов) 10 мас. % и резиновой крошки 7 мас. % 2,5-3,0 ч, соответствовали стандартным характеристикам марок БН 50/50 и БН 70/30 строительных битумов.

В процессе при низких температурах до 240 °С не наблюдалось большого количества газообразных сернистых соединений. Это свидетельствует о том, что резиновые крошки можно использовать в качестве преобразователя углеводородного сырья для получения нефтяных битумов.

Полученные результаты показывают, что при добавке резиновой крошки можно уменьшить продолжительность процесса получения битума и смягчить режимы ведения процесса. По данным литературы, процесс окисления тяжелых нефтяных отходов и получения битума осуществляется длительное время (8-12 часов) и при температуре 250-270 °С. В этой работе время прохождения процесса окисления нефтяного сырья сокращается в несколько раз в результате добавления резиновой крошки и конструктивных особенностей установки. Процесс окисления мазута проходит при температуре ниже 2,5-3 часа и позволяет получать различные марки строительного битума в зависимости от природы исходного сырья.

НОВЫЕ ВЫСОКОДЕМПФИРУЮЩИЙ ЖЕЛЕЗАУГЛЕРОДИСТЫЙ СПЛАВ

Беркинбаева А.С., Абилкасова С.О.

Алматинский Технологический Университет
e-mail: aknur.b78@mail.ru

В работе исследовано звукоизлучение железоуглеродистых сплавов. Сплавы подвергались термообработке: нормализация, цементация, с последующей закалкой и низким отпускком. Минимальным звукоизлучением обладает сплав 3 (111 дБА).

Целью работы является разработка демпфирующих железоуглеродистых сплавов. Конструкционные легированные стали применяют в строительстве, машиностроении, приборостроении и т.д. По сравнению с углеродистыми легированные стали обладают благоприятным сочетанием прочности, пластичности и вязкости, а также высокой хладостойкостью [1].

При работе машин и механизмов, работающих в режиме трения и соударений (детали двигателей тепловозов; механизмы тепловоза, работающие в режиме циклических нагрузок и др.) генерируется шум повышенного уровня.

Эти детали и механизмы изготавливают из стандартных сталей, что содержание легирующего элемента составляет X – хром, Г- марганецом и Ф- ванадий - 20X, 18XГ, 15XФ.

Для исследования акустических и демпфирующих свойств этих сталей использовали методику моделирования ударных процессов посредством шара (ударник) и пластины (образец, из сталей 15X, 20X, 18XГ, 15XФ и вновь разработанных сплавов) [2].

В качестве объекта исследования были выбраны стали с содержанием углерода от 0,12% до 0,27% т.е. диапазон доэвтектоидных сталей (таблица 1). Таким образом, была поставлена задача дать оценку демпфирующих свойств группе низколегированных сталей, используемых в условиях износа и трения.

Опытные сплавы выплавляли в тигельной индукционной печи емкостью 12 кг с основной футеровкой. Исходным материалом служило армко-железо. Легирование производили 97,6 %- ным металлическим марганцем, 77,5 % FeSi-ным 1, 80%-ным металлическим церием. Углеродосодержащей добавкой служил синтетический чугун с содержанием углерода 3,9%. Стали отливали в металлическую изложницу размерами 210x115x115 мм.

Исследование характеристик звукоизлучения проводили на установке для измерения характеристик звукоизлучения соударяющихся шара и пластины [4]. Акустические свойства сплавов оценивались по уровню звукового давления и скорости затухания звука. Уровни звукового давления были исследованы в октавных полосах частот в диапазоне от 0,5 до 16 кГц, уровень звука - по шкале "А".

В таблице 2 представлены средние значения уровней звука и уровней звукового давления в октавных полосах среднегеометрических частот исследованных сталей после нормализации, цементации, закалки и отпуска.

Таблица 1 – Химический состав и механические свойства исследованных сталей [3]

Марка стали	Химический состав, вес %							Механические свойства, %			
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Другие элементы	КСУ, Дж/см ²	ψ	δ ₅	Σ _B	σ _T
								%		МПа	
20X	≤0,12-0,24	≤0,07	≤0,25-0,50	≤0,25	≤0,3	Cu≤0,30; S≤0,040; P≤0,035	90	55	25	420	250
18XГ	≤0,05-0,11	≤0,05-0,17	≤0,35-0,65	≤0,10	≤0,25	S≤0,04; P≤0,035; Cu≤0,25; N≤0,25 As≤0,08;	90	60	35	330	200
15XФ	0,27-0,30	0,17-0,37	0,5-0,8	≤0,25	≤0,25	Cu≤0,25; S≤0,035; P≤0,25	90	50	23	460	280

Таблица 2 – Средние значения уровней звука и уровней звукового давления опытных сплавов после нормализации (норм) и цементации с последующей закалкой и низким отпуском (ЦЗО)

№ сплава	Вид термообработки	УЗД, дБ в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц							Уровень звука, дБ	Дисперсия S ²
		250	500	1000	2000	4000	8000	16000		
		3	4	5	6	7	8	9		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20X	Норм	53	57	57	59	68	109	110	112	0,843
20X	ЦЗО	56	57	57	62	69	105	107	105	1,270
18XГ	Норм	50	53	56	60	74	111	112	112	1,491
18XГ	ЦЗО	57	53	58	59	72	106	105	107	2,066
15XФ	Норм	53	57	56	61	78	112	116	117	1,082
15XФ	ЦЗО	57	55	62	64	78	108	110	108	1,232
5ЛД	Норм	54	55	56	59	74	108	108	112	1,067
5ЛД	ЦЗО	54	52	59	62	77	108	110	108	1,287
6ЛД	Норм	52	56	57	60	72	109	106	111	1,324
6ЛД	ЦЗО	57	51	58	59	72	104	108	105	1,290
7ЛД	Норм	50	54	55	57	68	108	105	108	1,363
7ЛД	ЦЗО	50	56	54	57	65	104	110	106	2,054
8ЛД	Норм	51	53	54	55	71	98	100	101	2,033
8ЛД	ЦЗО	56	57	58	55	67	95	99	97	1,921

Как видно из таблицы 2, пик УЗД (Уровни звукового давления) находится на частотах 8000 и 16000 Гц (112-116 дБ). Минимум УЗД – на частоте 250 Гц (50-54 дБ).

Уровни звука исследованных сплавов изменяются в диапазоне 110-116 дБА. Наиболее «звонкие» сплавы при соударениях – это 15ХФ (116 дБА), 18ХГ (114 дБА), 20Х (113 дБА). Демпфирующий сплав 8ЛД выделяется из всех сплавов низким значением уровня звука (100 дБА) и сравнительно невысокими значениями уровней звукового давления [5].

Причиной высоких демпфирующих свойств сплава 8ЛД (0,19% С; 0,38% Si; 0,75% Mn; 0,04% В; 0,01% V остальное - железо) после нормализации является структурное демпфирование за счет образования крупного зерна металла [6].

Вышеперечисленные сплавы после цементации и последующих закалки и низкого отпуска проявляют повышенные демпфирующие свойства по сравнению с нормализацией. Как видно из таблицы 2, максимумы уровней звукового давления в октавных полосах среднегеометрических частот находятся также на частотах 8000 и 16000 Гц (95-110 дБ). Минимумы – на частоте 250-500 Гц (50-58 дБ).

Сплав 8ЛД характеризуется минимальными значениями уровней звука (97 дБА) и уровней звукового давления в октавных полосах частот.

Заключение

1. Разработан новый демпфирующий сплав обладающий оптимальными физикомеханическими и демпфирующими свойствами 8 ЛД (0,19%С; 0,38% Si; 0,75% Mn; 0,04% В; 0,01% V остальное Fe) этот сплав при соударении генерирует шума на 4-8 дБА ниже, чем аналогичные сплавы.

2. Термическая обработка исследованных сплавов может ухудшить демпфирующие свойства (нормализации) и улучшить (цементация, закалка, отпуск).

Список использованной литературы

1. Т.Ю. Малеткина. Общая классификация и обозначение металлов и сплавов: методические указания для самостоятельной работы / Сост.– Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2015. – 40 с.
2. Григорьев С.Н., Метель А.С., Федоров С.В. Модификация структуры и свойств быстрорежущей стали путем комбинированной вакуумно-плазменной обработки // *Металловедение, и термическая обработка металлов.* – 2012. №1. – 9-14.с.
3. Tabakov V.P., VereschaKa A.S. Development of technological means for formation of multilayer composite coatings, K providing increased wear resistance of carbide tools, for different machining condition // *Key Engineering Materials.* – Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. – Vol. 581. – P. 55 — 61.
4. Беркинбаева А.С., Утепов Е.Б., Нургалиев А.К., Ибраева Г.М. «Разработка сплавов на основе железа с повышенной демпфирующей способностью и высокими механическими свойствами» *Научно-технический производственный журнал «Металлург» г. Москва, №3.2015.С.52-56. ISSN 0026-0827.* журнал представлен в информационных системах:
5. Martin P.J., Bendavid A. Review of the filtered arc process and materials deposition // *In: Thin Solid Film.* – 2001. – №394. – P. 1-15.
6. Утепов Е.Б., Беркинбаева А.С., Утепов Е.Н., Абуова Р.Ж., Нургалиев А.К. Разработка сплавов на основе железа с повышенной демпфирующей способностью и высокими механическими свойствами // *Журнал «Металлург».* – М., 2015. – №3. – 52-56.с.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА– УПРАВЛЯЕМЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ

Н.Н.Мофа¹, А.О.Жапекова^{1,2}, А.Е.Баккара^{1,2}, Б.С.Садыков^{1,2}

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

²КазНУ имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

anarazhapekova83@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе рассматривалось получение коллоидных систем с эфира целлюлозой в качестве гелеобразователя и порошка диоксида кремния - наполнителя. Показано как под воздействием ультразвуковой обработки (УЗО) происходит изменение структуры взвешенных частиц и свойств гелевой системы. УЗО обеспечивает стабилизацию состояния и регулирование свойств коллоидных композиций.

При воздействии ультразвука на водные растворы в них возникает переменное звуковое давление, амплитуда которого достигает порядка нескольких атмосфер. Под действием такого давления жидкость попеременно испытывает сжатие и растяжение. При распространении ультразвуковой волны в жидкости: растягивающие усилия в области разрежения волны приводят к образованию в жидкости разрывов, т. е. мельчайших пузырьков, заполненных газом и паром, которые лопаются, создавая эффект микровзрывов, сопровождаемых локальным повышением температуры до 1 000 °С и давлением до сотен атмосфер [1, 2]. Таким образом в жидкости ультразвуковые волны генерируют кавитационные пузырьки. Размер этих пузырьков возрастает, и при повышении давления они взрываются с высвобождением большого количества энергии. Под воздействием кавитационного эффекта происходит как изменение состояния жидкой среды, так и разрушение твердых частиц, находящихся в жидкости. В связи с этим ультразвуковую обработку широко используют при создании коллоидных систем на гелевой основе с различными порошковыми наполнителями, в частности в фармацевтической и косметической отрасли. При этом важно подобрать как состав коллоидной смеси, так и условия ультразвукового воздействия [3].

В настоящей работе коллоидная основа была получена с использованием эфира целлюлозы марки Walocel xtr 60-30, которая характеризуется высокой скоростью растворения и высокой стойкостью к изменению рН среды и сохраняет вязкость в кислой среде. В качестве ультрадисперсного наполнителя использовался синтетический аморфный диоксида кремния чистотой 99,9 %. Диоксид кремния предварительно подвергался измельчению в шаровой лабораторной мельнице (активатор) МЛ-1р: производитель ЗАО «ПАРИТЕТ», скорость вращения барабана - 100 оборот. /мин, мощность – до 0,55 кВт. Гелевые системы и их смеси с диоксидом кремния обрабатывались в ультразвуковом многофункциональном аппарате модели УЗТА – 0,05/27-0 с частотой возбуждаемых колебаний 27 кГц и мощностью 100 ватт. Были приготовлены системы как на водной, так и водно-спиртовой основе. Присутствие этилового спирта и глицерина в водном растворе способствует ускорению процесса измельчения и получению более высокодисперсного порошка диоксида кремния.

В процессе МХО в присутствии водного раствора этилового спирта происходит измельчение частиц так, что в итоге порошок состоит из сфероидальных агломерированных частиц размером около 100–200 нм в диаметре (рисунок 1 а). При последующей ультразвуковой обработке диоксида кремния в водно-спиртовой среде, прежде всего, происходит эрозия поверхности частиц, откалывание и разрушение частиц до более мелких размеров (рисунок 1 б). В результате УЗО частицы имеют рыхлую поверхность, что должно повышать адсорбционную способность частиц диоксида кремния, а это имеет важное значение при использовании его в качестве наполнителя в гелевых системах особенно фармацевтического и косметического назначения.

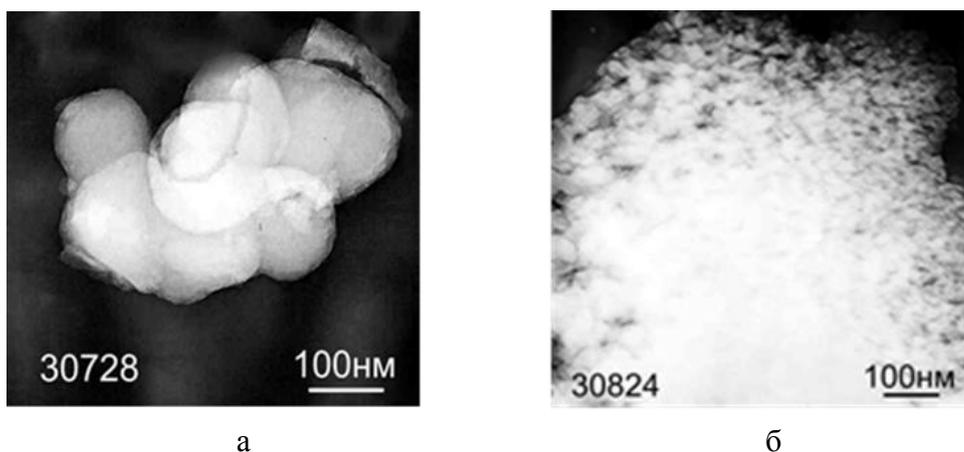


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида кремния после МХО в шаровой мельнице (а) и после УЗ обработки (б) в водном растворе этилового спирта

Затем были приготовлены гелевые системы с эфира целлюлозой. Рассматривались системы при разном соотношении вода - целлюлоза – глицерин. Содержание эфира целлюлозы изменялось от 0,5 до 5 %. Содержание глицерина в гелевой основе изменялось от 16 до 49,9%. Вариацией составляющих компонент можно получить систему средней вязкости и с высокой электропроводностью, т.е. с необходимыми реологическими свойствами и высокой активностью. Гелевые системы с эфира целлюлозой подвергались ультразвуковой обработке, чтобы направленно регулировать состояние и качественное изменение получаемого материала. Наиболее эффективно это проявляется в изменении вязкости гелевой системы, что наглядно представлено в графической зависимости вязкости от содержания эфира целлюлозы в водно-глицериновых растворах при содержании 50% воды. и последующего воздействия УЗО (рисунок 2).

В полученную гелевую систему вводился диоксид кремния после УЗО в водно-спиртовом растворе. Затем полученная смесь также подвергалась УЗО, в результате которой повышается вязкость системы. В таблице 1 приведены результаты измерения показателей свойств гелевых систем, полученных с использованием 2 % Walocel xtr 60-30 и 10 % диоксида кремния после УЗО. Показано, что повышение вязкости и стабилизация состояния системы продолжается в течение 14 суток, что является следствием перехода диоксида кремния в коллоидное состояние.

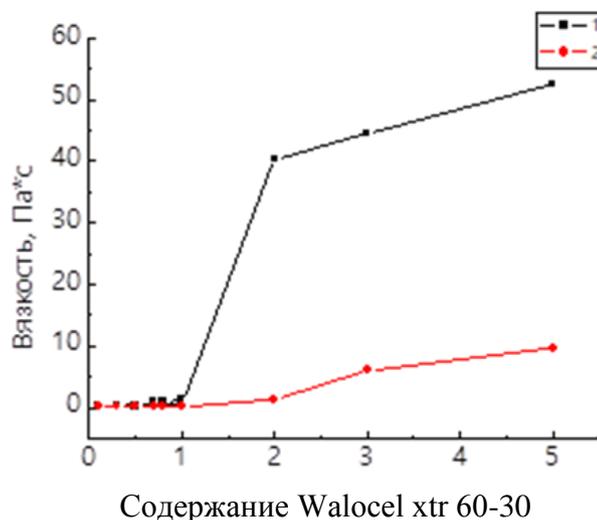


Рисунок 2 – Изменение вязкости гелевой системы от содержания эфира целлюлозы марки Walocel xtr 60-30 в водно-глицериновых растворах до (1) и после УЗ обработки (2)

Таблица 1 – Значения показателей свойств после УЗО коллоидных систем на эфира целлюлозно -глицериновой основе с 2 % Walocel xtr 60-30 и 10 % наполнителя из диоксида кремния в зависимости от времени стабилизации

Время, сутки	Показатели свойств		
	pH	Вязкость, Па·с	Электропроводность, μS
	6,8	0,8	213
1	6,1	4,1	365
7	6,0	10,5	377
14	6,0	11,42	382
30	6,0	11,5	386

Таким образом показано, что ультразвуковой обработкой смеси коллоидной основы и наполнителя из диоксида кремния можно целенаправленно воздействовать на структуру системы и регулировать свойства получаемых композиций. Повышение вязкости и кислотности коллоидных композиций, содержащих диоксид кремния, является следствием перехода диоксида кремния в гелевой матрице под воздействием ультразвука в коллоидное состояние и формирования двухфазной гелевой системы на основе эфира-целлюлозы и кремнезема. Обработка ультразвуком обеспечивает диспергацию и перевод кремнеземной фракции в гелевое состояние, в результате происходит формирование комбинированной коллоидной гомогенной система, что проявляется в повышении вязкости и стабилизации значений электропроводности.

Литература

1. Абрамов О.В., Харбенко И.Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. - М.: Машиностроение, 1984. - 346 с
2. Yang X.G. Demulsification of Crude Oil Emulsion via Ultrasonic Chemical Method // Petroleum Science and Technology, 2009, V.27. P.2010-2020.
3. Пат. 2455086 Российская Федерация, МПК В 0 8 В 3/1 2, А 6 1 L 2/0 2 5, А 2 3 L 3/3 0, В 0 1 F 3/1 0. Способ ультразвуковой кавитационной обработки жидких сред и расположенных в среде объектов/Геталов А.А. заявитель и патентообладатель Геталов А.А. – № 2011117049/05; заявл. 03.05.2011; 10.07.2012 Бюл. №19 – 10 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЯЗУЮЩИХ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

С.С. Мадиев¹, Р.Г. Абдулкаримова¹, В.Е. Зарко², С. Болосхан¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Новосибирск
saga675@gmail.com

В статье представлены результаты исследования влияния связующих на физико-химические характеристики твердых газогенераторов. Исследования проводились на основе термодинамических расчетов российской программы TERRA. Программа TERRA предназначена для моделирования предельно равновесных состояний сложных систем. В расчетах в качестве связующих использовали идитол и нитроцеллюлозный лак в разных соотношениях и при разных давлениях.

Связующее - непрерывные фазы, обеспечивающие связность дискретных элементов или частиц наполнителя и сплоченность материала как целого. Связующее в пиротехнике и в газогенераторах используется для различных целей. Для твердых газогенераторов связующее является обязательным компонентом. Варьируя соотношения и виды связующих материалов можно получить разные результаты по температуре, скорости горения, работоспособности, выделенных объёмов газа продуктов горения и т.д. Наиболее применяемые в газогенераторах и пиротехнике являются такие связующие как: идитол, шеллак, нитроцеллюлоза, НТРВ.

Используемый метод расчета не позволяет находить «траекторию» перехода к равновесному состоянию. Поэтому в качестве исходных данных, определяющих химический состав системы, достаточно задавать только массовое содержание химических элементов. Для расчетов нужно задать в программу TERRA химическую формулу, энтальпию образования используемых компонентов. Также в программе задается необходимое давление. Были проведены термодинамические расчеты с использованием двух связующих на основе состава $\text{KNO}_3 + \text{Al} + \text{C}$. В качестве связующих были использованы идитол и лак НЦ (нитроцеллюлозный лак).

При проведении экспериментов был использован лак НЦ-218. Связующим веществом во всех нитролаках является коллоксилин ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_2$). В лаке НЦ доля коллоксилина составляет 15-17%. Далее приведены результаты термодинамических расчетов:

Таблица 1. Термодинамический расчет состава $\text{KNO}_3 + \text{Al} + \text{C} + 5\%$ идитол

p, МПа	T, К	R, Дж/(кг.К)	Z, %	RT
0,1	2252	277,9	32	625830
1	2342	282	35	660444
10	2623	269	39	705587

Таблица 2. Термодинамический расчет состава $KNO_3+Al+C+5\%$ Лак НЦ

p, МПа	T, К	R, Дж/(кг.К)	Z, %	RT
0,1	2328	263	30	612264
1	2548	266,8	33	679806
10	2747	269,8	40	741140

Таблица 3. Термодинамический расчет состава $KNO_3+Al+C+10\%$ идитол

p, МПа	T, К	R, Дж/(кг.К)	Z, %	RT
0,1	2164	300	32	649200
1	2318	300	33,5	695400
10	2596	285,8	38	741937

Таблица 4. Термодинамический расчет состава $KNO_3+Al+C+10\%$ Лак НЦ

p, МПа	T, К	R, Дж/(кг.К)	Z, %	RT
0,1	3113	286	34	890318
1	2963	282	35	835566
10	3015	281	35	847215

Таблица 5. Термодинамический расчет состава KNO_3+Al+C без связующего

p, МПа	T, К	R, Дж/(кг.К)	Z, %	RT
0,1	2336	251	32	586336
1	2563	254	34	651002
10	2760	259	38,5	714840

P - Давление

T - Температура

R - Газовая постоянная

Z - Массовая доля конденсированных фаз

В результате исследований и сопоставления результатов термодинамических расчетов были определены температура, газовая постоянная и массовая доля конденсированных фаз. Работоспособность всех составов с добавлением связующих выше состава без добавления связующих. Из приведенных таблиц следует, что работоспособность газогенератора с использованием 10% лака НЦ наиболее эффективна.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ WS₂ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СТРУКТУР

**А.Л. Мереке, Р.Е. Бейсенов, А.Г. Умирзаков, Б.А. Рахметова, Д.А. Муратов,
Н.Ж. Алмасов, А.А. Шайкенова**

ТОО «Физико-технический институт» г. Алматы, Казахстан, мкр-н. Алатау, ул. Ибрагимова 11
mda210389@mail.ru

В данной работе представлены результаты получения кристаллов WS₂ путем CVD-сульфуризации серы на поверхности предварительно распыленного тонкого слоя вольфрама. Полученные образцы исследовали с помощью СЭМ, холловских измерений и рентгенофлуоресцентного анализа.

Дихалькогениды переходных металлов (TMD) в последнее время привлекают внимание многочисленных ученых, поскольку они обладают слоистой структурой, подобной графену, которая может проявлять либо полупроводниковые, либо металлические свойства. В слоистых структурах TMD каждый слой обычно имеет толщину 6–7 Å и состоит из шестиугольного слоя атомов металла, расположенного между двумя слоями атомов халькогена. Последовательные слои дополнительно удерживаются слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, которые можно легко отслоить и дать монослой этого соответствующего TMD. Среди TMD, W- и Mo-основанные (MoS₂, WS₂, WSe₂ и т. д.) имеют отличительные свойства, такие как превосходное отношение тока включения / выключения, не прямой переход между запрещенной зоной и прямой запрещенной зоной, сильная фотолюминесценция [1]. Поэтому ожидается, что TMD станут возможным компонентом будущих электронных, оптоэлектронных и энергетических устройств.

В литературе сообщается, что значения потенциала для объемного WS₂ составляют ~ 340 мВ при плотности тока 10 мА/см² [3], в то время как для расслоенных нанолиток WS₂ диапазон значений потенциала составляет от ~ 310 мВ до 150 мВ [2–5]. Эти значения обычно при низкой плотности тока; 10 или 25 мА / см². При относительной более высокой плотности тока, равной 50 мА/см², Группа ученых во главе Хана наблюдалось превышение потенциала ~320 мВ на нанолитовых катализаторах WS₂ [6]. Недавно Шанг и его группа сообщили о плотности тока 100 мА/см² при ~ 440 мВ для нанолитовых катализаторов WS₂ на трехмерной подложке из углеродного волокна с большой площадью поверхности [7].

В нашей работе кристаллические пленки WS₂ выращивались на поверхности (SiO₂/WO₃) кварца и кремния Si/ WO₃. Синтез сульфурования проводили на установке CVD с потоком аргона 30 sccm, и температура нагревался до 750 ° С. Длительность сульфураций составлял 30 минут. Первоначально на поверхности кварца на магнетронное распыление наносились тонкие слои WO₃. Полученные образцы были исследованы с помощью СЭМ, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также коэффициенты пропускания были измерены в диапазоне от УФ до ИК.

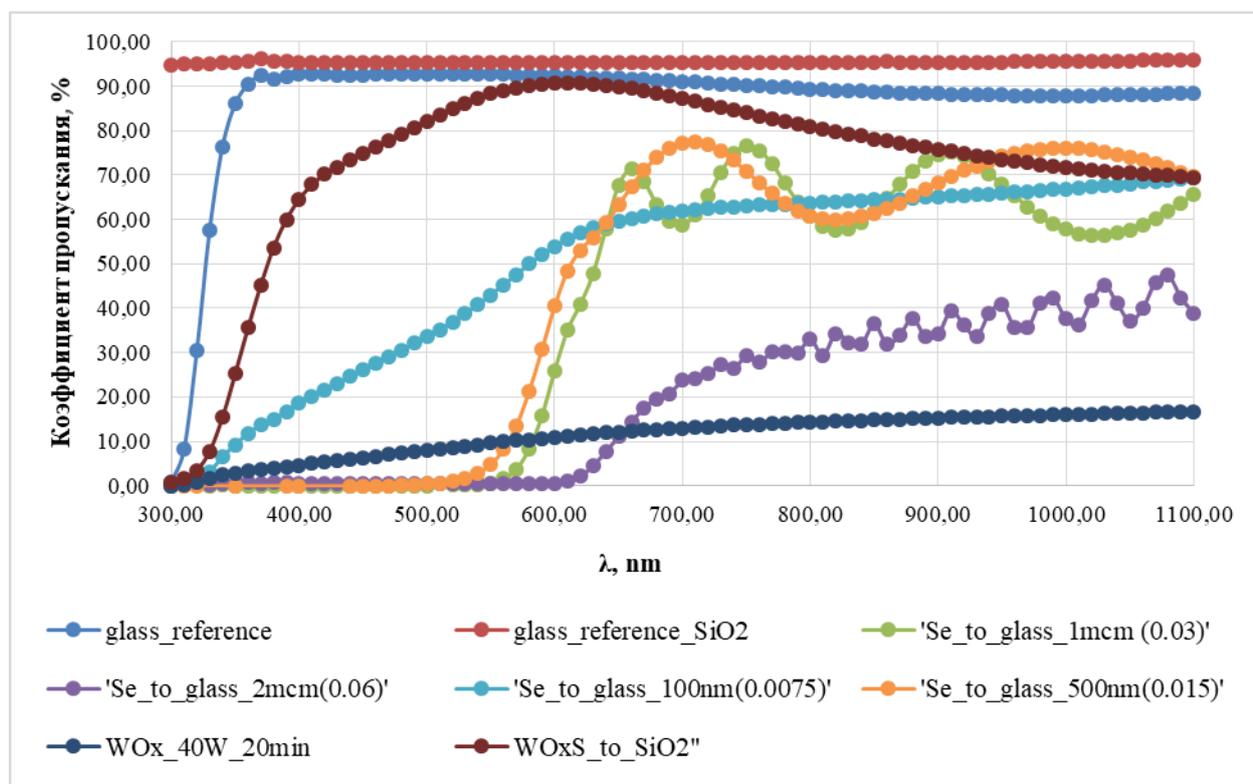


Рисунок 1. Пропускание WOS на поверхности SiO₂ в сравнении другими материалами и халькогенидами.

На приборе измерения Холла измерялась подвижность электронов. При $T = 300\text{K}$ подвижность электронов составляет $1,1052 \cdot 10^{19} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$.

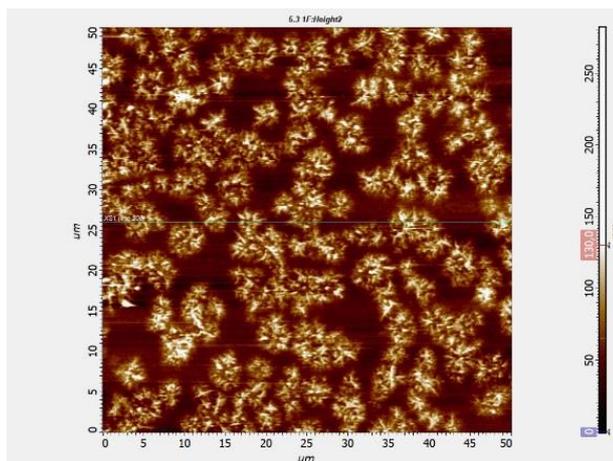


Рисунок 2. АСМ изображения WS₂ пленок

На рисунке 1 показаны результаты измерения коэффициента пропускания что показывает данный образец хорошо пропускает видимый свет. На рисунке 2 можно увидеть структуру роста пленок WS₂.

Список использованных источников

- [1] Q.H. Wang, K.K. Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Nature Nanotech.* 7(2012) 699–712.
- [2] L. Cheng, W. Huang, Q. Gong, C. Liu, Z. Liu, Y. Li, H. Dai, Ultrathin WS₂ nanoflakes as a high-performance electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Angew. Chem.* 53 (2014) 7860–7863.
- [3] M.A. Lukowski, A.S. Daniel, C.R. English, F. Meng, A. Forticaux, R.J. Hamers, S. Jin, Highly active hydrogen evolution catalysis from metallic WS₂ nanosheets, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2608–2613.
- [4] J. Yang, D. Voiry, S.J. Ahn, D. Kang, A.Y. Kim, M. Chhowalla, H.S. Shin, Twodimensional hybrid nanosheets of tungsten disulfide and reduced graphene oxide as catalysts for enhanced hydrogen evolution, *Angew. Chem.* 125 (2013) 13996–13999.
- [5] Z. Wu, B. Fang, A. Bonakdarpour, A. Sun, D.P. Wilkinson, D. Wang, WS₂ nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Appl. Catal. B: Environ.* 125 (2012) 59–66.
- [6] G.-Q. Han, Y.-R. Liu, W.-H. Hu, B. Dong, X. Li, Y.-M. Chai, Y.-Q. Liu, C.-G. Liu, WS₂ nanosheets based on liquid exfoliation as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Mater. Chem. & Phys.* 167 (2015) 271–277.
- [7] [29] X. Shang, K.-L. Yan, Z.-Z. Liu, S.-S. Lu, B. Dong, J.-Q. Chi, X. Li, Y.-R. Liu, Y.- M. Chai, C.-G. Liu, Oxidized carbon fiber supported vertical WS₂ nanosheets arrays as efficient 3D nanostructure electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 402 (2017) 120–128.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКНА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

**Наурзбаева Г.М.^{1,2}, Султахан Ш.Т.¹, Нажипкызы М.^{1,2}, Мансуров З.А.^{1,2},
Митчелл Дж.Р.³**

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

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии и химической технологии, кафедра химической физики и материаловедения, проспект аль-Фараби, 71, 050038, Алматы, Республика Казахстан

³ Центр быстрой и устойчивой разработки продукции, Политехнический институт Лейрии, Маринья Гранде, Португалия

Метод электроспиннинга, заключающийся в вытягивании электрическим полем тонких волокон из растворов или расплавов полимеров, известен с середины 1930-х гг. Однако реальный интерес к электроспиннингу возродился только в начале XXI в. в связи с бурным развитием нанотехнологий. Электроспиннинг является довольно простой и очень универсальной техникой для создания многофункциональных ультратонких волокон из различных полимеров, полимерных смесей и полимерных наночастиц. По сравнению с другими методами, такими как разделение фаз и самосборка, этот метод позволяет производить непрерывные волокна практически неограниченной длины в диапазоне от нанометров до микрометров в диаметре, характеризуется простотой процесса и самое главное – универсальностью: он доступен для широкого спектра материалов. Например, полимеров, керамики, а также композиционных материалов. Производимые нановолокна характеризуются большой свободной поверхностью, легко перестраиваемой пористостью и простотой поверхностной функционализации. Эти характеристики делают нановолокна незаменимыми для многих приложений, связанных с энергетикой, таких как топливные элементы, сенсibilизированные красителем солнечные элементы, литий-ионные батареи и суперконденсаторы, или биомедицинских приложений, таких как контролируемое высвобождение лекарств, тканевая инженерия, биосенсоры, растворимый перевязочный материал и др [1].

В последние годы значительное внимание уделялось энергетическим материалам на основе метастабильных межмолекулярных композитов. В частности, много усилий было уделено нановолокнам из-за незначительного выделения газа, высокой выработки тепла, высокой плотности энергии и высокой скорости горения. Среди нано- метастабильных межмолекулярных композитов Al/Fe₂O₃ является важным наноэнергетическим материалом, который привлек особое внимание, поскольку он широко используется в качестве добавки к ракетным топливам и взрывчатым веществам, автономным источникам тепла, материалам для поджигания подушек безопасности, устройствам для разрушения оборудования и сварочным горелкам. Система Al/Fe₂O₃ содержит металлическое топливо: алюминий (Al) традиционно используется в качестве основного топлива из-за его высокой плотности, эффективных каталитических характеристик и низкой стоимости, а оксид металла (Fe₂O₃) способствует к повышению реакционной способности. Композиты с наноструктурами также позволяют лучше контролировать реактивность путем изменения параметров, таких как морфология и размер частиц.

Композит Al/Fe₂O₃ может быть синтезирован с использованием ряда методов, включая золь-гель, самосборку и механическую обработку (ультразвуковой дисперсионный метод, смешивание порошка) [2].

Способ электроспиннинга демонстрирует возможность избежать некоторых проблем, связанных с литьем в расплав нанометаллизированного топлива и позволяет легко приготовить нановолокна для многих полимерных систем [3].

Целью данной работы является синтез нитроцеллюлозных нановолокон на основе термитов, а также получение нановолокон с различными добавками модифицированных сажевых частиц или углеродных нанотрубок.

Таким образом, в настоящее время в институте проблем горения проводятся работы по получению нитроцеллюлозных нановолокон на основе термитов для дальнейшего потенциального применения в качестве энергоемких материалов.

Литературы

1. В.В. Коренков, В.В. Родаев, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров, А.О. Жигачев, А.И. Тюрин, А.Р. Ловцов, С.С. Разливалова. Синтез и свойства многофункциональных керамических нановолокон, полученных методом электроспиннинга. Вестник ТГУ, т.18, вып.6, 2013., с. 3156-3159.
2. Zhen Wang, Tian-Fu Zhang, Zhen Ge, Yun-Jun Luo. Morphology-controlled synthesis of Al/Fe₂O₃ nano-composites via electrospinning. Chinese Chemical Letters 26. - 2015. - P. 1535–1537.
3. Shi Yan, Guoqiang Jian, and Michael R. Zachariah. Electrospun Nanofiber Based Thermite Textiles and their Reactive Properties. Applied materials and interfaces. - 2012, 4, - P. 6432-6435.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

**Сейсенова А.Б.^{1,2}, Акназаров С.Х.^{1,2}, Байракова О.С.², Головченко Н.Ю.^{1,2},
Капизов О.С.², Саттыгулова З.Т.^{1,2}, Хуан Мария Гонсалес-Лил³**

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г. Алматы, пр. Аль-Фараби, 71

²Научно-производственный технический центр «ЖАЛЫН», г. Алматы, ул. Павлодарская, 11

³Университет Кадис

Z_aknura@mail.ru, sestager@mail.ru, ok_sir@mail.ru

Практика использования металлического алюминия в составах энергетического конденсированных систем различного назначения не всегда успешна. Несмотря на высокой уровень энергоемкости реализовать его потенциальные возможности трудно, что связано со сравнительно крупным размером частиц и свойствами барьерного слоя продуктов, фазующихся на поверхности в процессе горения, агломераций. Для снижения агломерации, повышения энергетических характеристик и управления физико-химическими свойствами первоначальной поверхности частиц и продуктов их взаимодействия с окислительными компонентами авторы [1] предлагают сплавление алюминия с более активным металлом и покрытие частиц алюминия тугоплавками металлами.

Наиболее эффективны порошки сплавов Al (алюминия) с магнием, но значительного снижения агломерации получить не удастся, поскольку температура воспламенения не становится ниже температуры плавления сплава [2]. Одним из наиболее перспективных направлений управления реакционной способностью является легирование, влияющее как на свойства металлического ядра частиц порошка, так и свойства его поверхности [3]. Одним из свойств легирующих элементов является их поверхностная активность по отношению к алюминию и реакционная активность при взаимодействии с окислительной газовой средой. Горение сплавов идет в две стадии. На первой стадии [2] идет выгорание более активных металлов и происходит разрушение оксидной пленки алюминия и повышение активности, на второй стадии – горение алюминия [4].

На процесс окисления [5], кроме выше указанных факторов, большое значение оказывает поверхностная активность вводимых добавок по отношению к алюминию, что приводит к снижению поверхностной активности алюминия. Поэтому поверхность сплавов должна быть обогащена вводимыми добавками, с температурой плавления образованных интерметаллидов ниже температуры плавления компонентов. Структурная и газовая неоднородность в барьерном слое на поверхности частиц, а так же разность термических коэффициентов расширения приводит к потере им защитных свойств, ускорению процесса энерговыделения и его полноты [3]. Использование сплавов ультрадисперсный алюминий (УДА)-Ме позволяет создать быстрогорящие топлива при обеспечении комплекса технологических свойств топливных масс.

Введение в структуру УДА каталических добавок металлов приводит к снижению коэффициента чувствительности горения к по сравнению с модельным топлива [3].

Для исследования влияния модифицированного алюминия на скорость горения высокоэнергетической смеси на основе нитрата аммония проведены эксперименты с алюминием марки АСД-6, модифицированным оловом, свинцом и галлием.

Удельная поверхность используемых порошков: Al (Sn-0,5 масс. %) – 3067 см²/г; Al (Pb-0,5 масс. %) – 4372 см²/г; Al (Ga-0,5 масс. %) – 2884 см²/г.

Порошки АСД модифицированные металлом получают методом распыления расплава алюминия с добавкой в расплав модификаторов в среде азота. Состав энергетической композиции, масс. %: нитрат аммония – 72, каучук СКДМ-80 – 13, алюминий – 15, избыток окислителя – α -0,5.

В таблице 1 приведены характеристики образцов и результаты экспериментов. Модельный состав содержит алюминий АСД-6.

Использование алюминия модифицированного металлами способствует увеличению скорости горения высокоэнергетической системы по сравнению с базовым составом с использованием алюминия АСД-6. Коэффициент эффективности скорости горения увеличился в 1,49-2,13 раза, в зависимости от модификатора. Худшие результаты получены при использовании галлия. Вероятно, ухудшении показателей горения с добавкой галлия связаны с уменьшением удельной поверхности порошка алюминия – 2884 см²/г. Наибольший эффект прослеживается в варианте экспериментов с алюминием модифицированным свинцом с удельной поверхностью 4372 см²/г.

Таблица 1 – Характеристики горения высокоэнергетического состава с модифицированным алюминием

Состав	Содержание, %	Характеристики горения					
		Задержка восплам, сек.	Т. восплам, °С	Скорость горения, мм/с	К	Содержание шлака, %	Содержание алюм. в огарке, %
Нитрат аммония СКДМ-80 АСД-6	71 13 15	2,1	870	0,89	–	59,71	18,9
Нитрат аммония СКДМ-80 АСД-6 (Sn-0,3%)	71 13 15	1,1	380	1,43	1,6	25,84	1,29
Нитрат аммония СКДМ-80 АСД-6 (Pb-0,5%)	71 13 15	1,1	710	1,91	2,13	35,34	8,1
НА СКДМ-80 АСД-6 (Ga-0,5%)	71 13 15	1,5	750	1,33	1,49	58,59	2,58

На рисунке 1 представлены огарки образцов топливной композиции с использованием в качестве металлического горючего модифицированного алюминия.

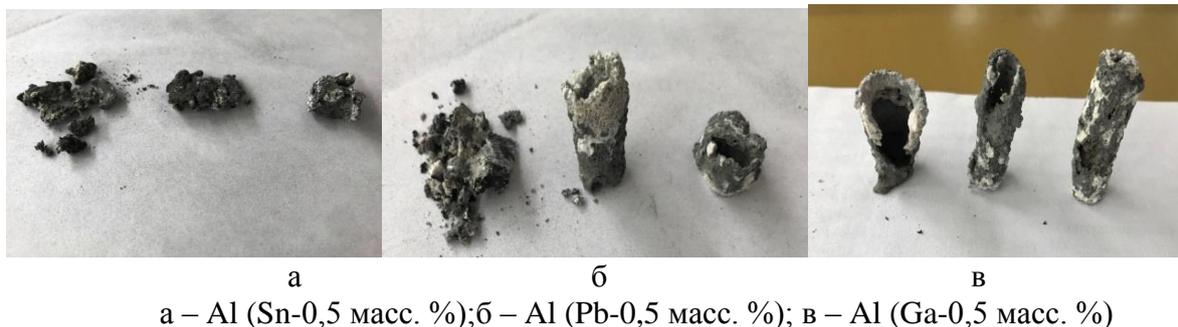


Рисунок 1 – Огарки образцов после горения

Фазовый состав огарков определяли рентгенофазовым методом, содержание алюминия – волюмометрическим способом.

Использование модифицированного металлами алюминия в качестве металлического горючего способствует увлечению скорости горения системы, но не обеспечивает высокую теплоту процесса и полноту сгорания топлива.

Использование сплавов УДА-Ме позволяет создать быстрогорящие высокоэнергетические нитратаммониевые топлива при обеспечении комплекса технологических свойств топливных масс.

Примечательно, что введение в структуру УДА каталитических добавок металлов приводит к снижению коэффициента чувствительности горения к давлению по сравнению с модельным топливом.

Заклучение

Разработаны новые оптимальные составы твердых топлив на основе фазостабилизированного нитрата аммония, алюминиевой пудры, АСД-6 и модифицированного алюминия.

Исследовано влияние модифицированного металлами алюминия марки АСД на скорость горения твердотопливной системы на основе нитрата аммония и полноту сгорания топлива. Установлено, что использование модифицированного алюминия позволяет повысить скорость горения системы по сравнению с базовой в 1,7-2,1 раза и уменьшить содержание шлака на 60 масс. % для Al_{Sn} , 42 масс. % – Al_{Pb} и 2 масс. % – Al_{Ga} и снизить содержание алюминия в огарке до 8,1-1,29 масс. % по сравнению с базовым составом на 18,9 %.

Работа была выполнена в рамках реализации проекта АР 05130784 Комитета науки МОН РК.

Список использованных источников

1 Цуцурин В.И. Военно-технический анализ состояния и перспектив развития ракетных топлив. – М: МОРФ. – 1999. – 322 с.

2 Мальцев В.М, Вритер А.А, Попов Е.Н, Великанов В.Л. О некоторых особенностях горения дисперсных металлов в конденсированных системах // Физика аэродинамических систем: сб. – Киев: Одесса. – 1989, Вып 32. – С. 77-87

3 Шевченко В.Г. Направление модификации дисперсного алюминия для энергетических конденсированных систем // Вестник ЮУрГУ: Серия машиностроение, Вып. 20. – 2012. – № 33. – С. 101-110

4 Акашев Л.А, Кочедыков В.А, Попов Н.А, Шевченко В.Г. Термическое окисление поверхности интерметалида ALZ3Y // Вестник ЮУрГУ, Вып 21. – 2013. – № 24. – С. 78-84

5 Шевченко В.Г, Коненко В.И, Чураев А.В. и др. Перспективы применения редкоземельных металлов для ускорения окисления порошкообразного порошка алюминия // Химическая физика. – 2005. – Т 24, № 8. – С. 92-95

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Сейсенова А.Б.^{1,2}, Акназаров С.Х.^{1,2}, Байракова О.С.², Головченко Н.Ю.^{1,2}, Капизов
О.С.², Пайлан Н.^{1,2}, Хуан Мария Гонсалес-Лил³

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г. Алматы, пр. Аль-Фараби, 71

²Научно-производственный технический центр «ЖАЛЫН», г. Алматы, ул. Павлодарская, 11

³Университет Кадис

Z_aknura@mail.ru, sestager@mail.ru, ok_sir@mail.ru

Энергетические характеристики твердых высокоэнергетических топлив, а также термодинамические и теплофизические свойства их продуктов сгорания определяются в результате термодинамического расчета.

Исходными данными для термодинамического расчета является элементный химический состав и энтальпия исходного топлива, и дополнительно задаются значения давления в камере сгорания на входе и выходе [1].

Значения давления в камере сгорания 4,0 МПа, на выходе из сопла 0,1 МПа.

Тепловой эффект реакции – изменение внутренней энергии или энтальпии системы в следствии протекания химических реакций и превращение исходных веществ в продукты реакции. Исходными данными для расчета стандартного теплового эффекта реакции служат стандартные теплоты образования и сгорания веществ, участвующих в реакции по формуле [2].

$$\Delta H_{0 \text{ реак}} = \sum \Delta H_{0 \text{ (продукт)}} - \sum \Delta H_{0 \text{ (реагенты)}} \quad (1)$$

Определено влияние содержания избытка окислителя для высокоэнергетической композиции на двойном и моно окислителях. На рисунке 1 приведено изменение энтальпии в зависимости от избытка окислителя в топливной системе. Компоненты системы, масс. %: нитрат аммония – 32-77,4; октоген – 0-32-36,0; СКДМ 80 – 6,7-13; алюминий – 15; $\alpha = 0,4; 0,5; 0,6; 0,9$.

Изменение избытка окислителя при сгорании приводит к возрастанию теплоты процесса. Для октогена изменение α не влияет на теплоту реакции разложения и остается постоянным.

Энергия Гиббса химической реакции характеризует возможность ее самопроизвольного протекания при постоянном давлении и температуре. Для расчета энергии Гиббса используют как табличные значения ΔG для всех веществ реакции, так и предварительно вычисленные значения ΔH и ΔS реакций. Расчет ΔG для система на основе нитрата аммония: $\Delta G_{298}^0 = [-137,14 + (-1582,3) - (-184,0)] = -1535,5$ кДж/моль.

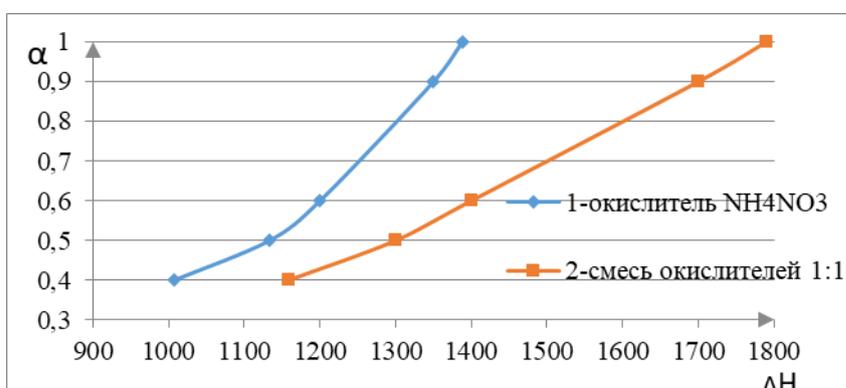


Рисунок 1 – Изменение энтальпии в зависимости от избытка окислителя

Рассчитана величина энергии Гиббса для исследуемых систем при различных коэффициентах избытка окислителя. Данные расчетов показывают, что композиции горят в самопроизвольном режиме.

При горении высокоэнергетических систем содержащих в качестве горючего порошок алюминий, при высоких температурах процесса возможно нитридообразование алюминия [3-5] по экзотермической реакции взаимодействия алюминия и азота [6].

На рисунке 2 приведена зависимость изменения энергии Гиббса образования нитрида алюминия от температуры. На рисунке 3 приведена зависимость энергии Гиббса от температуры при окислении алюминия.

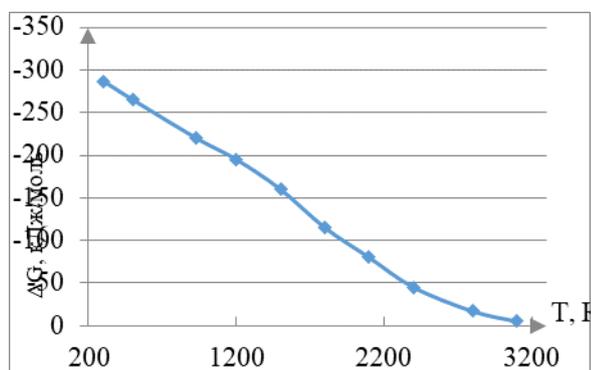


Рисунок 2 – Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала ΔG_0 реакции образования нитрида алюминия

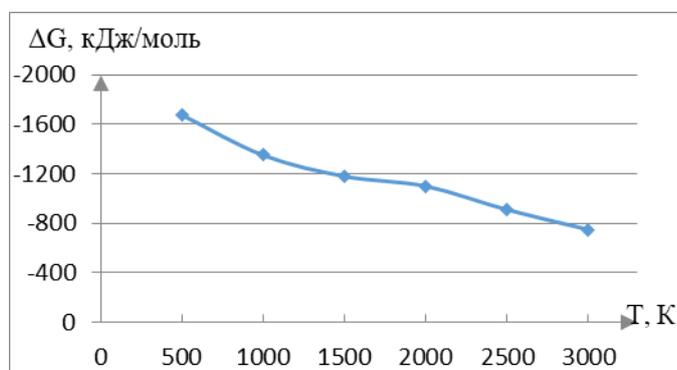


Рисунок 3 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 реакции образования оксида алюминия

Сравнение данных расчетов образования нитрида алюминия и оксида алюминия при свободном доступе кислорода, показывает, что образование оксида алюминия предпочтительнее примерно 2-2,5 раза.

Для оценки энергетической эффективности смесевой композиции при термодинамическом расчете являются: адиабатическая температура ($T_{ад}$), температура на

выходе из сопла ($T_{\text{вых}}$), удельный импульс ($J_{\text{уд}}$), наличие К-фазы, молярная масса газов ($MM_{\text{вых}}$).

В работе проведен расчет составов на инертном и активном горючих – связующих, и окислителях на основе фазостабилизированного нитрата аммония и октагена (НМХ), с содержанием металлического горючего 15 масс. %. Коэффициент избытка окислителя: 0,4; 0,5; 0,6; 0,9. Перепад давления $P_{\text{к}}/P_{\text{а}}=4,0/0,1$ МПа.

Для всех составов высокоэнергетических систем на основе фазостабилизированного нитрата характерно повышение $T_{\text{ад}}$ от увеличения избытка окислителя и увеличения количества алюминия в составе композиции. Добавка алюминия свыше 15 масс. % повышает $T_{\text{ад}}$, но происходит снижение $J_{\text{уд}}$, что по видимому связано с образованием большего количества конденсированной фазы Al_2O_3 .

Результаты термодинамических расчетов показали, что с увеличением давления в камере сгорания наблюдается снижение содержания H_2 , CO , N_2 а содержание воды увеличивается. Анализ продуктов сгорания показал, что наименьшее количество тяжелых соединений газов (H_2O , CO_2).

По сравнению с базовой смесевой композицией значение адиабатической температуры $T_{\text{ад}}$ при добавлении алюминия повышается на 1305 °С; а $J_{\text{уд}}$ – на 99-100 с.

Введение в систему НГУ – активного горючего-связующего, повышает $T_{\text{ад}}$ по сравнению системы с инертным горячим-связующим незначительно. Значительное увеличение $T_{\text{ад}}$ (на 763 °С) наблюдается для системы на смешанном окислителе (НА/НМХ), удельного импульса – на 20-30 с.

Состав продуктов сгорания для композиции на инертном и активном горючем близки по значению 24,5. Содержание продуктов горения для смешанного окислителя - 25,2 моль/кг.

Максимальный удельный импульс для системы НА-НМХ-СКДМ80-А1, минимальный удельный импульс в – НА-СКДМ-80.

Анализ термодинамических расчетов показал:

- значения энергии Гиббса для выбранных систем показали возможность протекания реакции в самопроизвольном режиме в интервале исследуемых температур;
- значения энергии Гиббса реакций образования оксида алюминия и нитрида алюминия показали вероятность окисления алюминия 2-2,5 раза больше, чем его взаимодействие;
- увеличение количества алюминия до 15 масс. % повышает $T_{\text{ад}}$ и $J_{\text{уд}}$, дальнейшее повышение – к увеличению $T_{\text{ад}}$ и падению $J_{\text{уд}}$, которое связано с увеличением конденсированной фазы в виде Al_2O_3 ;
- использование энергетической добавки НМХ приводит к росту удельного импульса и адиабатической температуры, независимо от природы горючего-связующего.

Произведенный расчет термодинамических величин по программе АСТРА не учитывает такие характеристики исходных компонентов, как дисперсность исходных компонентов, марка и химическая активность алюминия, которые являются определяющими факторами, влияющими на кинетику горения системы, температуру воспламенения и температуру процесса.

Заключение

Проведен термодинамический анализ исследуемых составов.

Установлено, что реакция нитридообразования алюминия в эндотермическом режиме возможна при температуре около 3000 К.

Рассчитаны адиабатические температуры горения синтезированных топливных систем в камере сгорания и температуры на выходе из сопла при заданных значениях давлений $P_{\text{к}}/P_{\text{вых}} = 4/0,1$; удельный импульс $J_{\text{уд}}$ и зависимость их значений от избытка

окислителя, природы связующего и энергетической добавки. $T_{ад}$ для систем НА-СКДМ80-А1 в зависимости от избытка окислителя – 2537-2544 К; для системы на смесевом окислителе – 3398-3425 К; для системы с активным горючим-связующим – 3297-3334 К, удельный импульс соответственно – 240- 265 с; 269-270 с; 257-260 с.

Работа была выполнена в рамках реализации проекта АР 05130784 Комитета науки МОН РК.

Список использованных источников

1. Белов Г.В., Трусов Б.Г. /Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ им Н.Э. Баумана – 2013. – 96 с.
2. Карапетьянц М.Х, Карапетьянц М.А. / Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Справочник. – М.: Химия. – 1968. – 472 с.
3. Духанин Г.А., Козловцев В.А. /Термодинамические расчеты химических реакций. – Волгоград. – 2010. – 96 с.
4. Орлова Е.Ю. / Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия. – 1973. – 688 с.
5. Баум Ф.А., Шипицин Л.А. пловый взрыв при повышенных гидростатических давлениях// ФГВ. – 1996. – № 1. – С. 105-111.
6. Громов Г.А. Закономерности нитридообразования при горении нанопорошков алюминия в воздухе и азотокислородных газовых смесях // Изв. вузов. Приложение: Физика. – 2006. – №6. – С. 52-56

ОБРАЗОВАНИЕ «ГРАФИТА»

Т.А. Шабанова, В.А. Глаголев

Институт геологических наук г.Алматы ул Кабанбай батыра 69а
Shabanova-tatyana@list.ru; Vaglag@mail.ru

Наноразмерные частицы графитов образуются слоями гафенов в зоне 1000 - 1300°C.

В настоящее время требуется решать сложные, многоплановые, противоречивые межотраслевые проблемы. В этой связи оправдывается предположение В.И. Вернадского о том, что в дальнейшем наши знания будут развиваться не по наукам, а по проблемам.

Всем известно понятие «графит». Наши первые сомнения в «знаниях» что такое графит появились, когда была снята микродифракционная картина от частички, содержащей несколько видов поликристаллического «графита» (по d_{002}). Тогда все было списано на наложение частиц. Но вероятность этого, при ПЭМ исследованиях методом прицельных реплик с образца, была очень маленькой.

В «химических науках» давно рассматривается расщепление графитов под воздействием различных веществ. «...Возможность образования таких соединений обусловлена особой пространственной структурой кристаллитов графита. Наличие слоистой структуры дает возможность для проникновения различных реагентов между слоями плоских сеток [1]». Логично предположить, что графен/графан не сразу образует графитовую сетку, а локально (рис. 1а). «Захват - внедрение» примесей возможен при построении как графенов, решетки графита (рис. 1б), так между слоями графита (рис. 1в). Все эти соединения будут графитами, но с различным d_{002} .

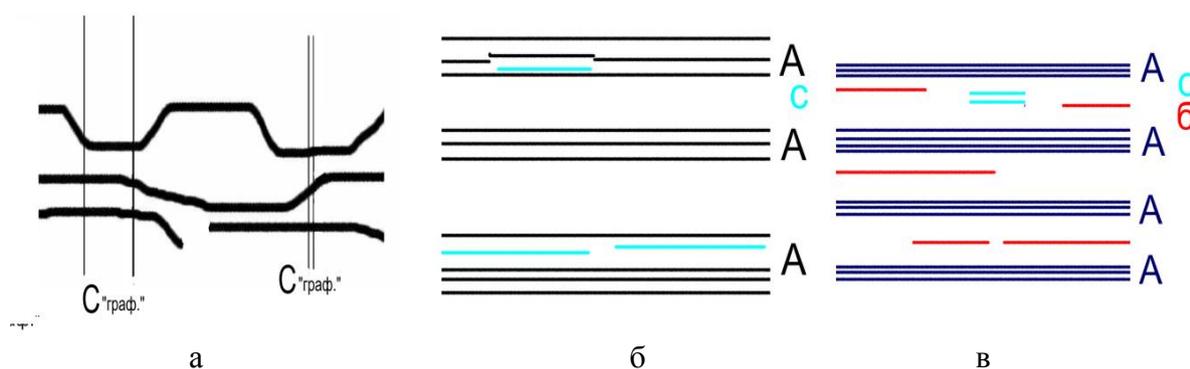


Рисунок 1. Схемы. Локальное образование упаковок графитов в общем не графитовой структуре – а [2]; вхождение примесей в слой «графита -А»-б; между «графитами -А» - в [3]

При исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии частиц (ПЭМ) образованных углеродом, как методами синтеза, так и в природных условиях выяснилось: что есть различные дографитовые (определяемые по соотношению интенсивностей рефлексов) и графитовое (рис. 2) состояния вещества.

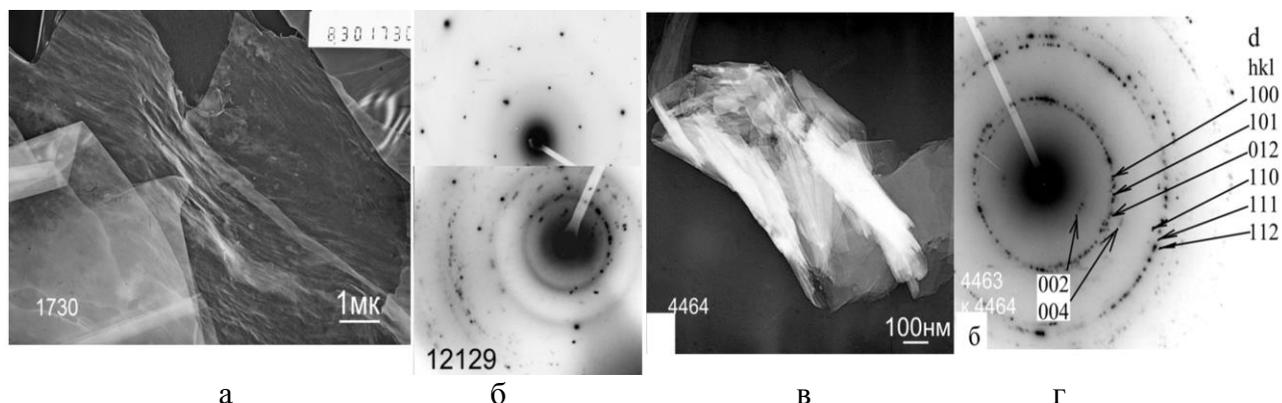


Рисунок 2. ПЭМ снимки. «Пленочное образование» - а, микродифракционные картины от монокристалла – б(верх), поликристалла - б(низ); свернувшаяся пленка - в, её дифракция - г «ориентированный графит»

Есть ориентированный графит - это когда пластинки графитов уложены под углом в кажущейся частице. При углах, близких к прямому (90°), теряется отражение 002 (рис. 1г). То есть, при дифракции, в плоскостных (пленочных) структурах, скорее всего, будет присутствовать ориентированность микродифракционных картин. Этот вид графитов преобладает (видно из-за преобладания процессов осаждения).

Часто частицы графитов (не только синтезированные) имеют неординарный внешний вид. Так, для стадийной (последовательно механохимической и химической) методики, на поверхностях некоторых частиц образуются петельчатые графитовые структуры. Сворачиваясь (как «частица» вверху негатива на рис. 3а), образуются самостоятельные графитовые (по дифракции) частицы (рис. 3б).

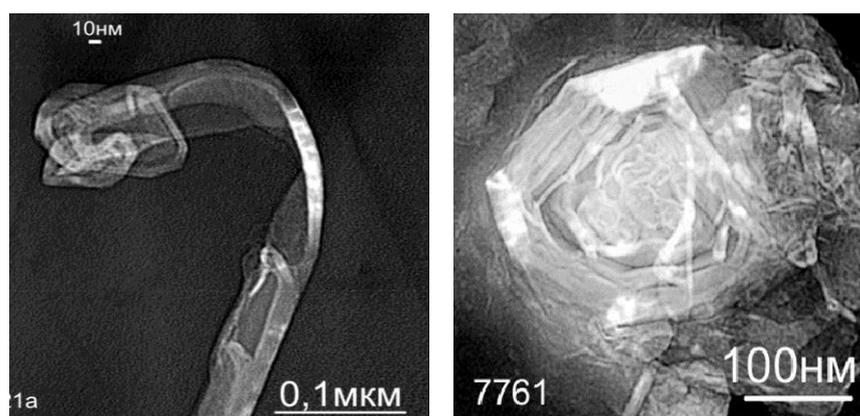


Рисунок 3. ПЭМ снимки. Графитовые частицы: ленточная – а; «графитовая роза» - б

«Сворачиванию» посвящены труды многих исследований. Например, в работе [4] упоминается сворачивание слоя графена (рис.4) (размер свернутого края чуть больше захваченного при сворачивании или интеркалированного фуллерена).

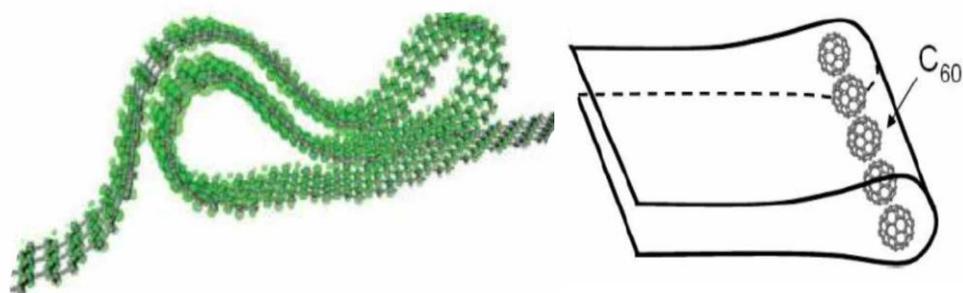


Рисунок 4. Схемы сворачивания графенов [4]

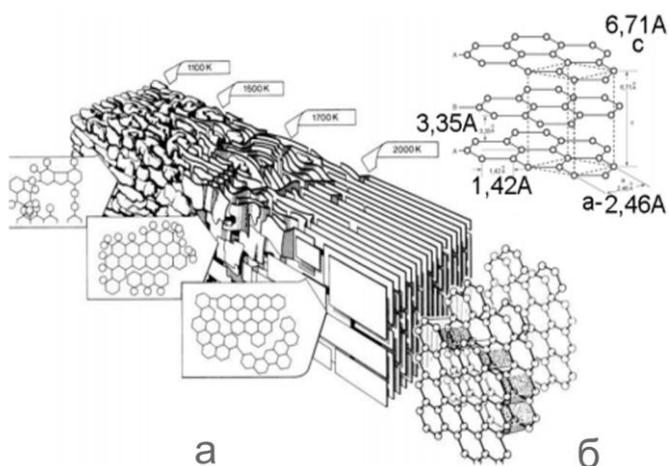


Рисунок 5. Схема преобразования углеродистого вещества - а; схема устройства графитовой пачки 2H (ABAB, добавлено автором) - б

В январе-феврале 2016 г. в издательстве МОН РК вышла статья о зональной структуризации природного углерода [2] поводом для которой явилась книга, в которой дана схема формирования углеродных соединений от аморфизированного углеродистого вещества до графита (для реакторного графита) [5]. В ней видно (рис. 5), что слои образуются не сразу, и что слои углеродов - графенов могут существовать отдельно. Они могут образовывать графит.

Известны данные по расщеплению графитов Гейма и Новосёлова.

Графит расщепляется на отдельные слои. Вероятно, это слои графенов/грфанов – мельче только сам атом углерода.

В природных условиях преобладают плёночно-плоскостные графитовые частицы [6]. При давлении извне, очевидно, структуры уплощаются.

То есть, установлено, что, наноразмерные графиты (или часть) сложены слоями графена/графана (для визуализации в ПЭМ эти два объекта являются трудно делимыми образованиями).

Данные по температуре на рисунке 5 согласуются с данными на рисунке 6. На схеме образования вещества [7] при горении (рис. 6), можно определить зону образования наночастиц графитов (как слагаемого из наноструктур - листов графенов). Ею является зона 1000-1300 °С (рис. 6) зона 2.

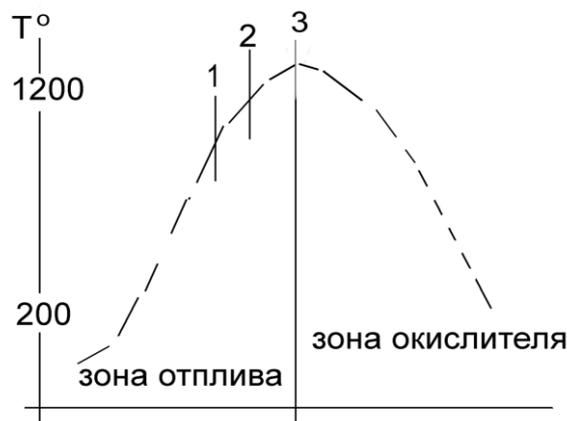


Рисунок 6. Схема. Зона образования металлов - 1, зона образования наноструктур (нанотрубок) – 2, зона образования оксидов – 3, [7]

Следовательно, наноразмерные частицы графитов, следуя этой схеме, имеют температуру образования ниже указанной для «массивных» образцов.

Литература

- 1 <http://www.ngpedia.ru/id451727p2.html>. Большая энциклопедия нефти и газа.
- 2 Шабанова Т.А., Глаголев В.А. Зональная структуризация углерода. Известия НАН РК. сер. геологии и технических наук. 2016. №1. с 46-51. Shabanova T.A., Glagolev V.A. Fatcheva A.V. Graphite from graphane/graphene layers // News of the Academy of sciences of the republic of Kazakhstan, Series of geology and technical sciences. - 2017. №5. с 17-20.
- 3 Шабанова Т.А., Глаголев В.А. Размер природных углеродистых наночастиц и кремнезёмов черных сланцев. // «Известия НАН РК. сер. геологии и технических наук». 2017. № 1(421), с. 63-71.
- 4 Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Покровский А.С. и др. Графит в науке и ядерной технике. – Новосибирск, 2013. – 198с
- 5 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.
- 6 Шабанова Т.А., Глаголев В.А., Саматов И.Б., Бекенова Г.К. Синтезированный и природный углерод // Известия НАН РК. сер. геологии и технических наук. – Алматы, 2014. – №3. – С. 52–56.
- 7 Н.Г.Приходько Особенности образования фуллеренов и нанотрубок при горении углеводородов в электрическом поле // труды 8ой конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» Алматы 2011, стр. 378 -388

CARBON ELECTRODE FOR DESALINATION PURPOSE IN CAPACITIVE DEIONIZATION

Supiyeva Zh.^{1,2}, Pavlenko V.^{1,2}, Biisenbayev M.², Lesbayev B.^{1,2}, Béguin F³.

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Poznan University of Technology, Poznan, Poland

**Presenting author's e-mail: zhazyra@mail.ru*

Introduction

The availability of clean water has become one of the most fundamental needs nowadays. One out of seven people worldwide still has no access to drinking water. Salty water contributes to the deterioration of world's heritage (buildings, monuments, routes) and has a big impact on the crops and human's health.

Capacitive deionisation (CDI) is a modern and efficient technology to purify water solutions of small concentration and, what is more, it is fully reversible. Such performance is possible thanks to the formation of an electrical double-layer (EDL) which enables to store charged ions in the pores of polarized electrodes. Hence, the most promising materials for electrodes are those with highly-developed specific surface area, large number of pores, good electrical conductivity and moderate cost. Due to these properties, nanoporous carbons received world's attention.

The objective of this work is to test various electrode materials and experimental parameters, in order to determine the most optimal conditions for desalination and to describe the behavior of ions while electrosorbing in porous electrodes.

Materials and Methods

Electrodes in form of squares (6 cm x 6 cm) were prepared from three carbon materials: Kuraray YP 50 F; Kuraray YP 80 F; Norit DLC Super 30. For the materials the content of activated carbon and binder were 95% and 5%, respectively. 60wt % dispersion of PTFE in H₂O (SIGMA ALDRICH) was selected as binder due to its lower reduction of pore volume than other commonly used binders. Carbon powder and binder were blended and after rolled with a calendaring machine. After achieving satisfactory size, thickness (500 μm) and texture, the material was dried under vacuum at 110°C for 3 hours, then cooled down and weighted.

Results and Discussion

All electrochemical experiments were carried out using a multi-channel potentiostat/galvanostat VMP3 from Biologic using Chronoamperometry Cyclic voltammetry Electrochemical impedance spectroscopy and Galvanostatic cycling with potential limitation methods.

As support for the CDI measurements, the electrochemical properties of the materials were determined in Swagelok® cell, using the highest NaCl concentration applied for CDI, which is 100 mmol·L⁻¹ NaCl. From the obtained voltammograms, it was observed that all materials exhibit nearly rectangular shape of CVs. The highest capacitive current is observed for DLC Super 30 and the lowest for YP80F. There is not a direct correlation between this current and the textural

parameters, e.g., specific surface area of the materials. This is due to the fact that the trapping of ions is also strongly influenced by the relative relationship between size of pores and ions. For the purpose of CDI analysis, usually adsorption peaks are taken into account. Salt adsorption measurements are obtained in solutions of 5, 10, 50 and 100 mmol L⁻¹. Applied voltage reached 1.2 V and flow rate of solution of 5 mL min⁻¹.

In each conducted experiment the curve displays the same shape, typical for CDI. The concentration rapidly decreases and after reaching minimum progressively increases heading for the initial value. The general performance of tested materials is comparable in concentrations below 10 mmol L⁻¹ but it differs more at higher concentrations of solution.

In order to have a wider view on the adsorption/desorption CDI process, the entire cycle is presented in Figure 1 for YP80F.

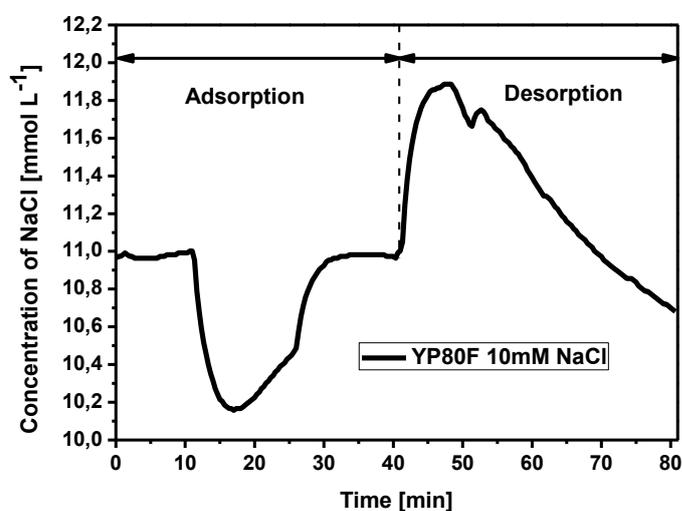


Figure 1. Outlet concentration vs. time for a complete CDI adsorption/desorption cycle with Kuraray YP 80F material electrodes, polarization voltage 1.2 V, flow rate 5 ml/min, concentration 10 mmol·L⁻¹

Conclusions

CDI is a quick and efficient technology for the desalination of water with low content of salt (up to 100 mmol · L⁻¹). The application of chronoamperometry allows for reversibility and cyclability of CDI process within the same cell assembling. The highest amount of adsorbed salt is observed in case of microporous electrodes. However some amount of mesopores is also necessary. The highest salt removal efficiency is obtained for the lowest salt concentrations.

Acknowledgment

The financial support for this work by grant funding of Scientific Research of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan №AP05133755.

CREATION SUPERHYDROPHOBIC COATINGS BASED ON BIOMATERIALS

**²Kamaldinova M., ²Baiboranova A., ²Zekenova A.A., ^{1,2}Nazhipkyzy M.,
^{1,2}Mansurov Z.A.**

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, 050012, Almaty, the Republic of Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of chemistry and chemical technology, Department of chemical physics and material science, Al-Farabi avenue 71, 050038, Almaty, the Republic of Kazakhstan

marzhan.kamaldinova@gmail.com

Superhydrophobicity is a fairly common phenomenon in nature [1-5]. Most of these are found on the surfaces of plants or insects. Since the 1990's superhydrophobic and self-cleaning leaf surfaces have been studied in great detail. From electron microscopy of lotus leaf it has been shown that the excessive non-wetting properties of these leaves arise from a hierarchical dual-scale surface structure consisting of micro-scale papillae covered with nano-scale wax crystals. Superhydrophobic leaf structures, possessing these non-wetting surface features, have been used as a biological blueprint in the structuring of a variety of materials, rendering their surfaces highly water-repellent [2-3]. Nevertheless, many of these structuring processes are precious and/or have size limitations that restrain their practical applications. Although there has been a considerable effort to characterize and mimic these leaf surfaces, less is known about the exact mechanism(s) for the formation of their surface features, and how they react to different external environmental stresses. Otten and Herminghaus have revealed that there are at least two different types of water-repellent plant leaves [6]. In recent years, increasingly efforts have been devoted to fabricate superhydrophobic polymeric surfaces with microscale hairy structures. The microscale hairy structures are generally fabricated by template assisted processes [5-7].

Using agricultural wastes as high-value products is gaining importance due to their reduces the amount of waste and solves ecological problems. Crustacean shells and chicken eggshells are the noticeable wastes which comes from by agro-based industries. Bioconversion of these wastes for oil spill remediation is considered as most promising and challenging task.

It is known that dry chicken eggshells contain around 80-90% calcium carbonate by weight. Researchers have also successfully applied eggshells for the treatment of environmental contaminants [10-11].

Due to the complexity of handling oil spills and its detrimental effect to humans and the environment, it is more challenging and promising to apply these useful compounds as oil adsorbent. Oil spills impose a significant cost upon the communities affected, in the form of cleanup and social costs like loss of tourism and fishing, not to mention the destruction of the marine ecosystem, which would have far-reaching effects over many years.

Chitosan-CaCO₃ composite based on agricultural waste, as shrimp shells and chicken eggshells was successfully developed and applied for the removal of oil from water.

References:

1. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 1997, 202(1), P. 1-8.
2. Bhushan B., Jung Y.C. Micro and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces, *Nanotechnology*, 2006, 17(11), P. 2758-2772.

3. Bhushan B., Jung Y.C., Niemietz A., Koch K. Lotus-Like Biomimetic Hierarchical Structures Developed by the Self Assembly of Tubular Plant Waxes, *Langmuir* FIELD Full Journal Title: *Langmuir*, 2009, 25(3), P. 1659-1666.
4. Feng L., Zhang Y., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir* 2008, 24(8), P. 4114-9.
5. Gao X., Jiang L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders, *Nature*, 2004, 432(7013), 36.
6. Fik C.P., Meuris M., Salz U., Bock T., Tiller J.C. Ultrahigh-Aspect Ratio Microfiber-Furs as Plant-Surface Mimics Derived from Teeth, *Advanced Materials*, 2011, 23(31), 3565
7. Hsu S.H., Sigmund W.M. Artificial Hairy Surfaces with a Nearly Perfect Hydrophobic Response, *Langmuir*, 2010, 26(3), P.1504-1506.
8. Lee J., Fearing R.S. Wet Self-Cleaning of Superhydrophobic Microfiber Adhesives Formed from High Density Polyethylene, *Langmuir*, 2012, 28(43), P. 15372-15377.
9. Emelda A., Ongo Candy S., Valdecañas Bernard Jude M. Gutierrez Utilization of agricultural wastes for oil spills remediation. *Proceedings of the 3rd International Conference on Agriculture and Forestry*, V. 2. - 2016, P. 51-60.
10. Tsai W.T., Yang J.M., Lai Y.H., Cheng, C.C., Lin C.W. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane *Bioresource Technology*, Volume 97, Issue 3, 2006, P. 488-493.
11. Witoon, T. Characterization of Calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent, *Ceramics International*, Volume 37, Issue 8, 2011, P. 3291-3298.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

¹Г.Т. Джаманбаева, ²А.А.Захидов, ¹Г.Ш.Яр-Мухамедова

¹КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

² Университет в Далласе, Даллас, США

Аннотация. Проведен анализ современных методов формирования наноструктурированных перовскитов для солнечной энергетики. Показано влияние природы материалов и толщины наноструктурного слоя на эффективность солнечных элементов.

На основе превосходных электрических и оптических свойств характеристик галоидных перовскитов и простоте их производства создаются эффективные солнечные батареи, фотодетекторы, светодиоды и лазеры. Но дополнительное наноструктурирование перовскитов открывает новые возможности по улучшению характеристик этих устройств

Материалы совместимые с традиционными кремниевой электроникой или гибкими подложками имеют особую привлекательность. Большая часть наноструктурных фотодетекторов полученных до настоящего времени на основе неорганических материалов таких как углеродные нанотрубки, II-VI группы и соединениями III-V группы таблицы Д. Менделеева. Эти материалы синтезируются путем относительно дорогими методами таких как пар-жидкость-твердое тело или эпитаксия, которые сталкиваются с трудностями интеграции на уровне системы. Развитие их практического применения таким образом затрудняются.

В последнее время гибридный органоилгалогенидные перовскиты такие как типа $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (свинец метиламмониятрийодид MAPbI_3), стали многообещающими материалами для перспективных оптоэлектронных устройствах из-за их преимуществ, увеличению длины диффузии, высокая несущая подвижность и большой оптический коэффициент поглощения в широком диапазоне длины волн.

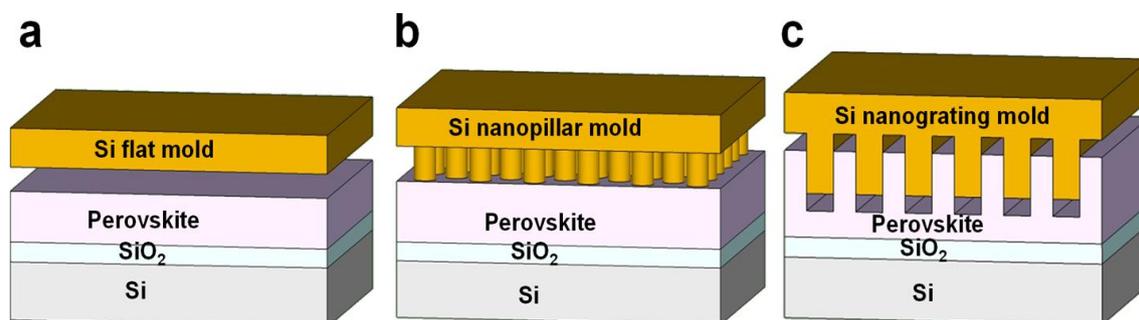


Рисунок 1. Схематическое изображение процесса нанолитографии: (a) форма Si плоская, (b) форма Si наноколонна и (c) форма Si нанорешетка.

Более того, производство этих органических-неорганических гибридных перовскитов являются экономически эффективным. В настоящее время сообщается перовскитных фотоприемниках, структурой металл-полупроводник-металл (MSM) привлекает к себе интерес благодаря своему простоте и интеграции преимуществ.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ПЕРОВСКИТА

А.Е. Жумабаева, Г.Ш. Яр-Мухамедова

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация. Проведен анализ современных методов формирования наноструктурированных перовскитов для солнечной энергетики. Показано влияние природы материалов и толщины наноструктурного слоя на эффективность солнечных элементов.

В последнее время перовскиты на основе галогеноводородной кислоты стали перспективными материалами для оптоэлектронных приложений, в частности для фотогальваники, фотоприемников, и генерация, с низкой стоимостью и высокой производительностью.

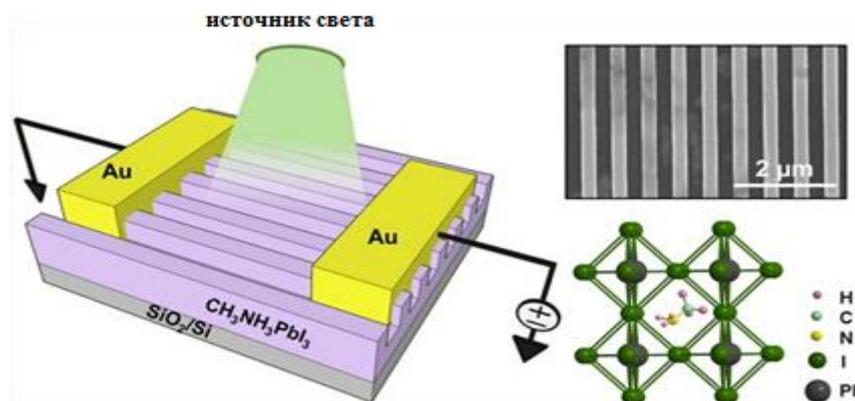


Рисунок 1 – Схематическое изображение метода формирования перовскита

Между тем, наноразмерные фотоприемники привлекли огромное внимание к реализации миниатюрных оптоэлектронных системы, поскольку они обеспечивают высокую чувствительность, сверхбыстрые ответ и способность обнаруживать вне дифракции предел. Здесь мы сообщаем о высокопроизводительных наноразмерных рисунках перовскитные фотоприемники, выполненные наноимпринтом литография (NIL). Спиртосодержащий свинцовый метиламмоний трийодид перовскита показывает улучшенную кристалличность и оптические свойства после NIL. Нанопечатные металлодетекторы-металл-фотоприемники демонстрируют значительно улучшенная производительность по сравнению с невпечатляемыми обычными тонкопленочными устройствами. Эффекты NIL геометрии образцов на оптоэлектронных характеристиках, а также фотодетекторы на основе наноразмерной картины продемонстрировали лучшую производительность, продемонстрировав примерно 35-кратное улучшение по чувствительности и 7 раз улучшение коэффициента включения / выключения по сравнению с неимпринтированными устройствами. Высокая производительность NIL-нанографирования фотодетекторов,

вероятно, являются результатом высокой кристалличности и предпочтительной морфологии наноструктур, что способствует повышению подвижности, длительности диффузии и лучшее поглощение фотонов. Наши результаты показали, что NIL является экономически эффективным способом изготовления высокопроизводительных пероксидных оптоэлектронных устройств перовскита, которые могут быть пригодны для производства высокоплотных перовскитных наноподдетекторных массивов и обеспечение интеграции с новейшими технологиями электронные схемы.

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОВСКИТА НАНОИМПРИНТИНГОМ ГИБРИДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Е.Ж. Курмангали, Г.Ш.Яр-Мухамедова

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация. Проведен анализ современных способов получения наноструктурированных перовскитов для солнечной энергетики. Показано влияние природы материалов и толщины наноструктурного слоя на эффективность солнечных элементов.

В последнее время перовскиты на основе галогеноводородной кислоты стали перспективными материалами для оптоэлектронных приложений, в частности для фотогальваники, фотоприемников, и генерация, с низкой стоимостью и высокой производительностью.

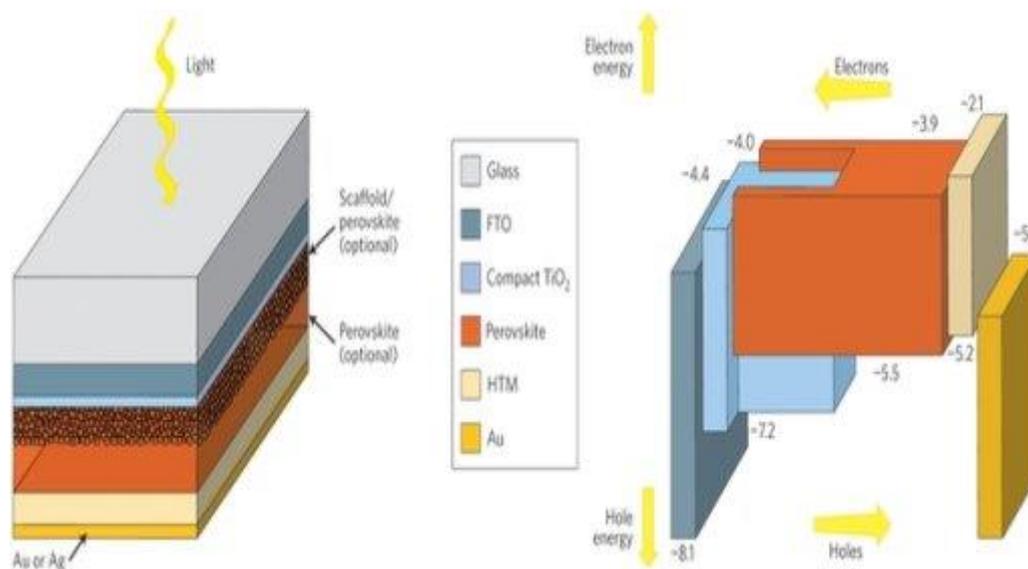


Рисунок 1. Структура солнечного элемента на основе ГОИП

Солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических перовскитов (ГОИП) находятся на передовой развития возобновляемых источников энергии. Способность преобразовывать солнечный свет в электрический ток такими элементами была открыта совсем недавно, в 2009 году. Однако, за небольшой промежуток времени, прошедший с тех пор, КПД солнечных элементов на основе ГОИП увеличился с 3 % [1] до 22 %, что несомненно является выдающимся результатом [2-5].

Между тем, наноразмерные фотоприемники привлекли огромное внимание к реализации миниатюрных оптоэлектронных системы, поскольку они обеспечивают высокую чувствительность, сверхбыстрые ответ и способность обнаруживать вне дифракции предел. Здесь мы сообщаем о высокопроизводительных наноразмерных рисунках перовскитные фотоприемники, выполненные наноирипнтотом литография (NIL). Спиртосодержащий

свинцовый метиламмоний трииодид перовскита показывает улучшенную кристалличность и оптические свойства после NIL[4].

Нанопечатные металлодетекторы-металл-фотоприемники демонстрируют значительно улучшенную производительность по сравнению с невпечатляемыми обычными тонкопленочными устройствами. Эффекты NIL геометрии образцов на оптоэлектронных характеристиках, а также фотодетекторы на основе наноразмерной картины продемонстрировали лучшую производительность, продемонстрировав примерно 35-кратное улучшение по чувствительности и 7 раз улучшение коэффициента включения / выключения по сравнению с неимпринтированными устройствами. Высокая производительность NIL-наногравирования фотодетекторов, вероятно, являются результатом высокой кристалличности и предпочтительной морфологии наноструктур, что способствует повышению подвижности, длительности диффузии и лучшее поглощение фотонов.

Наши результаты показали, что NIL является экономически эффективным способом изготовления высокопроизводительных пероксидных оптоэлектронных устройств перовскита, которые могут быть пригодны для производства высокоплотных перовскитных наноподдетекторных массивов и обеспечение интеграции с новейшими технологиями электронные схемы.

Литература

1. Шамин А. А., Печерская Е. А. Получение и исследование пленок перовскита // Молодой ученый. — 2017. — №4. — С. 82-85.
2. Cai B., Xing Y., Yang Zh., Zhang W.-H., Qui J. High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites, The royal society of chemistry — 2013 — P. 1480–1485
3. Perovskite Photovoltaics 2015–2025: Technologies, Markets, Players. — 2015 — N 7 — P. 100–107.
4. Liu D. Y., Kelly L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques // Nature Photonics — 2014. — P. 133–138.
5. Abrusci A., Stranks S. D., Docampo P., Yip H. L., Jen A., Snaith H. J. High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers — 2015.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИИ CrSiO₂-C

Р.А. Шоманов, Г.Ш.Яр-Мухамедова

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация. Проведен анализ современных методов формирования наноструктурированных композиционных электролитических покрытий CrSiO₂-C. Исследовано влияние концентрации композиционных добавок на микроструктуру антикоррозионных покрытий.

В настоящее время одним из важнейших вопросов в мире является борьба с коррозией и окисление металлов. Композитные электролитические покрытия (КЭП) играют главную роль в решении этой проблемы. Электролитическое композиционное покрытие представляет собой покрытие, состоящее из специальной металлической матрицы и физико-химических свойств дисперсной фазы. Если дисперсные частицы меньше от 100 нм, они входят в состав дисперсной группы наноматериалов и принципиально изменяют свойства матрицы. Поэтому в отдельной группе композиционных электролитических покрытий регулируется понятие, основные свойства и структура электролитических нанокомпозитов и конкретизируется их упаковка, а главное исследования. Местные и зарубежные исследования, проводимые в последние годы, подтверждают, что у производства наноструктурированных керамических композитных изделий с точной формой большое будущее. Также исследования подтверждают, что при подготовке режущих инструментов с высокопрочными и наноструктурированными твердыми сплавами создание и высокопрочных конструкционных материалов, устойчивых к коррозии, упаковки являются основными направлениями с прекрасными будущими ожиданиями. КЭП осаждают из электролитов-суспензий они значительно повышают эксплуатационные свойства металлических поверхностей (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и др.) [1-4].

Таблица 1. Режимы получения и состав электролита-суспензии

Наименование	Единицы измерения	Показатели
Хромовой ангидрид CrO ₃	g/l	250,0...300,0
Серная кислота H ₂ SO ₄	g/l	2,5...3,0
Белая сажа SiO ₂	g/l	5,0...45,0
Температура осаждения, T	K	303...343
Плотность тока, i	A/dm ²	3,0...7,0

Покрытия, полученные из электролитов с различной концентрацией диоксида кремния, при температурах и плотностях тока в 3%-ном растворе NaCl. До испытания образцы предварительно обезжировали, промывали дистиллированной водой до полного смачивания. После 5 h коррозионных испытаний образцы высушивали, упаковывали в

фильтровальную бумагу, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 h и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 g. Обработку результатов проводили по ГОСТ 9.506-87, п 2.6 показатель точности – E определяли по ГОСТ 9.502-82.

Коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли согласно схеме, приведенной в работе [3] и рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} = \text{tg } \alpha, \quad (1)$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность [2-3].

При исследовании нано-КЭП с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 получили результаты качественного и количественного фазового анализа материала а также уточнили параметров решетки, для дальнейшего улучшения антикоррозийных свойств наноструктурированных покрытия CrSiO₂-С.

Литература

1. Яр-Мухамедова Г.Ш. Физико-технологические основы формирования структуры металлических композиционных тонкопленочных систем. - Алматы, 2001. -38 с.
2. Яр-Мухамедова Г.Ш. Айдарбекова Р.Ы., Чукубаева А.Ж. Классификация существующих способов и устройств в соответствии со стадиями процесса формирования композиционного электролитического покрытия (КЭП) Сб. науч.трудов КазНТУ, Алматы, 2004, т.2, с.415-418.
3. Яр-Мухамедова Г.Ш., что такое КЭП и нано-КЭП. //Индустрия Казахстана, Алматы, 2006г. - №7, С.32-35.
4. Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр—Мухамедова Г.Ш. Современное состояние и перспективы развития композиционных покрытий в машиностроении// Вестник КазНТУ- КазНТУ хабаршысы, 2001г.-№3. -С.82-89.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА

¹А.Е.Кемелжанова, ²Т. Лампке, ¹Г.Ш.Яр-Мухамедова

¹КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Технический университет в Хемнице, Хемниц, Германия

Аннотация. Проведено исследование микроструктуры наноструктурированных композиционных электролитических покрытий CrSiO₂-С. Исследовано влияние концентрации композиционных добавок на микротвердость антикоррозионных покрытий.

В качестве износостойких и коррозионностойких электрохимических покрытий могут применяться не только металлы, но и сплавы, в частности, никель–хром [1]. Функциональные свойства электролитических осадков можно улучшить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В отличие от классических гальванопокрытий, КЭП осаждают из электролитов-суспензий [2—5]. КЭП получили распространение благодаря тому, что они повышают эксплуатационные свойства металлических поверхностей (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и др.).

Таблица 1. Режимы получения и состав электролита-суспензии

Наименование	Единицы измерения	Показатели
Хромовой ангидрид CrO ₃	g/l	250,0...300,0
Серная кислота H ₂ SO ₄	g/l	2,5...3,0
Белая сажа SiO ₂	g/l	5,0...45,0
Температура осаждения, Т	К	303...343
Плотность тока, <i>i</i>	A/dm ²	3,0...7,0

Покрyтия, полученные из электролитов с различной концентрацией диоксида кремния, при температурах и плотностях тока в 3%-ном растворе NaCl. До испытания образцы предварительно обезжировали, промывали дистиллированной водой до полного смачивания. После 5 h коррозионных испытаний образцы высушивали, упаковывали в фильтровальную бумагу, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 h и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 g. Обработку результатов проводили по ГОСТ 9.506-87, п 2.6 показатель точности – Е определяли по ГОСТ 9.502-82

Коэффициент трения скольжения электролитических покрытий определяли согласно схеме, приведенной в работе [3] и рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{F_{тр}}{P} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (1)$$

где $F_{тр}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

Пористость во многом определяет коррозионную стойкость покрытий. Пористость определяется суммарным объемом всех пустот (пор) в покрытии, как связанных, так и не связанных между собой.

Твердость покрытий измеряются методом статического вдавливания алмазной пирамидки под малыми нагрузками (от 0,02 до 2 Н) или так называемым методом измерения микротвердости с помощью твердомера.

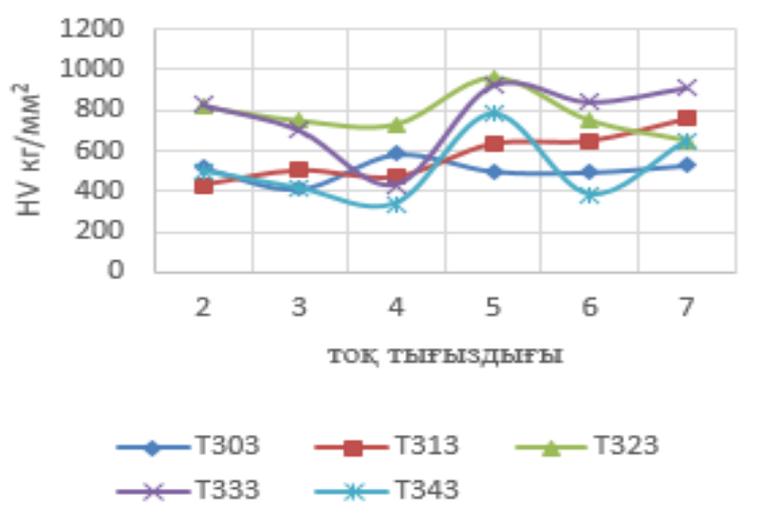


Рис. 1. Влияние плотности тока на микротвердость покрытий при различных температурах

Анализ результатов исследования показал, что изменение температуры электроосаждения неоднозначно влияет на микротвердость нано-КЭП Cr-SiO₂-C.

Литература

1. Яр-Мухамедова Г.Ш. Физико-технологические основы формирования структуры металлических композиционных тонкопленочных систем. - Алматы, 2001. -179 с.
2. Яр-Мухамедова Г.Ш. Айдарбекова Р.Ы., Чукубаева А.Ж. Классификация существующих способов и устройств в соответствии со стадиями процесса формирования композиционного электролитического покрытия (КЭП) Сб. науч.трудов КазНТУ, Алматы, 2004, т.2, с.415-418.
3. Яр-Мухамедова Г.Ш., что такое КЭП и нано-КЭП. //Индустрия Казахстана, Алматы, 2006г. - №7, С.32-35.
4. Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр—Мухамедова Г.Ш. Современное состояние и перспективы развития композиционных покрытий в машиностроении// Вестник КазНТУ- КазНТУ хабаршысы, 2001г.-№3. -С.82-89.
5. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: справ. в 3 т. / Б.С. Бокштейн, Ю.Г.Векслер, Б.А. Дроздовский, Л.М. Капуткина. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. – Т. 2. Строение стали и чугуна. – 526 с.

6. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. / В.К. Григорович. –М.: Наука, 1976. – 230 с.
7. Мощенок В.И. Влияние различных факторов на погрешности измерения микротвердости аустенитной структурной составляющей стали 12X18H10T / В.И. Мощенок, Т.С. Скобло, И.В. Дощечкина и др. // Вестник ХНАДУ. – 2009. – Вып. 42. – С. 68–70.

ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ РЕЗЕРВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА НА ОСНОВЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Болосхаан С^{1.}, Сулейменова М.Ш., Умбеткалиев Қ.А^{2.}, Алипбаев А.Н^{1.}

¹Алматинский Технологический Университет, Казахстан, Алматы

²Казахский Национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы
seryk_bolyshan@mail.ru

Аннотация

Разработаны проекты и условия использования в сфере химии и энергетики для получения пиротехнических резервных источников тока на основе меди и алюминия.

Были произведены расчеты термического баланса и физико-химических свойств пиротехнических композитов на основе меди и алюминия.

Введение

В данное время методы получения химических и резервных источников тока (ХИТ и РИТ) очень актуальны. В Казахстане часто используются источники тока, содержащие высокое количество металла и изготовленные из безводного электролита, в составе которого имеются литий и другие активные металлы (свинец, кадмий, цинк, никель, марганец, ртуть и т.д.). При изготовлении ХИТ уделяется внимания электрохимическую эффективность материалов, то есть электроемкость и потенциал химической реакции. Поэтому, в целях обновления рабочих электродов ХИТ можно увеличить работу и качество химических источников тока путем добавления пиротехнических составов. Если электролиты, полученные из серной кислоты, будут использованы в качестве химического источника тока, резервные источники тока остаются в твердом состоянии [1-3].

Добавления соединений железа, меди, алюминия, цинка, магния в пиротехническую смесь являются одним из основных условия изготовления резервных источников тока. Поэтому, можно предположить что, резервные источники тока на основе меди и алюминия будут перспективным направлением получения источников энергии.

В связи высокой электропроводности меди среди всех металлов, он составляет 60 % энергетики в мире. Из-за красной окраски элемента меди он сохраняет свое свойство под воздействием солнечного света. В данной работе рассмотрены получения резервных источников тока на основе меди и алюминия и изучены их физико-химические свойства [4,5].

Экспериментальная часть

Установка, предназначенная для получения резервных источников тока на основе пиротехнических составов (рисунок 1). Внутри кварцевой трубы расположены образцы пиротехнических резервных источников тока. С помощью вольтамперметрической установки определяем характеристики пиротехнических резервных источников тока. Аргоновый газ используется в виде инертной среды для самовозгорания при нагреве составов пиротехнических резервных источников тока.

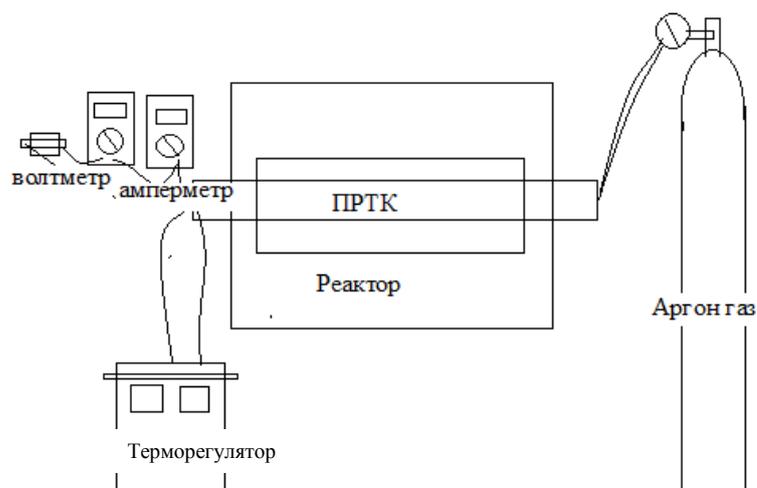


Рисунок 1 – Схема установки получения пиротехнических резервных источников тока

Используются разные стехиометрические соотношения реагентов пиротехнических резервных источников тока. Ниже по результатам экспериментов показаны образцы, полученные при разных соотношениях систем $PbF_2/LiF/Cu$ и $PbF_2/LiF/Al$.

Таблица 1 – Образцы, полученные при разных соотношениях системы $PbF_2/LiF/Cu$.

Эксперимент	Состав и массовая доля, %		
	PbF_2	Cu	LiF
1	61	22	17
2	59	22	19
3	57	22	21

Таблица 2 – Образцы, полученные при разных соотношениях системы $PbF_2/LiF/Al$

Эксперимент	Состав и массовая доля, %		
	PbF_2	Al	LiF
1	82	9	9
2	84	9	7
3	86	9	5

Общие уравнения электрохимических окислительно-восстановительных реакции, протекающих в системе:



Для определения физико-химических свойств пиротехнических источников тока по данным вольтамперической установки максимальное значение тока 0,48 А, для порошка меди 0,98В, для зернистой меди составило 0,47 А и 0,87 В. Такая разница связана с большой

поверхностью меди. Это может привести к минимальному значению сопротивления и соответственно электрохимическая реакция может быть стабильна.

Таблица 3 – Максимальные значения напряжения и электрического тока ПРИТ на основе меди.

Эксперимент	I_{\max} , А	U_{\max} , В
Сu (гранула)	0,45	0,88
Сu(гранула)	0,47	0,87
Сu (порошок)	0,48	0,98
Сu (порошок)	0,47	0,99

На основе экспериментальных данных работы был проведен сравнительный анализ. Сравнили тока и напряжения различных систем на основе порошка и гранулы меди.

Заключение

Будут изучены двухслойные гальванические элементы пиротехнических материалов на основе алюминия и меди и технические способы их подготовки.

Было определено влияния размеров меди на вольтамперметрические характеристики ПРИТ. По результатом эксперимента было установлено, что по сравнению с медью размером 50-60 мкм использование меди размером 60 мкм увеличивает продолжительность и стабильность работы.

Список использованных литератур

1. Просянюк В.В., Суворов И.С., Сигейкин Г.И., Куликов А.В. Пиротехнические источники тока – новый класс устройств резервной электроэнергетики // Российский химический журнал – 2006. -Т.1.№5.- С. 113-119.
2. Дмитриев Т.П., Даулбаев Ч.Б., Дабынов Б.М., Мансуров З.А. Химический источник ток на основе магния и цинка //Горения и плазмохимия журнал -2017 –Т 14. № 1 С. 50-59
3. Даулбаев Ч.Б., Дабынов Б.М., Алиев Е.Т., Мансуров З.А.Пиротехнический состав на основе политетрафторэтилена для инициации резервного источника тока // IX Международный симпозиум «физика и химия углеродных материалов / наноинженерия» международная конференция «наноэнергетические материалы и наноэнергетика -2018 С. 152-154
4. Дудырев, Д.Б. Демьяненко, В.В. Ефанов Комплекс новых пиротехнических средств для обеспечения функционирования малых космических аппаратов//Известия Санкт-Петербургского государственного технического института. -2007, -Т 27. №1 С.2-14
5. Holubowitch N.E., Stephen E., Manek J.I. Electrochemical cells with molten salt eutectic electrolytes and their potential for energy storage applications// power and energy ECS – The electrochemical society-2014 V.14 pp. 414-418

Н-АЛКАНДАРДЫ ЦЕОЛИТ ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРДА ӨНДЕУ

Усетаева С.Т., Бекбосынова Б.Е., Омарова А.А.

Әл-фараби атындағы қазақ ұлттық университеті
altai_sabina@mail.ru

Мұнай-газ өндірудің табиғи ортаға тигізетін зиянды әсерлерін азайту, бүгінгі күннің өзекті мәселесі. Әлем бойынша автокөлік санының артуы, дизель жанармайына деген сұранысты арттыруда. Сондықтан да қоршаған ортаға автокөліктен бөлінген лас газдардың мөлшерін азайту үшін, жанармай сапасын тез арада жақсартуды ғалымдар қолға алуда. Осы мәселеге байланысты әлем бойынша әртүрлі стандарттар енгізілді.

Қазіргі кезде дүние жүзінің мұнай өндірісінде жеңіл мұнай қорының аз қалуына байланысты, ауыр мұнай көп өндірілуде. Мұнайды көп мөлшерде өндіру үшін өте маңызды үдеріс крекинг үдерісі болып табылады.

Крекингтің бірнеше түрі бар. Термиялық крекинг ашық түсті мұнай өнімдерін алу үшін жоғары температура (470 – 500°C) мен қысымда (5 – 6 МПа) өтеді. Мұнда 25 – 40% бензин алынады, оның октан саны төмен (56 – 60). Күкіртті, шайырлы, жоғары парафинді мұнайда термиялық крекинг өнімнің сапасы төмен болады. Октан саны аз, ал керосин және дизель жанар майында күкірт көп, ауыр қалдықтар 30 – 40% болады. Сондықтан осы кезде көбіне катализдік крекинг қолданылады. Бұл әдісте түрлі катализаторлар қолданылады, үдеріс 0,1 МПа-ға дейінгі қысымда, 400–500 °С температурада жүргізіледі. Мұнайды, әсіресе, керосин мен газойль фракцияларын катализдік крекинг арқылы өндейді. Осындай әдіспен октан саны 80 – 90 болатын бензин алуға болады. Келесі кестеде тетрадеканның La-Zn-Co/Al₂O₃+ZSM катализаторында айналу процестерінің температураға тәуелділігі көрсетілген

Өнімдер, %	350 ⁰ С	400 ⁰ С	450 ⁰ С	500 ⁰ С
∑Парафиндер	30,9	12,9	10,5	9,2
∑Изо-алкандар	17,3	18,6	22,3	26,8
∑Олефиндер	13,4	15,8	12,7	17,2
∑Ароматты көмірсутектер	7,9	8,5	9,0	11,3
∑Мұнай көмірсутектері	3,9	6,6	7,6	9,0
Өңделмеген (тетрадекан)	26,6	37,6	37,9	26,5
Конверсия	73,4	62,4	62,1	73,4
Октан саны зерттуші әдіс бойынша	87,8	100,9	91,2	90,4
Октан саны маторлы әдіс бойынша	74,5	77,8	66,4	79,1
Сұйық фазаның шығуы	80,0	73,3	66,0	60,0
Ескерту - P=0,1МПа, V=1,5ч ⁻¹				

Модифицирленген цеолитқұрамды катализаторларды өндегенде бір мезгілде және қатарлас бірнеше реакциялар жүреді: крекинг, дегидрлеу, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование.

Синтезделген катализатордың активті орталықтарының табиғаты, күйі және құрылымы физика – химиялық (электронды микроскопия, инфрақызыл спектроскопия, БЭТ) әдістермен зерттелді.

КОЛЬМАТАЦИОННО-СУФФОЗИОННЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МОДЕЛИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Жакыпбай А.Н., Сейдін М.Қ., Санатова А.Қ., Хамзина Б.С.

Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
madina_seidyn@mail.ru

При фильтрации жидкости, содержащей твердые суспензии, происходит изменение основных физических свойств пористой среды: пористости, проницаемости, объемного веса и т. д. Такие изменения называются фильтрационной деформацией почвы (земли).

К деформации фильтрации относятся кольматация почвы, выход мелких частиц из пористой среды и др. Фильтрующие деформации различают неравномерную и равномерную. Под равномерной фильтрационной деформацией понимается деформация, при которой поперечное сечение фильтра изменяется по времени, но неизменно по координатам. При неравномерной фильтрационной деформации поперечное сечение фильтрации изменяется как по времени, так и по длине. В качестве деформации равномерной фильтрации можно считать состояние "чистой" суффозии, при этом по длине губчатого канала разрываются мелкие частицы, не отстаивая, фильтрующим течением выходят за пределы рассматриваемой территории пористой среды. Примером неравномерной фильтрационной деформации можно считать состояние суффозии, в процессе фильтрации которой прерываются мелкие частицы, и степень наполнения пористого русла изменяется как по времени, так и по координату. Заделка пористого пространства частицами примесей и освобождение от них имеют значение в технике и технологии процессов, основанной на фильтрации дисперсных систем.

Следующей зоной, использующей процесс фильтрации дисперсных систем, является гидротехника, мелиорация и охрана окружающей среды. Есть некоторые работы, посвященные этой теме [22-31]. Здесь процесс кольматации предполагает положительное влияние на одни и те же процессы, на другие – отрицательное влияние. Кроме того, процесс суффозии, то есть выход частиц из средних пористостей фильтрационным потоком, имеет большое значение для многих технических приложений.

Уравнение баланса вещества при движении жидкости, содержащей частицы в пористой среде выведено в работе [32]. При равенстве местного изменения концентрации твердых частиц в жидкости во времени – учитывая, что диффузионные явления не учтены,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.1)$$

где: ρ – плотность насыщения загрузки осадком, собранным в единице объема элементарного слоя загрузки на то время, v – скорость фильтрации.

В дополнение к (1.1) рассматривается интенсивность процессов кольматации и суффозии:

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = bc - \frac{a}{v} \rho, \quad (1.2)$$

где: a , b – параметры.

(1.1), (1.2) принимается следующее уравнение:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t} + a \frac{\partial c}{\partial x} + b \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (1.3)$$

или в аналоговом виде:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial t} + a \frac{\partial \rho}{\partial x} + b \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

$c(t, 0) = c_0$, $c(0, x) = c_0 \exp(-bx)$ в договоре (1.3) интегрально принимается следующее решение, где: c_0 - устойчивая концентрация

$$c(t, x) = c_0 e^{-bx} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(bx)^{n-1}}{(n-1)!} \tau_n e^{-at},$$

где: τ_n at зависящая функция, которая определяется следующим выражением:

$$\tau_n = \tau_{n-1} - \frac{(at)^{n-2}}{(n-2)!}, \quad \tau_1 = e^{at}.$$

Как установлено в работе [2], (1.1) не учитывает изменения характеристик фильтрации, которые происходят за счет изменения модели. Кроме того, предполагается, что скорость фильтрации не повлияет на задержание частиц, но эта формулировка недостаточно доказана.

Литературы:

1. Хужаёров Б.Х. Модель многокомпонентной кольматационно-суффозионной фильтрации // Инж.-физ.журнал.1994. Т. 66, № 4, С.427-433.
2. Избаш С.В. Экспериментальные исследования фильтрационных деформаций двух смежных разнородных слоев грунта // Изв. НИИГ, 1934, №14.
3. Избаш С.В. Фильтрационные деформации грунта // Изв. НИИГ, 1996, №10, С.28-32.
4. Минц Д.М. Фильтрация молокоцентрированных водных суспензий через зернистые слои. Науч.тр. Акад. коммун. хоз. им. К.Д.Памфилова, вып. 2-3, 1951.
5. Шехтман Ю.М. Фильтрация молокоцентрированных суспензий. М.: Изд. АН СССР. 1961.С.212.
6. Хужаёров Б.Х. Модель фильтрации суспензии, учитывающая суффозии и кольматацию // В сб. «Математические модели и численные методы нелинейных колебаний», Тр. СамГУ. 1990. С.78-81.

ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА

Абдиразак Сухраб, Г.Ш. Яр-Мухамедова

Основным требованием для продления срока службы деталей машин и приборов, работающих в условиях мультиплексирования, является получение материалов с высокой твердостью поверхности.

Пополнение этих свойств возможно за счет образования износостойких слоев на поверхности поверхности. Одним из перспективных способов повышения износостойкости является использование электрохимических покрытий. Покрытия, которые состоят из металла и различных компонентов из различных веществ, значительно улучшают механические и коррозионные свойства используемых продуктов без изменения их внешней формы. Эти качества создают предпосылки для их использования в различных отраслях промышленности. С другой стороны, в большинстве электрохимических покрытий существует проблема адгезии к металлическому продукту, что ограничивает объем их использования. Основным способом повышения адгезии металла к металлам покрытия является создание переходных диффузионных слоев.

Эти наноматериалы в основном используются для предотвращения коррозии деталей машин, так как они очень устойчивы к коррозии.

Метод СЭМ является наиболее оптимальным методом нанесения электролитического покрытия.

В разделе, посвященном литературному обзору, он ознакомится с основными свойствами, структурой и использованием этого наноматериала. Основная актуальность этой диссертационной работы заключается в том, что она очень желательна для деталей оборудования, и она очень эффективна и доступна для поиска. Поэтому в будущем я думаю, что важность этого наноматериала возрастет и будет востребована. Важность защитных гальванических покрытий предопределяет поиск новых способов их получения и улучшения их свойств. Одним из таких является способ получения гальванических покрытий с включенными в них инородными частицами другой фазы. По современным представлениям такие покрытия можно квалифицировать как композиционные электрохимические покрытия (КЭП), которым в большей или меньшей степени свойственны общие черты: существенное увеличение адгезии и ко-гезии, возможное повышение микротвердости и износостойкости, уменьшение пористости, повышение антикоррозионных свойств. В качестве дисперсной фазы с целью повышения их механических свойств и коррозионной стойкости, применяют самые разнообразные дисперсные материалы: бориды, оксиды, нитриды, карбиды, силициды и др. При этом форма частиц может быть также разнообразной: сферической, многогранной, слоистой и нитевидной.

Наноалмаз в настоящее время рассматривается как перспективный материал для наполнения и упрочнения металлической матрицы в композиционных гальванических покрытиях. Наноалмазы обладают комплексом уникальных свойств, отличающих их от известных наполнителей, имеют большую удельную поверхность (до 450 м²/г), сверхмалые размеры (4—6 нм), форму близкую к овальной или сферическую и высокую поверхностную

энергию. Частицы наноалмаза имеют сложную структуру: ядро (~4 нм) из классического кубического алмаза и углеродную оболочку вокруг ядра из переходных рентге-ноаморфных структур углерода толщиной 0.4—1 нм (получено О. Шендеровой, США). Специальная модификация поверхности очищенных наноалмазов и введение их в электролит в виде водной суспензии позволяют создать устойчивые высокодисперсные суспензии даже в среде сильных электролитов. Нахождению наноалмазов во взвешенном состоянии способствуют газовыделение и тепловая конвекция в процессе получения металл-алмазных КЭП.

Целью данной работы являлось изучение процессов образования композиционных покрытий хрома с наноалмазами, влияния на качество покрытий наночастиц алмаза, а также изучение свойств покрытий, вплоть до случая получения только алмазного покрытия (пленки) без хрома.

CREATION OF SORBENTS FOR PURIFICATION OF WATER FROM OIL POLLUTIONS

^{1,2}Nurgain A., ^{1,2}Akbayeva N.T., ^{1,2}Nazhipkyzy M., ²Seitkazinova A.R., ³Alfe M.

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

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

³Istituto di Ricerche sulla Combustione-CNR, Napoli, Italy

nurgain93@mail.ru

The current scale of production, transportation and processing of oil and gas, the widespread use of products of their processing in various industries determines the appearance of massive sources of environmental pollution [1-3].

Now in the world about two hundred different sorbents are produced or used to eliminate oil spills, which are divided into inorganic, natural organic and organomineral, as well as synthetic ones [4]. The quality of sorbents is determined mainly by their capacity in relation to oil, degree of hydrophobicity, buoyancy after oil sorption, the possibility of oil desorption, regeneration or utilization of the sorbent. The use of sorbents can be combined with mechanical methods of oil collection. Moreover, mechanical methods can be used both before and after the use of sorbents that fix oil and prevent the formation of emulsions [5].

Inorganic sorbents include clays of various types, diatomaceous rocks (mainly loose diatomite - kieselguhr), sand, zeolites, tuffs, pumice, etc. It is clay and diatomites that make up the bulk of the product on the sorbent market due to their low cost and the possibility of large-scale production. This also includes sand used to backfill small spills of oil and oil products. However, the use of inorganic sorbents is ineffective from the point of view of environmental criteria. First of all, they have a very low capacity (70-150% in oil and do not hold light fractions such as gasoline, kerosene, diesel fuel). When liquidating oil spills on water, inorganic sorbents sink with oil, without solving the problem of purifying water from pollution. Finally, practically the only methods for utilization of these sorbents are their washing with extractants or water with surfactants, as well as burning.

Natural organic and organomineral sorbent is the most promising for the elimination of oil pollution. Most often, wood chips and sawdust, modified peat, dried grain products, wool, and waste paper are used. One of the best natural sorbents comparable in its oil intensity to modified peat is wool. One kilogram of wool can absorb up to 8-10 kg of oil, while the natural elasticity of the wool allows you to squeeze most of the light oil fractions. Unfortunately, after several such wringes, the wool is saturated with bitumen and becomes unsuitable for further use.

For humans, water has an important production value: it is a transport route, and a source of energy, and raw materials for producing products, and an engine cooler, and a purifier, etc. The problem of maintaining water quality is currently the most urgent. Thus, preparation of sorbents does not lose its relevance.

In this work, soot having hydrophobic properties containing iron nanoparticles such as cobalt, nickel, and iron was synthesized. A feature of synthesized soot is that metal nanoparticles bind a nanosized carbon layer, which prevents their aggregation and oxidation in air. Particle sizes range from 30 to 80 nm.

The soot obtained is proposed to be used for sorption of residual oil products on the surface

of water resources, which pollute the environment and damage the environment.

References:

1. Ismagilov F.R., Vol'tsov A.A., Aminov O.H., Safin P.P., Plechev A.B. Ekologiya i novyye tekhnologii ochistki serovodorodsoderzhashchikh gazov. –Ufa: «Ekologiya», 2000. – S. 214.
2. Petru A. Promyshlennyye stochnyye vody. – M.,1965. – S. 327.
3. Egle Anuzyte, Vaidotas Vaisis Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement // Energy Procedia 147. – 2018. – P. 295-300.
4. Artemov A.V., Pinkin A.V. Sorbtsionnyye tekhnologii ochistki vody ot neftyanykh zagryazneniy // Voda: Khimiya i ekologiya. – 2008. – №1. – S. 18-24.
5. Arens V.ZH., Gridin O.M. Effektivnyye sorbenty dlya likvidatsii neftyanykh razlivov // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. – 1997. – S. 32-37.

SORBENTS BASED ON DIATOMITE

^{1,2}Nazhipkyzy M., ^{1,2}Nurgain A., ^{1,2}Turganbay A., ^{1,2}Zhaparova A.A., ²Izdik N., ³Alfe M.

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

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

³Istituto di Ricerche sulla Combustione-CNR, Napoli, Italy

Introduction

Water makes up most of any organisms, both plant and animal, in particular, in humans, it accounts for 60-80% of body weight. Water is the habitat of many organisms, determines the climate and weather changes, helps cleanse the atmosphere of harmful substances, dissolves, leaches rocks and minerals and transports them from one place to another, etc. For a person, water has an important production value: it is a transport route, an energy source, raw materials for producing products, an engine cooler, a purifier, etc.

Lead is one of the main environmental pollutants that is harmful to the nervous system, liver and brain [1]. Lead is found in waste from various industries, such as battery production, printing, dye production, ceramic and glass production, ammunition production and mining tails [2]. Therefore, the removal of lead ions from wastewater is very important in terms of defensive the environment and public health. Several methods were used to remove lead ions from wastewater [3], including chemical deposition, ultrafiltration, reverse osmosis, electrodialysis, ion exchange, flotation, and adsorption. The adsorption process is universally taken into account to remove metal ions due to its simplicity, moderate operating conditions, and economic feasibility [3-5]. So, the purification of water from heavy metal ions is an important process for human life, and the creating of new types of sorbents for the removal of heavy metals from water is still relevant. There are various methods for preparing samples of nanostructured materials: sol-gel process, electro-spark dispersion, and electric explosion. The choice of the method for preparation nanoparticles depend on the physical and chemical characteristics which is necessary for the final product, such as size, dispersion, chemical miscibility and its total cost. In work [6], it was considered the method of electro-dispersion for preparation of nanostructured materials, for the aim of their further application to create modified zeolites. The final nanostructured product can be applied in designing a new filter system for water purification.

Nowadays modified nanostructured sorbents are broad used in water purification processes. Thus, in work [6] zeolite samples from "Holinskoe" mineral deposit, which have a size smaller than 0.1 mm, have been modified with Al and Fe particles prepared using electro-spark dispersion. The properties of the obtained modified sorbents has been tested by sorption test, when removing ions Pb^{2+} , Fe^{3+} and Cd^{2+} from the model solutions in static conditions. BET analysis shown that rising the iron content in the samples of nanostructured modified sorbents does not impact the rize in specific surface area and pore volume of the obtained sorbents. The concentrations of heavy metals have been analyzed by stripping voltammetry and photolorimetry. Obtained nanostructured modified sorbents inferential a high performance of sorption of heavy metals [6].

Diatomite is a loose, naturally cemented porous and facilitated rock of sedimentary origin. It is a variety of biological sedimentary minerals with abundant natural pores. It mainly consists of SiO_2 with small concentrations of impurities, including Fe_2O_3 , CaO , MgO , and organics [7, 8]. Due

to the ordered porous structure, large surface area, good chemical stability, excellent sorption ability and low price, diatomite is widely used for adsorption of heavy metals and organic chemicals [9, 10].

The aim of this work is adsorption of Pb^{2+} ions on natural diatomite.

The analysis of the results of adsorption of Pb^{2+} ions on natural diatomite was performed.

The morphological features of the samples were studied on a Quanta 200i 3D scanning electron microscope (SEM), FEI Company, USA, in the Open type nanotechnology laboratory at al-Farabi Kazakh National University.

Thus, diatomite is special interest among natural sorption materials.

In this work, we analyze the results of the adsorption of Pb^{2+} ions on natural diatomite (crushed using a mortar), on natural diatomite (after mechanical activation), and on composite materials based on diatomite and carbon nanotubes. It was found that the maximum degree of removal of Pb^{2+} ions from solutions with a concentration of 100 mg /l for diatomite (crushed with a mortar) is 98 and 97%, with a mixing time of 30 and 120 minutes, respectively.

References:

1. Q. Li, J. Zhai, W. Zhang, M. Wang, J. Zhou, Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(II) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *J. Hazard. Mater.* 141. – 2007. – P. 736–744.
2. M. Irani, A.R. Keshtkar, M.A. Mousavian, Preparation of poly(vinyl alcohol)/tetraethyl orthosilicate hybrid membranes modified with TMPTMS by sol–gel method for removal of lead from aqueous solutions, *Korean J. Chem. Eng.* – 2012. – P. 1–7.
3. M. Irani, M. Amjadi, M.A. Mousavian, Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite, *Chem. Eng. J.* 178. – 2011. – P. 317–323.
4. M.M. Matlock, B.S. Howerton, D.A. Atwood, Chemical precipitation of lead from lead battery recycling plant wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41. – 2002. P. 1579-1582.
5. Hoda Beheshtia, Mohammad Irani. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions using diatomite nanoparticles. *Desalination and Water Treatment.* – 2015. – P. 1-7.
6. E. Plotnikov, I. Martemianova, D. Martemianov, S. Zhuravkov, O. Voronova, E. Korotkova, V. Silnikov. Water Purification with Natural Sorbents: Effect of Surface Modification with Nano-Structured Particles. 16th International Scientific Conference “Chemistry and Chemical Engineering in XXI century” dedicated to Professor L.P. Kulyov, CCE 2015. *Procedia Chemistry* 15. – P. 219-224. – 2015.
7. J. Wang , D.H. Liu , Y.Y. Wang , B.H. Hou , J.P. Zhang , R.S. Wang , X.L. Wu , *J. Power Sources* 307. – 2016. – P. 738-745.
8. M.S. Wang, L.Z. Fan, M. Huang, J. Li, X. Qu *J. Power Sources* 219. – 2012. – P. 29-35.
9. L. Xu, X. Gao, Z. Li, C. Gao. *Desalination* 369. – 2015. – P. 97-104.
10. P. Cong, S. Chen, H. Chen. *Constr. Build. Mater.* 30. – 2012. – P. 495-499.

ИЗУЧЕНИЕ ПЛЕНОК СОДЕРЖАЩИХ ГРАФЕН НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ЭПР

¹Рябкин Ю.А., ²Байтимбетова Б.А.

¹Физико-технический институт, Алматы, 050032¹

²Сәтбаев Университеті, Алматы, 050013

В настоящее время алюминий и его сплавы широко используются в промышленности благодаря своим многочисленным достоинствам: легкости и простоте в обработке, высокой тепло- и электропроводности и относительно невысокой стоимости. В частности, они широко используются в электротехнической промышленности для изготовления обкладок конденсаторов и деталей для разных приборов. Однако, возможности его использования несколько ограничиваются тем, что он подвержен коррозии в некоторых агрессивных средах.

Эта проблема может быть решена путем создания на алюминии защитного покрытия, которое должно быть химически инертным и достаточно плотным, чтобы препятствовать проникновению агрессивного агента сквозь материал покрытия к алюминию. Это позволит расширить области применения изделий из алюминия, улучшить их некоторые характеристики и увеличить срок их службы.

Можно предположить, что углерод является подходящим материалом для создания защитных покрытий, так как основные углеродные материалы (графит и алмаз) химически инертны при комнатных температурах.

Свойства покрытия определяются не только его материалом, но и в значительной мере способом его нанесения. Осаждение покрытий в магнетронном разряде является хорошо зарекомендовавшим себя методом создания плотных и однородных покрытий с хорошей адгезией. Главными преимуществами магнетронных систем является высокая скорость нанесения покрытий и низкие давления рабочего газа.

Алюминиевые пленки широко используются в качестве защитных покрытий для компонент различных устройств благодаря их высокой химической устойчивости [1]. К сожалению, тонкие пленки оказываются механически значительно ослабленными по сравнению с соответствующим объемным материалом. Их существенного укрепления можно достичь путем применения монослойного графена—материала с уникальными прочностными свойствами. Графен также имеет довольно высокую температуру плавления (~ 4900K) [2], что позволяет надеяться на использование алюмино-графеновых покрытий при более высоких температурах, чем для чисто алюминиевых покрытий, имеющих температуру плавления 933K. Экспериментально было показано наличие у графена высокой подвижности электронов [3] и сверхвысокой теплопроводности [4,5]. Для улучшения тепловых свойств алюминиевых покрытий использовались ультратонкие пленки AlN [6]. Однако они показали химическую нестойкость по отношению к образованию гидроксида алюминия в воде при 373K и по отношению к формированию Al₂O₃ при температуре 1273K в воздухе. Кроме того, покрытия пленкой AlN имели в 4 раза большую шероховатость, чем покрытия в виде Al₂O₃. Пленки могут применяться как тонкопленочные покрытия, мембраны и использования для гибкой электроники. Диэлектрические свойства естественным образом

окисленной пленки алюминия на графене позволяют использовать ее для изготовления электрических затворов [7].

Это делает его интересным материалом для применения в опто- и наноэлектронике, фотонике и для создания композитных материалов, проводящих красок и покрытий [2].

Большинство имеющихся методов получения углеродных пленок связаны с механическим [1-3] или химическим [2] расщеплением графита, а также эпитаксиальным ростом графеновых пленок. Однако, эти методы не дают возможности получения графена большой площади и высокого качества.

Значительный прогресс был достигнут недавно с помощью метода химического осаждения графена из газовой фазы (CVD-метод) на Ni-подложку с последующим перенесением его на произвольную подложку [3]. Хотя полученные таким образом сплошные графеновые пленки имеют большую площадь, микроскопически они имеют значительный разброс по толщине от десяти до одного графенового слоя [3]. Соответствующие домены одно- и двуслойного графена имеют латеральные размеры всего около 5 мкм.

Целью настоящей работы являются исследования парамагнитных свойств графеновых графеносодержащих пленок на подложке из алюминия методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Образцы получали путем воздействия органических растворителей на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использованием ультразвукового поля для усиления эффекта расслоения [8-9]. Помещали эту массу на различные подложки (0,5 м²) и с помощью специального устройства распределяли ее по площади этих подложек до толщины от одного до нескольких графеновых слоев. В результате этого воздействия образовывались графеносодержащие пленки на подложке из алюминия.

Измерения парамагнитных характеристик образцов проводились методом ЭПР спектроскопии при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР фирмы JOEL JES-FA200 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. Сигнал от исследуемого образца записывался между 3-й и 4-й компонентой 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 после детектирования подавался для распечатки спектра ЭПР на принтер. ЭПР спектры калиброваны по известной методике согласно [10-11].

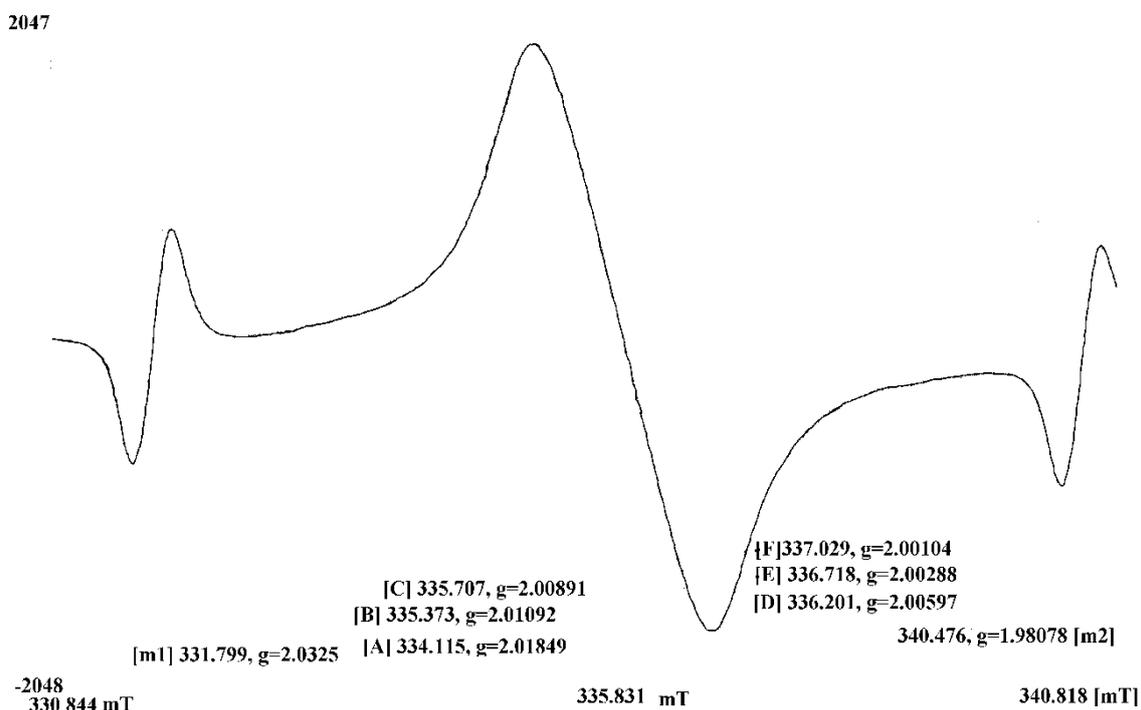


Рис.1 ЭПР спектр графенсодержащих углеродных материалов на подложке алюминия

Проведено изучение спектра ЭПР образца в зависимости от угла между плоскостью подложки относительно направления магнитного поля путем вращения образца. Спектры последовательно снимались при фиксированных углах вращения: 0° , 30° , 60° и 90° . Было установлено, что ширина линии, амплитуда сигнала ЭПР и g-фактор линии меняется при этом незначительно. На спектре наблюдаются изгибы, позволяющие выделить вклады в суммарную линию от графенов, нанотрубок и графитов.

Литература

- [1] Daniel C., Mucklich F. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 242. P. 140–146.
- [2] Zakharchenko K.V., Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 23. N 20. P. 202–206.
- [3] Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. Vol. 6. N 3. P. 183–191.
- [4] Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. N 3. P. 902–907.
- [5] Seol J.H., Jo I., Moore A.L., Lindsay L., Aitken Z.H., Pettes M.T., Li X., Yao Z., Huang R., Broido D., Mingo N., Ruoff R.S., Shi L. // Science. 2010. Vol. 328. N 5975. P. 213–216.
- [6] Chanchani R., Hall P.M. // IEEE Compon., Hybrids, Manufact. Technol. 1988. Vol. 11. N 3. P. 427–432.
- [7] Nam Y., Lindvall N., Sun J., Park Y.W., Yurgens A. // Carbon. 2012. Vol. 50. N 5. P. 1987–1992.
- [8] Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А. Исследование графеновых структур, образующихся при воздействии ультразвукового поля на графит. // Вест. КазНТУ. Сер. технические науки. - 2015, -№2. -214-220.
- [9] Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М. Способ получения графена. Патент 2013/0559.1

[10] Ryabikin Yu.A., Zashkvara O.V., Denisova A.A., Melikhov V.D., Ibragimov Sh. Investigation of the irradiated intermetallic compound Mn_5Zn_{21} by electron paramagnetic resonance. *Physics of metals and metal science.* 67(1) (1989) 65-72.

http://impo.imp.uran.ru/fmm/Electron/vol67_1/main.html

[11] Ryabikin Yu.A., Zashkvara O.V., Melichov V.D. Magnetic Resonance in Intermetallide Co_5Zn_{21} and Mn_3Zn_{21} . *Modern application of EPR/ESR from Biophysics to Material Science Proceeding of the first Asia-Pacific EPR/ESR Symposium.* Hong-Kong (20-24 January 1997) Springer 636-644.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE INVESTIGATION OF POLYMERS

Ryabikin Yu. A.¹, Baitimbetova B. A.², Lebedev I.A¹, Serikkanov¹

¹ Physical-Technical Institute, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, 050032

²Satbaev Kazakh National Technical Research University, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, 050013

Electron paramagnetic resonance (EPR) is particularly useful in studying the absorbed dose. This method provides significantly higher rates of dose determination accuracy [1-2].

A key aspect of studies is identifying features of the shape and parameters of the EPR spectra of polymers and components of food products, the nature of the accumulation of free radicals in them under the influence of γ -irradiation.

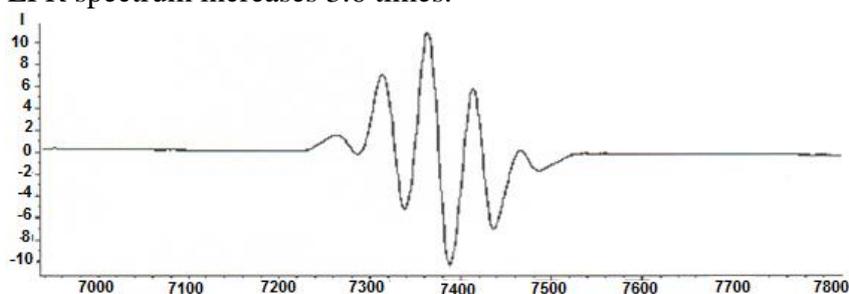
Alanine free radical gives a characteristic EPR signal, the intensity of which is proportional to the absorbed dose, but does not depend on the power and energy of radiation, and also weakly depends on the temperature and humidity of the medium. For this reason, alanine dosimetry is equally suitable for installations using electron, X-ray or gamma irradiation [3]. The spectrum of irradiated alpha-alanine contains 5 peaks, located at an equal distance from each other with a ratio of amplitudes of 1: 4: 6: 4: 1 [4].

EPR spectroscopy was used to assess the radiation sensitivity of alanine to alpha radiation with respect to a certified source of gamma radiation ^{60}Co .

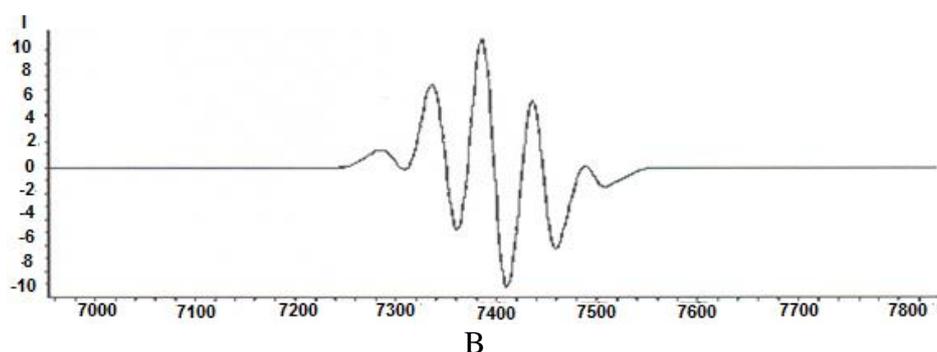
The results of this study indicate that the radiation sensitivity, estimated from the amplitude of the alanine EPR spectrum, under the action of gamma radiation was 1.5 ± 0.2 times higher than under the action of alpha radiation from a ^{239}Pu source with an energy of 5.14 MeV [5].

This study has shown that alanine is characterized by a high yield of radiation-induced radicals, stability of the EPR signal and equivalence to biological tissues and water. Radiation sensitivity of alanine to photons does not depend on the dose rate [5]. Based on these advantages, alanine is considered and used as a valuable alternative to thermoluminescent dosimeters and ionization chambers used to estimate doses in radiotherapy [6-8].

EPR spectra were recorded at room temperature on an upgraded spectrometer of the IRES-1001 type. The EPR spectra of γ -irradiated alanine samples up to 0.5 and 5 kGy are shown in Figure 1. From the graph we can see that both spectra are five-line with an intense central line with $g = 2.008$. With an increase in the dose to 5 kGy, the amplitude of the EPR spectrum increases 3.6 times. The results, as shown in figure 1, indicate that with an increase in the dose to 5 kGy, the amplitude of the EPR spectrum increases 3.6 times.



a



a - 0,5 kGy; b - 5 kGy

Figure 1. EPR spectra of γ -irradiated alanine

Thus, the EPR study of γ -irradiated model polymer at ~ 300 K showed that the EPR spectrum of α -alanine in the dose range $0.5 \div 5$ kGy consists of lines belonging to a quadruplet and a singlet.

The results of this investigation show that the features of the shape and parameters of the EPR spectra and curves of accumulation of free radicals of model polymers (α -alanine) depending on the γ -irradiation dose at ~ 300 K are revealed.

These experiments confirmed that the accumulation of quadruplet and singlet-type free radicals takes place in both model polymers. However, in PMMA, this process proceeds at higher (> 120 kGy) radiation doses compared to α -alanine. In this regard, alanine is the best dosimetric material for determining low doses of absorption than polymethyl methacrylate.

Reference

1. International Recommendation OIMLR 132. Alanine EPR dosimetry systems for ionizing radiation processing of materials and products. International organization of legal metrology – 2001. – P. 20.
2. Desrosiers M.F., Peters M., Puhl J.M. A study of the alanine dosimeter irradiation temperature coefficient from 25 to 80 C° // Radiation Physics and Chemistry– 2009. –Vol. 78. – P. 465-467. Rucovodstvo po voprosam dozimetrii. Vved. 18.12.2008. M.: Standartiform – 2009. – P.20.
4. Mohamed A. Morsy. Simple EPR/alanine dosimeter for medical application // Open Journal of Radiology – 2012. – Vol. 2. – P. 120-125.
5. Chailov A.M., Ivannicov A.I., Ckvortzov V.G. and et all. Otzenka otnositelnoi radiatsionnoi chustvitelnosti alanine k alpha –islucheniю metodom spectroscopu electronnogo rezonanca // Radiaztya I risk. 2016. Tom 25. № 1. С.76-84
- 6 Lina M., Garcia T., Lourenço V., Cui Y., Chen Y.Z., Wang F. Bilateral comparison of an alanine/ESR dosimetry system at radiotherapy dose levels. *Radiat. Meas.*, 2010, vol. 45, pp. 789-796.
7. Rech A.B., Barbi G.L., Ventura L.H., Guimaraes F.S., Oliveira H.F., Baffa O. In vivo dose evaluation during gynaecological radiotherapy using L-alanine/ESR dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, 2014, vol. 159, no. 1-4, pp. 194-198.
8. Bassler N., Hansen J.W., Palmans H., Holzscheiter M.H., Kovacevic S., the AD-4/ACE Collaboration. The antiproton depth-dose curve measured with alanine detectors. *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B.*, 2008, vol. 266, pp. 929-936.

OBTAINING CELLULOSE MICROFIBERS BASED ON WASTE PLANT MATERIALS

^{1,2}Taurbekov A., ¹Chernoglazova T., ³Fierro V., ^{1,2}Mansurov Z.

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
³Université de Lorraine, CNRS, IJL, Épinal, France

Introduction

Considering the problems of ecological safety, economical use and renewal of natural resources and, taking into account the increasing volumes of paper production, the use of fallen leaves instead of wood for paper production is actual. The main component in fallen leaves is cellulose (60 - 80%), which can be isolated and used, in home production, as a substitute for wood pulp and cotton linters [1].

Cellulose is the most abundant polymer in nature. It is an important component of cell walls of different parts in green plants. Cellulose materials are different depending on the extraction method and they have unique properties despite the common character of their chemical composition. So, they are subdivided into fibrillary (i.e. fibers), crystalline and bacterial varieties, and can be obtained from different raw materials [2].

Cellulose consists of beta -1,4- linked glucopyranose groups forming a linear homopolymer where monomers are rotated 180 degrees relative to each other. Each monomer has three hydroxyl groups, which determine the properties of cellulose such as hydrophilicity, chirality, biodegradability, etc. [3].

The aim of investigation was the isolation of cellulose microfibrils from leaves by boiling delignification and paper production from the obtained cellulose with wollastonite additives.

Experimental part

The experiments were performed in the following stages: study of the chemical composition of fallen leaves, obtaining of cellulose and production of paper. The content of cellulose varied within 45-80%, a part from cellulose, lignin containing components, hemicellulose were detected. The ash content was within 2%. The most optimal conditions for delignification (boiling time 120 minutes, the boiling temperature 90°C in a 20% alkaline solution of NaOH) were chosen for sustainability of the method with minimum consumption of resources. To study the surface of cellulose microfibrils, optical microscopy (Digital Microscope) was used.

A schema of the process is showed in Figure 1, including: collection of leaves, delignification, waste removal, filling, whitening and drying, milling and, production of paper.



Fig.1. The main processes for boiling isolation of cellulose

Results

Thus, as a result of investigations, the following can be noted:

1. The chemical composition of fallen leaves was studied. The possibility of obtaining cellulose for production of paper from fallen leaves with high quality indices was shown;
2. The main experimental conditions of boiling for production of microfibrillar cellulose (temperature, duration, consumption of boiling reagent) were determined;
3. The possibility of using agricultural waste – fallen leaves – in the composition of paper production was experimentally confirmed.



Fig.2. Paper manufacturing in laboratory



Fig.3. – a) Carton board; b) Optical microscope pictures (200x)

Conclusion

The possibility of using fallen leaves as an alternative to wood in paper production was experimentally showed, this allowing home enterprises to use renewable raw materials, expanding the raw material base and, reducing the cost of finished products.

Literature

1 Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. -Vol. 44. – P. 3358-3393.

2 Nechyporchuk O., Belgacem M.N., Bras J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances // *Ind. Crops. Prod.* – 2016. – Vol.93. – P. 2-25.

3 George J., Sabapathi S.N. Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications // *Nanotechnology, Science and Applications.* – 2015. – Vol. 8, № 45. – P. 45-54

THE GRAPHENE OXIDE MEMBRANES FOR SEAWATER DESALINATION

Seitzhanova Makpal Azizovna^{1,2*}, Mansurov Zulkhair Aimuhametovich^{1,2},
Roberto Di Capua³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave. 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr Street, 172, Almaty, Kazakhstan

³Department of Physics, University of Naples “Federico II”, Via Cintia, 80126 Naples, Italy

*makpal_90.90@mail.ru

Abstract

Graphene oxide (GO) membranes formed by GO nanosheets can separate salts from water. In this work, the results of the influence of total inorganic ions on the structure of GO membranes and the separation performance are presented. The fabricated GO membranes were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Desalination performance for different salts (NaCl, KCl, MgCl₂, CaSO₄ and MgSO₄) was analyzed by atomic absorption flame emission spectrophotometry. The effect of salt ions on the structure of GO membrane was ascribed to their relatively large size but weak attraction with GO nanosheets. These findings highlight the importance of introducing strong covalent bonds between GO nanosheets to stabilize the structure and separation performance of GO membranes for water purification.

Key words: desalination, graphene, rice husk, carbonization, exfoliation, chemical activation

Introducton

Desalination is a technology and a process that removes most of the salts from salt water [1]. The utilization of membranes increases significantly every year, and they have been subjects of very recent reviews [2-3]. The development of nanotechnologies and nanomaterials makes it possible to improve the structure and properties of water-permeable membranes. Carbon nanotubes, water channel proteins, molecular sieves, and metal-organic framework compounds have had a significant impact on the permeability flux of the reverse osmosis membrane. In particular, the recent appearance of graphene nanochannels for the rapid flow of water attracted attention for the preparation of desalting membranes: among the several research approaches to the fabrication of membranes for desalination, those looking at graphene-based derivatives are attracting special attention and are considered among the most promising ones. However, significant limitations are currently represented by the lack of control of performances and by the poor fouling and chemical resistance [3, 4]. Research efforts are therefore spent to optimize desalination performances, but also to improve membranes resistance for effective low cost; in this sense, an alternative route can be offered by the synthesis of carbon membranes from inexpensive byproduct such as rice-husk [5, 6]. This article is devoted to the methods of synthesis, the properties and applications of the graphene-derived membranes.

Experimental

GO membrane fabrication GO membranes were prepared by two methods: vacuum filtration and immersion precipitation method (NIPS technique) [7]. In the first method (Fig. 1), the GO powder was dispersed in deionized (DI) water and sonicated for 2 h. Unless otherwise specified, 40 mL of

the GO suspension (0.01 mg/mL) was filtered through the membrane (filtration area 38 mm²) under -0.8 bar at room temperature, forming the GO membrane composed of a thin GO layer on the membrane support. The resultant GO membrane was vacuum-dried (-0.95 bar) at 40°C for 40 h.

In the second method, 0,5 g of PVDF and 4 ml of 1-methyl-2-pyrrolidone were added in heat-resistant glass and heated around 50°C by stirring for 1 h to get homogeneous polymer solution. Then, 0.1 g of carbon sample was dispersed in a little amount of 1-methyl-2-pyrrolidone (2 mL): it was sonicated for 30 min to obtain a uniform dispersion and added to PVDF suspension. After that, 0.1 g of polyvinylpyrrolidone (PVP) was added to the dispersed suspension of PVDF/GO and gently stirred for 1 h to get homogeneous suspension. The resulting suspension was degasified by sonication to eradicate trapped air bubbles. The homogeneous casting solution was cast over a glass plate (adjusting the thickness at 400 microns) and immersed in the coagulation bath containing water as non-solvent. The resulting membrane was kept in coagulation bath for 24 h to ensure the complete phase inversion. All information about samples are given in Table 1.

Table 1. Main characteristics of samples

ID sample	Label	Conditions for obtaining samples	General characteristics
Graphene oxide (commercial) membrane	GOM	Dispersed, sonicated, vacuum dried	Microporous film material. Friable sample.
Graphene (obtained from CRH) membrane	GM	Dispersed, sonicated, vacuum dried	Microporous membrane modified by graphene. Graphene was synthesized from rice husk at the Institute of Combustion Problems. The sample is fragile, easily break.
Graphene based PVDF filter	GF	Evaporated of mixture of PVDF, 1-methyl-2-pyrrolidone, PVP and graphene	Macroporous filter. Particles of the same size and fragile aggregates. Sheet-like particles are very fragile. Crumbly fragments

Results and discussion

Membranes characterization SEM images of the surface and cross-section of membranes show that they had wrinkled surfaces and a laminar cross-section structure. Stacking of GO nanosheets formed ordered laminar structure with orderly distributed nanosized capillaries between adjacent layers, the height of which was measured using X-ray diffraction. X-ray diffraction analysis on the dry membranes showed a characteristic diffraction peak at about 10° and 20°, from which it was calculated that the distance between the nanosheets for dry membranes are 4,145 Å, 3,930 Å and 3,739 Å for GOM, GM and GF samples, respectively. The XRD measurements on GOM, GM and GF after modification of GO (after salt filtration) on the surface of membrane and after filtration tests to different salts were shown in Fig. 1 (a-c). diffraction peaks associated to carbon are present in all samples, corresponding to interlayer distances $d=4.145$ Å in GOM, $d=4.930$ Å in GM and $d=3.739$ Å in GF. The XRD pattern on GOM membrane (Fig. 1 (a)) exhibits polymer lines and NaCl diffraction lines. In order to determine the approximate NaCl content in the sample, an X-ray image of NaCl was obtained under the same conditions as the sample. Using this X-ray as an external standard, the NaCl content in the samples was determined as about 5.0%. From XRD pattern on GM (Fig. 1(b)), we estimated the content of NaCl as approximately 2.5%, while a small amount of carbon and MgCl cannot be excluded. The pattern on GF sample (Fig. 1(c))

contains the lines $(C_2H_2F_2)_n$. Carbon is present in a large amount and NaCl in an amount of approximately 4.6%.

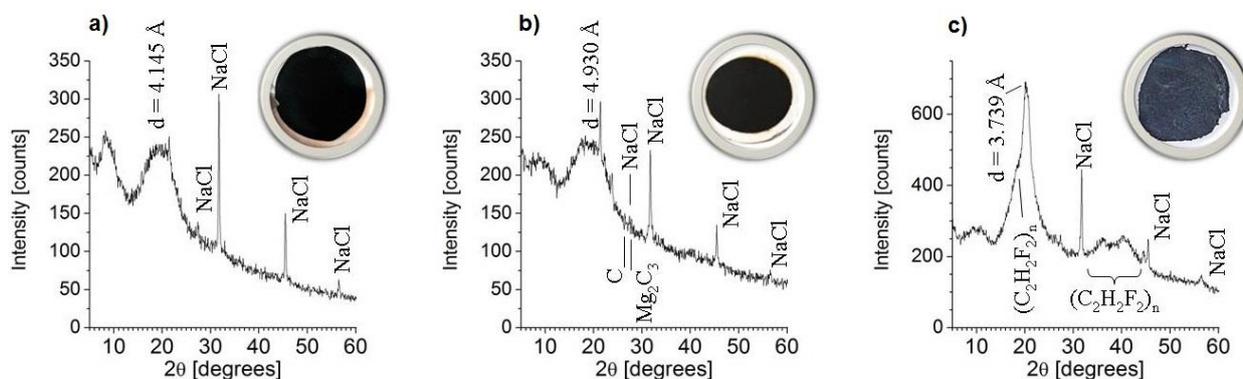


Figure 1. Pictures and XRD pattern of the three membranes: GOM (a), GM (b) and GF (c)

Desalination processes The GOM, GM and GF membrane fluxes and rejections of five salt liquids (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ and $MgSO_4$) were tested using a usual filtration system at room temperature. Feed solution was loaded into a stirred cell with an effective membrane area of 38 mm^2 and a 300 mL feed tank. The volume of the feed solution was 200 mL in total by taking into account both the volumes of the stirred cell and the feed tank. The filtration pressure was provided and controlled by a pump. The fabricated membranes were used for each filtration test. The stable DI water flux was measured and compared between different membrane samples to check the repeatability of our membrane fabrication technique.

The desalination properties of membranes were tested for NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ and $MgSO_4$ using a calibrated Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer. The initial composition of the salt (35 g/L) solution (sample of seawater) was as follows: NaCl (78.8%), KCl (2.1%), $MgCl_2$ (9.1%), $CaSO_4$ (3.5%) and $MgSO_4$ (6.5%). The desalination data before and after filtration and permeable characteristics are given in Table 2.

The concentration of salts before and after filtration shown in Fig. 5. The initial concentration of salts were: NaCl – 27.3 g/L, KCl – 0.7 g/L, $MgCl_2$ – 2.275 g/L, $CaSO_4$ – 1.225 g/L and $MgSO_4$ – 2.275 g/L. After filtration of this solution through GO membranes, the concentration of salts decreases up to: NaCl – 6.64 g/L, KCl – 0.18 g/L, $MgCl_2$ – 0.19 g/L, $CaSO_4$ – 0.28 g/L and $MgSO_4$ – 0.46 g/L. From Table 2, we can infer that the permeability plays a crucial role on the salt rejection: to a slower process corresponds a better filtration capability. In addition, the poor salt rejection of GF compared to the other two membranes makes it clear that the preparation from graphene oxide (both commercial or from rice husk) by vacuum filtration is much more effective for the production of filtering membranes.

Conclusions

This study investigated the separation performance of salts through different kind of membranes based on graphene. GO membranes were prepared by vacuum filtration and immersion precipitation method. According to SEM analysis, the GOM and GM membranes exhibit a wrinkled surface and a structure characterized by laminar cross-section, while GF looks rough, due to the more intricate, disordered structure of the re-stacked GO sheets present in the polymer matrix. The desalination properties of membranes were successfully tested for the following salts: NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ and $MgSO_4$. According to the Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometry, the GOM and GM membranes can desalinate salt water about 85%, while GF around 8.5%.

References

1. M. Elimelech, W.A. Phillip, The future of seawater desalination: energy, technology, and environment, *Science* 333 (2011) 712–717.
2. Z. Yang, X.-H. Ma, C.Y. Tang, *Desalination* 434 (2018), 37-59.
3. A. Boretti, S. Al-Zubaidy, M. Vaclavikova, M. Al-Abri, S. Castelletto, S. Mikhalovsky, Outlook for graphene-based desalination membranes, *npj Clean Water* 1 (2018), 5.
4. J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech, Materials for next-generation desalination and water purification membranes, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016), 16018.
5. E.N. Wang, R. Karnik, Graphene cleans up water, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 552–554.
6. T. Humplik, J. Lee, S.C. O'Hern, B.A. Fellman, M.A. Baig, S.F. Hassan, M.A. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, E.N. Wang, Nanostructured materials for water desalination, *Nanotechnology* 22 (2011) 1–19.
7. Raghavendra S. Hebbar, et al. *SCIENTIFIC REPORTS* | (2018) 8:4665 | DOI:10.1038/s41598-018-22837-1.

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА

К. Досумов^{1,2}, Г.Е.Ергазиева^{1,3}, М.М. Мамбетова¹

¹Институт проблем горения, Казахстан

²Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби, Казахстан

³Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Казахстан

В последнее время в мировой химической промышленности всё большую актуальность приобретают экологические проблемы, решение которых может быть осуществлено за счет создания новых, альтернативных производств, характеризующихся минимальным количеством вредных отходов и базирующихся на возобновляемых источниках сырья. Одним из важных процессов в современной промышленности является синтез ацетальдегида - ценного продукта органического синтеза. Основной промышленный метод получения ацетальдегида - это окисление ценного этилена в присутствии водных растворов хлоридов дорогого палладия и меди. Данная технология характеризуется образованием целого ряда токсичных побочных хлорорганических продуктов, а также растворенных в больших количествах воды уксусной кислоты и кротонового альдегида. Кроме того, производство этилена, используемого в качестве сырья для данного процесса, основано на переработке нефтяного сырья, что приводит к его удорожанию.

В последнее время на фоне ужесточающийся требований к экологичности технологий и стремлении избавиться от нефтяной зависимости, интерес к процессу синтеза ацетальдегида путем дегидрирования этанола вновь возрастает. Кроме того, стоит отметить важность и ценность водорода, получаемого в процессе каталитического дегидрирования этанола наряду с ацетальдегидом. Способ получения ацетальдегида дегидрированием этанола имеет ряд преимуществ: отсутствие ядовитых отходов, достаточно мягкие условия проведения реакции и получение наряду с ацетальдегидом водорода, который можно использовать в других процессах. Исходным сырьем может служить биоэтанол, получаемый из биомассы. Развивающаяся быстрыми темпами биотехнология уже сейчас позволяет производить биоэтанол из органических отходов, что приводит к снижению стоимости биоэтанола и постепенному отказу от использования нефтяного сырья. Однако для создания конкурентоспособной технологии получения ацетальдегида из биоэтанола необходима разработка эффективного катализатора. Важным этапом для создания высокоэффективных катализаторов является поиск носителя, модифицирующих добавок и метода приготовления катализатора, которые влияют на их структуру и каталитические свойства.

В данной работе приведены результаты конверсии этанола на медьсодержащих катализаторах. Медьсодержащие катализаторы были приготовлены методом пропитки носителя, а также методом "solution combustion". Тестирование активности разработанных катализаторов в конверсии этанола проводили в проточном режиме в интервале температур 150-400°C. Полученные результаты показали, что конверсия этанола на 3 мас.%CuO/Al₂O₃ катализаторе приводит к образованию 25 об.% этилена и 20 об.% водорода, также в небольших количествах CO (3 об.%), 2 об.% ароматических углеводородов (АУ) и 8 об.% ацетальдегида. Модифицирование медного катализатора оксидом хрома катализирует процесс конверсии этанола в сторону образования водорода (46 об.%), а также в жидких

продуктах реакции повышается концентрация АУ (9 об.%) и ацетальдегида (19 об.%). Приготовление медно-хромового катализатора методом "solution combustion" приводит к повышению выхода жидких продуктов реакции, АУ до 18 об.% и ацетальдегида до 28 об.%.

Полученные результаты показали, что меняя состав и метод приготовления медных катализаторов можно катализировать процесс конверсии этанола по заданному направлению создавая условия для синтеза целевого продукта.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА НАНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Танирбергенова С.К., Тугелбаева Д.А., Жылыбаева Н.К., Мансуров З.А.

РГП на ПХВ «Институт проблем горения», Казахстан, Алматы,
ул. Богенбай батыра, 172
sandu2201@mail.ru

Аннотация

В данной работе представлены результаты селективного гидрирования ацетиленов на нанокристаллических катализаторах. Образцы кобальтовых катализаторов исследованы методом сканирующего электронного микроскопа. Селективность и каталитическая активность полученных катализаторов испытаны на разработанной пилотной каталитической установке.

Введение

Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органического синтеза является гидрирование непредельных соединений. Традиционно в промышленности используют гетерогенные катализаторы на основе драгоценных металлов. Ацетиленовые и диеновые углеводороды в реакциях гидрирования на активных катализаторах быстро олигомеризуются и отравляют катализаторы полимеризации, что снижают качество синтезируемых продуктов. Исходя из этого создание нанокристаллических катализаторов селективного гидрирования является весьма актуальным [1-4].

Экспериментальная часть

Целью данной работы является изучение каталитической активности и селективности катализаторов на разработанной пилотной каталитической установке в реакциях гидрирования ацетиленов. Установка для гидрирования ацетиленов включает в себя реактор из нержавеющей стали; систему нагрева реактора, блок подачи газа, систему подачи и измерения расхода газов; средства регулирования и контроля давления, выполненные в виде соленоидного клапана, предохранителя давления газа и манометра; газовый смеситель (испаритель) и нагреватель с термостатом, сепаратор с системой циркуляции холодной воды и газовый хроматограф. В качестве реакционного сырья использован ацетилен и водород. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа «Хром-3700» и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (Agilent 7890A/5975C).

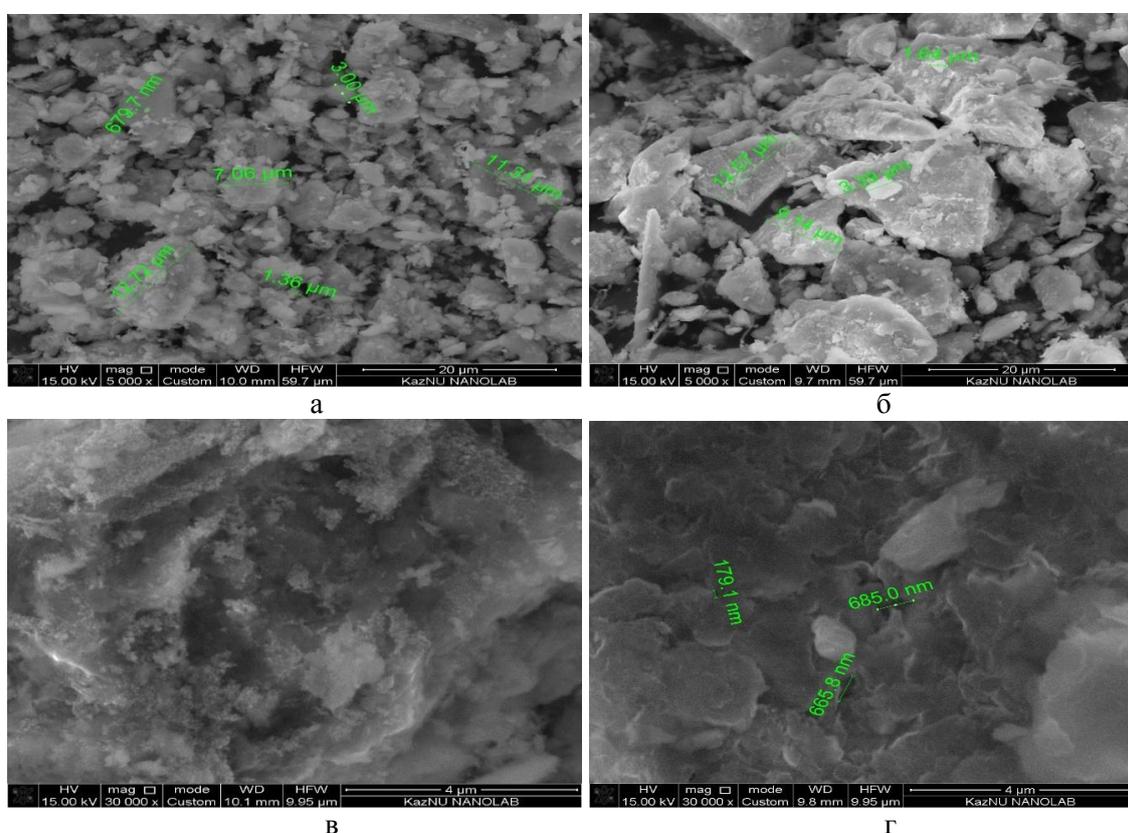
Результаты и их обсуждение

Эффективность работы катализатора в реакциях гидрирования ацетиленов определяет химический состав катализатора и его удельная поверхность. Размер пор и распределение объемов пор по их радиусам, обеспечивает доступность и транспортирование реагирующих молекул. Особый интерес проявляется к глинам Казахского происхождения используемые в качестве носителя катализаторов. Носители катализаторов из глины в силу количества оксидов металлов способствуют образованию наночастиц повышающих селективные свойства.

При активации глины оксидом алюминия получают структурированный носитель. Дальнейшее модификация полученного структурированного носителя кобальтом с последующей карбонизацией, способствует образованию активных каталитических частиц и

углеродных структур. Карбонизация образцов кобальтовых катализаторов проводится при температуре 550–750 °С в течение 45 минут в среде пропан-бутана. Для дальнейшего исследования выбран катализатор с одним составом, который был карбонизован при разных температурах. Согласно результату элементного анализа кобальтовые частицы равномерно распределены по поверхности носителя. Удельная поверхность кобальтовых катализаторов увеличивается в зависимости от температуры карбонизации, хотя в образцах карбонизованной при температуре выше 700 °С селективность в реакции гидрирования ацетилена падает. В продуктах реакции обнаружены бутан и бутен.

Каталитическая активность и селективность кобальтовых катализаторов зависит метода активации и модификации, а также от условия карбонизации. На рисунке 1 представлены снимки СЭМ кобальтовых катализаторов карбонизованных при разных температурах.



а, б - поверхность кобальтового катализатора, в,г - поверхность кобальтового катализатора модифицированный оксидом алюминия и кобальта

Рисунок 1 – Микрофотографии кобальтовых катализаторов

По данным СЭМ, в синтезированных катализаторах карбонизованной при температуре 550 °С, частицы кобальта равномерно нанесены по поверхности катализатора (рисунок 1 (а, б)). Данные сканирующей электронной микроскопии показали равномерное распределение нанесенных частиц кобальта по поверхности на всех образцах. В образцах карбонизованной при температуре 650 °С наблюдаются образование наноструктур (рисунок 1 (в,г)). На рисунке 1 (г) наблюдаются частицы кобальта различной формы в пределах от 600 до 685 нм. В образце карбонизованной при температуре 650 °С отсутствуют крупные поры, но не оказывает отрицательного воздействия на каталитические свойства. Дальнейшее

повышение температуры карбонизации увеличивает пористость образцов, но также не повышает каталитическую активность и селективность кобальтовых катализаторов. Таким образом, нами выбраны условия карбонизации 550-600 °С.

Далее каталитическая активность и селективность кобальтового образца 5%Co+5%Al/SiAl изучена в реакции гидрирования ацетилена. Результаты исследования каталитической активности представлены на рисунках 2,3. Изучение влияние температуры реакции на выход этилена (рисунок 2) и на конверсию ацетилена (рисунок 3) в процессе гидрирования ацетилена без давления на кобальтовом катализаторе, при соотношении $C_2H_2:H_2$ (1:2).

Как видно, из рисунков 2 и 3 каталитическая активность катализатора изучена в интервале температур от 120 до 260 °С. Температура реакции влияет на активность катализатора. При температуре 120°С выход этилена составила 6,37 %, конверсия ацетилена – 24,99 %, при повышении температуры до 220°С выход этилена увеличивается от 18,42 до 46,55 %, конверсия этилена – от 24,99 до 63,73 %, а дальнейшее повышение температуры реакции приводит к снижению выхода этилена и конверсии ацетилена.

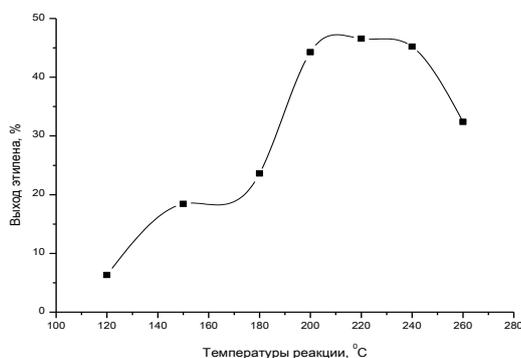


Рисунок 2 – Влияние температуры реакции на выход этилена в процессе гидрирование ацетилена на 5%Co+5%Al /SiAl

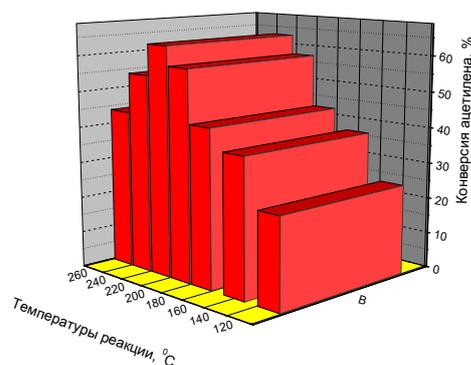


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсии ацетилена в процессе гидрирование ацетилена

Заклучение

Изучены каталитические свойства кобальтовых катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен. Методом электронной микроскопии обнаружены кобальтовые частицы с размерами 685 нм. Таким образом, на кобальтовом катализаторе оптимальная температура реакции 220°С при соотношении ($C_2H_2:H_2$) 1:2, выход этилена составляет 46,55 %, а конверсия ацетилена – 59,72 %. Селективность кобальтовых катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен достигает 92,5%.

Литературы

1 Муллахметов А. Г. Гидрирование ацетилена в этан-этиленовой фракции на новом палладиевом катализаторе: автореф. канд. техн. наук.: – Казань, 2000. – 16 с.

2 David L.M, Trimma D.L., Liub O.Y., Noel W.C. The oligomerization of acetylene in hydrogen over Ni/SiO₂ catalysts: Product distribution and pathways // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – Vol. 288. – P.63-74. Carlsson A.F., Baumer M., Risse T., Freund H.J. Surface structure of Co-Pd bimetallic particles supported on Al₂O₃ thin films studied using infrared reaction absorption spectroscopy of CO // Journal of chemical physics. – 2003. – Vol. 119. – P.10885-10894.

3 Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А., Бикмурзин А.Ш., Шатилов, В.М., Назмиева И.Ф. Опытнo-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования ацетилена // Катализ в промышленности. – 2013. – № 2, –С.39-44.

4 Танирбергенова С.К., Тугелбаева Д.А., Нурзай Е., Азизов З.М., Жылыбаева Н.К., Мансуров З.А. Влияние способа модифицирования кобальтовых катализаторов в процессе гидрирования ацетилена. Горение и плазмохимия. – 2019. - Т.17, №3. – С. 167-172.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Есболов Н.Б.^{1,2}, Смагулова Г.Т.^{1,2}, Атаманов М.К.^{1,2}, Мансуров З.А.^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

e-mail: nurmahan_esbolov@mail.ru

На сегодняшний день химическая технология энергоемких материалов является предметом особого интереса, она активно изучается в вузах и оказывается полезной на практике, потому как сами энергоемкие материалы пользуются большим спросом и активно применяются в самых разных сферах деятельности.

В частности, целлюлоза взаимодействует со смесью концентрированных серной и азотной кислот (нитрующая смесь), давая нитроцеллюлозу - сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. В звеньях целлюлозы одна, две или три гидроксильные группы этерифицируются азотной кислотой (атом водорода гидроксильной группы замещается на группу $-NO_2$). Как следует из формулы, минимальная степень этерификации (замещения) x равна нулю (исходная целлюлоза), а максимальная - трем (три нитроцеллюлоза).

Получение пористого углеродного материала из РШ и СГО открывает возможность разработки новых объёмных материалов за счет экономически рентабельного, простого и масштабируемого производства.

В нашей работе были получены графеновые каркасные структуры из отходов растительного сырья. В качестве исходных материалов были использованы рисовая шелуха (РШ) и скорлупа грецкого ореха (СГО). Исходные материалы подвергались процессам карбонизации для удаления летучих компонентов, активации химическими реагентами при повышенной температуре и процесса десиликации в случае рисовой шелухи. Для установления величины удельной поверхности полученный углеродный материал из РШ и СГО был исследован на анализаторе удельной поверхности «СОРБТОМЕТР-М». Согласно результатам БЭТ-анализа, значение удельной поверхности для углеродного материала из РШ – 2817,7 м²/г, для углеродного материала из СГО – 2759,5 м²/г. Анализ Раман спектров углеродного материала, полученного из РШ показал содержание графеновых пленок с тремя и более слоями ($I_{2D}/I_G=0,63; 0,5; 0,43; 0,3$). Пики Рамановских спектров в области 2D указывают, что в большей мере сформированная структура состоит из многослойных графенов. Углеродный материал из СГО также имеет неупорядоченные углеродные структуры в виде аморфного углерода, в тоже время в образце содержатся многослойные графеновые структуры с числом слоев от 4 ($I_{2D}/I_G=0,58; 0,56; 0,55; 0,53$) и выше.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО РЯДА ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАНА В ФЛОТАЦИИ ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ

Т. Кетегенов^{1,2}, С. Калугин¹, А. Карагуланова¹, К. Камунур^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан.

²Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан.

*e-mail: ardak.karagulanova@gmail.com

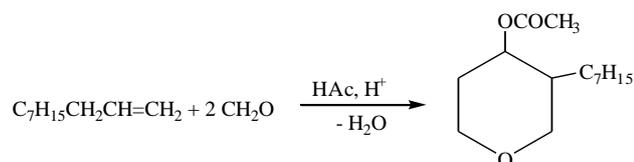
Аннотация. Проведены исследования по флотационному обогащению высокозольных углей месторождения Сарыадыр (Казахстан) новым флотационным реагентом – ацетатом 3-амилтетрагидро-пиран-4-ола, имеющем в своем составе аполярные и гетерополярные группы. Установлено, что ацетат 3-амилтетрагидропиран-4-ола проявляет одновременно модифицирующее действие и вспенивающую способность.

Учитывая тот факт, что в угольном секторе нет новых рынков потребления или их рост будет крайне медленным, перспектива роста спроса угля составляет – около 1% в год [1]. В этой связи становятся актуальными вопросы повышения качества и расширения ассортимента выпускаемых углей не только как топлива, но и как сырья для химической промышленности. Учитывая тот факт, что количество добываемых качественных углей уменьшается с каждым годом, то рост объемов добычи может быть достигнут только за счет разработки месторождений труднообогатимых высокозольных углей [2].

Поэтому, проблема обогащения такого рода углей представляется как основное направление развития производственного потенциала угольных бассейнов. В настоящее время на углеобогатительных фабриках используются гравитационные и флотационные методы обогащения. Для применения флотации, несмотря на то, что уголь относится к неполярным минералам с высокой естественной гидрофобностью, необходимо подобрать соответствующие реагенты. Однако подбор реагентов чаще всего носит эмпирический характер и не имеет достаточного теоретического обоснования. В связи с чем, в современных исследованиях, направленных на повышение эффективности флотации каменных углей, особое внимание уделяется использованию реагентов-модификаторов, имеющих в своем составе, аполярные и гетерополярные группы [3].

Поэтому цель проведенного исследования заключалась в синтезе производных 3-амил-тетрагидропиран-4-ола, содержащего в своей структуре аполярный и гетерополярный фрагменты, и его использование в качестве флотационного реагента для обогащения высокозольных углей.

Одним из основных направлений синтеза производных 3-алкилтетрагидропиран-4-олов является реакция оксиметилирования алкен-1-ов в уксусной кислоте в присутствии сильных кислот.



Известно, что в качестве катализатора оксиметилирования применяется серная кислота, трифторуксусная кислота, галогенводороды, хлориды алюминия, железа. В данном исследовании установлено, что при использовании пикриновой кислоты выход ацетата 3-амилтетрагидропиран-4-ола составил 78-85%, в то время как при использовании серной кислоты выход продукта - 70 %. Кроме того, за счет применения пикриновой кислоты удалось сократить время синтеза гетероциклического соединения с двух часов до одного часа.

Образцы ацетата 3-амилтетрагидропиран-4-ола были изучены в качестве флотационного реагента для обогащения отходов угледобычи, с размером частиц менее 10 мм.

Опыты по флотационному обогащению угольной мелочи при различном расходе ацетата 3-амилтетрагидропиран-4-ола, проведенные на фракции -0,8+0,4 мм показали низкие показатели эффективности флотации (таблица 1), из чего можно сделать заключение о недостаточном раскрытии зерна угольного материала при дроблении.

Таблица 1 – Влияние расхода ацетат 3-амилтетрагидропиран-4-ола на флотацию угля

Расход реагента, г/т	выход, %	Зольность, %	Извлечение золы, %	Извлечение угля, %	Эффективность, %
400	38,25	38,43	28,74	48,2	19,47
600	57,95	38,04	45,19	70,1	24,91
800	61,29	34,21	44,4	76,42	32,02
1200	44,69	37,7	34,59	54,29	19,7
1600	67,06	35,1	52,25	79,22	26,97
2000	48,55	36,36	36,36	60,06	23,71

В то же время, опыты проведенные на крупности угольного материала -0,2+0,08 мм при основной флотации и перечистных операциях позволила достичь извлечение угля до 88,28 %. В тоже время, опыты с традиционным собирателем в виде соснового масла при тех же условиях позволили снизить зольность только до 33%, при извлечении угля около 65%.

Полученные результаты показали, что ацетат 3-амилтетрагидропиран-4-ол проявляет одновременно модифицирующую, вспенивающую способности, что в конечном счёте приводит к тому, что гетероциклические производные этого класса соединений можно использовать как собиратель в процессе флотации.

Таким образом, по результатам проведенного исследования можно сделать заключение о разработке нового универсального реагента на основе производных тетрагидропиран-4-ола для флотационного обогащения высокозольных углей. В результате применения ацетат 3-амилтетрагидро-пиран-4-ола содержание углеродной фракции в концентрате удалось повысить до 90%, что делает его привлекательным для использования в химической и металлургической промышленности.

References

1. M. Dorraj, K. Morgan, *Global Impact of Unconventional Energy Resources*. Lanham and New York: Lexington Books, USA., 2018, p. 328.
2. T. Kovalev, V. P. Malina, V. I. Rudyka, M. A. Soloviov, *Global Coal, Coke, and Steel Markets and Innovations in Coke Production: A Report on the European Coke 2018*

Summit Coke and Chemistry Volume 61, Issue 7, (2018) 235–245. DOI: 10.3103/S1068364X18070037.

3. Гайнуллин И.К. / Повышение эффективности процесса флотации угольных шламов с использованием флотореагентов Unicol™ // Научно-технический журнал «Уголь» - 2013. – № 5. – С. 105–106.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОГРАФЕНИТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ СБОРА НЕФТИ

Г.Р. Нысанбаева, К.К. Кудайбергенов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
gulnur.83.29@mail.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию оценки эффективности использования сорбентов для сбора нефти. В качестве сорбента был использован термографенит, полученный путем простого окисления. В лабораторных условиях были проведены эксперименты по оценке сорбции нефти и получены колоссальные результаты.

Введение

Один из главных добываемых человеком природных ресурсов это -Нефть. Из данного ресурса мы научились производить пластик, краску, воск, синтетическую резину, моющие средства. Мы уже даже не можем жить без этих вещей. Но главным же достоинством продукта является его пригодность к изготовлению топлива [1-3]. К сожалению, у нефти есть и недостатки. Основным же является сложность её транспортировки от места добычи к месту переработки. Для перевозки нефти используют четыре типа транспорта: трубопроводный, железнодорожный, автомобильный, водный [3,4]. Хотя данные способы и стали довольно безопасными, но малая доля риска все еще присутствует. Поэтому для уменьшения вреда при возникновении аварийной ситуации были придуманы различные специальные вещества, так называемые сорбентами [5,6].

Экспериментальная часть

Для приготовления термографенита использовались природный графит (ПГ) Завалиевского месторождения Украины, марки ГТО-92 состоит из 92,8 мас.% углерода. А также использовались кристаллогидраты солей металлов.

Для определения адсорбции нефти и связанные свойства природного графита и терморасширенного графита. Изучено влияние времени контакта на сорбционные способности природного графита и термографенита.

Результаты и обсуждения

Из полученных данных, можно дать объяснения что с увеличением продолжительности контакта от 1 до 5 мин сорбция нефти повышается от 0,5 до 0,53 г/г. Дальнейшее увеличение продолжительности контакта не приводит к заметному росту эффективности сорбции нефти. Отсюда видно, что оптимальное время контакта сорбента с нефтью составляет 5 мин (Рисунок 1).

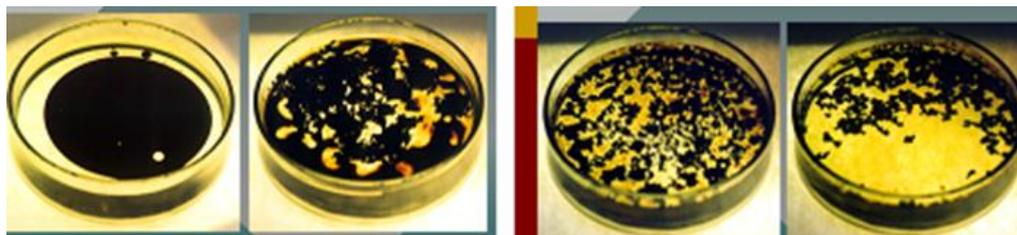


Рисунок 1 – Сорбция нефти с поверхности воды с помощью термографенита: стандартизированный тест

Насыщение исследуемых сорбентов нефтью в зависимости от времени контакта приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость природного графита от продолжительности его контакта с нефтепродуктам

Время сорбции, мин	Количество, г		Сорбированное количество, г
	Природный графит	нефть	нефть
1	1,0	30,0	0,5
5	1,0	30,0	0,53
10	1,0	30,0	0,47
15	1,0	30,0	0,5
20	1,0	30,0	0,51
25	1,0	30,0	0,53

Высокий уровень нефтепоглощения может быть связан с наличием в большом количестве макропор в сорбенте, однако, с дальнейшим протеканием времени, происходит поглощение небольшого количества нефти. Этот эффект может быть связан с адсорбцией на поверхности, которые затем начинают проникать во внутренние микропоры.

В результате исследования установлено, что термографенит обладает высокой плавучестью обусловлена пористостью, развитой в процессе термоудара. Термоудар необходима для придания гидрофобности терморасширенного графита и увеличения сорбционной емкости. Сорбент термографенит или как его еще называют ТРГ, представляет собой порошкообразный графит с макропористой структурой. Имеет хорошие абсорбирующие характеристики, всего 1 грамм сорбента может поглотить 0,53 грамм нефтепродуктов. Обладает абсолютной плавучестью, может держаться на поверхности воды до 4-х дней.

Литература

1. Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А. О ликвидации разливов нефти при помощи растительных отходов // Нефтяное хозяйства. 2000. №7. С.24.
2. Гурвич Л.М. Нефтяное загрязнение гидросферы, - М, 1997. - 273 с.
3. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. - М.: Иноктаво, 2005. - 368 с.

4. Kuzuya C., Kohda M., Hishikawa Y., Motojima S. Preparation of carbon microcoils with the application of outer and inner electromagnetic fields and bias voltage // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1991-2001.
5. Nyssanbayeva G., Tursunbek S., Kudaibergenov K.K., Ongarbaev Ye., Mansurov Z.A., Lubchik S. Synthesis and study of physical-chemical properties of expanded graphite // International Journal of Biology and Chemistry.- 2016. - V.9, №2.
6. Сорокина Н.Н., Авдеев В.В. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита //Учебное пособие. - 2010. -100 с.

ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ СМЕСЕЙ

А.Е. Баккара^{1,2}, Н.Н. Мофа¹, Б.С. Садыков^{1,2}, З.Л. Султанова², З.А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, Алматы, 050012, Казахстан

²КазНУ имени аль-Фараби, Almaty, 050040, Казахстан

e-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru

Металлические порошки являются одной из важнейших компонент горючих композиций различного состава и назначения. В некоторых топливах, прежде всего баллистических, частицы алюминия из-за низкой окислительной активности кислородсодержащих продуктов горения воспламеняются с большой задержкой по времени. В таких случаях используют магний или его сплавы с алюминием, частицы которых воспламеняются быстрее, чем алюминий и сгорают полностью.

Для экспериментов использовался порошок магния марки МРФ-3. Была исследована микроструктура исходных частиц порошкообразного магния. Результаты микроструктурного анализа исходного порошка магния марки МРФ-3 показали (рисунок 1), что частицы магния имеют чешуйчатую форму, а средний размер частиц образца превышает 200 мкм, при этом толщина чешуек около 20 мкм. Удельная поверхность таких образцов, согласно результатам метода БЭТ, составляет 0,181 м²/г. Результаты EDX анализа показывают присутствие в магнии 2,26% кислорода, т.е. наличие на поверхности частиц оксидной пленки. Однако, рентгенофазовый анализ исходного магния марки МРФ3 показал, что в его составе присутствует 9,6% Mg(OH)₂, т.е. поверхность частиц покрыта гидроксидной пленкой.

Механическое измельчение металлических частиц Mg затруднено из-за их пластичности. Для облегчения процесса диспергирования добавляют поверхностные активные вещества, например, стеариновую кислоту, графит и другие органические соединения. Так, при обработке магния с добавками графита облегчается процесс диспергирования, а также присутствие графита в смеси с металлом является положительным фактором при последующем целевом использовании, например, в составе энергетических конденсированных систем. Таким образом, модификация поверхности металлических наночастиц графитом при МХО, осуществляется не только с целью защиты металла от окисления, но и для повышения энергоемкости полученной композиционной смеси. Механохимическую обработку (МХО) порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице ЦПМ «Пульверизетте 5» (производитель – FRITSCH) с объемом каждой рабочей камеры 500 мм³, скорость вращения платформы 400 оборот./мин, ускорение движения размольных шаров 40g, потребляемая мощность энергии 1,5 кВт/ч. МХО проводили в атмосфере воздуха при соотношении порошок/шар (M_п/M_ш) = 1/4. При измельчении варьировалось количество вводимой модифицирующей добавки (5-20%).

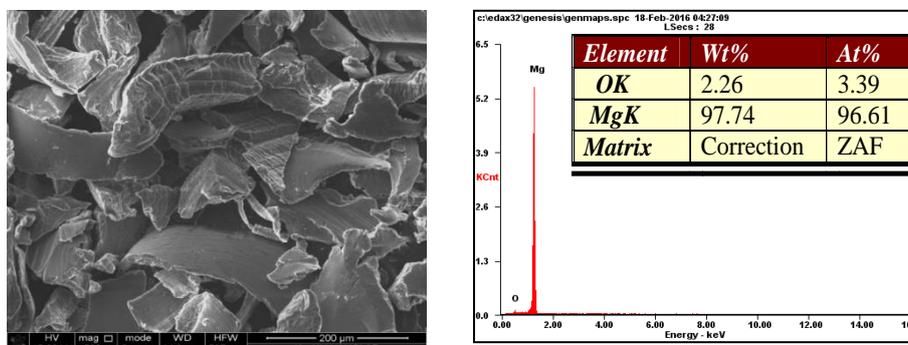


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов магния марки MPF-3

Время обработки составляло не более 20 минут, чтобы исключить самовоспламенение. Выбор оптимального времени МХО был обусловлен результатами ранее проводимых исследований. Чтобы предотвратить окисление частиц магния кислородом воздуха после МХО и оценить изменения, действительно связанные с механическим воздействием, образцы диспергированной смеси пассивировались гексаном (C_6H_{14}). В результате МХО магния с графитом частицы сохраняют пластинчатую форму (рисунок 2 в). Удельная поверхность для частиц композита (Mg 80%+C 20%) повышается до $16,383 \text{ м}^2/\text{г}$. Результаты EDX анализа элементного состава частиц композитов Mg-C показали, что после МХО массовая доля атомов кислорода повышается, так для (Mg 80%+C 20%) она составляет более 6% (рисунок 2 г).

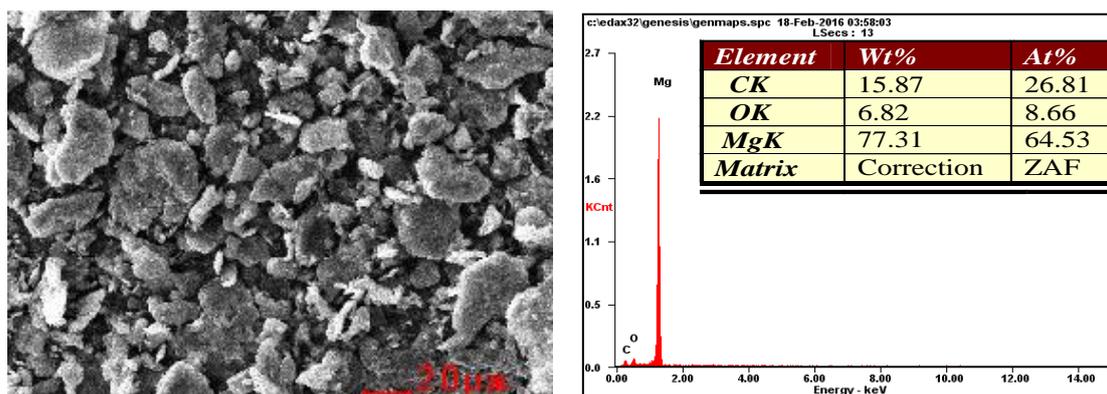


Рисунок 2. Электронно-микроскопические снимки, энергодисперсионный спектр и массовая доля элементов в композите (Mg 80%+C 20%) после 20 минут МХО

Следовательно, на поверхности частиц магния после МХО толщина оксидного слоя растет. Однако по результатам рентгенофазового анализа на поверхности частиц образуются не оксиды, а гидроксиды, количество которых может достигать 15% (рисунок 3). Использование графита при МХО магния согласно всем анализируемым характеристикам, способствует изменению морфологии и структуры частиц при формировании композитов

металл/углерод (Me/C). Наблюдаемые изменения размера частиц магния, модифицированные органической добавкой (графит) при МХО, является следствием того, что в формировании поверхностного слоя частиц во всех рассмотренных случаях значительную роль играет углерод, также диспергируемый в процессе МХО.

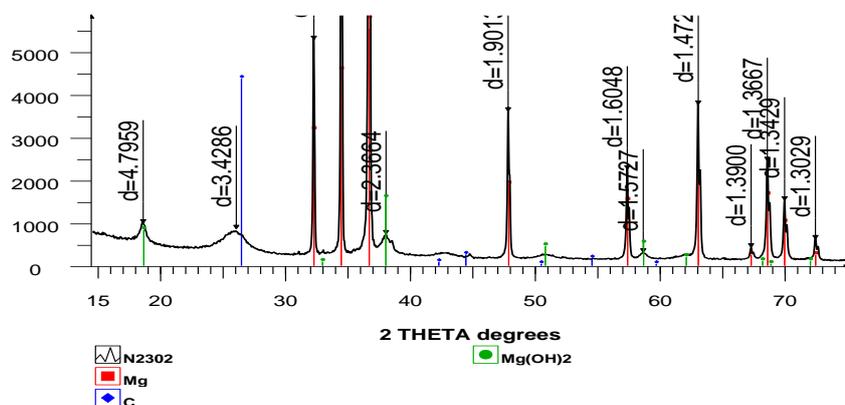


Рисунок 3. Дифрактограмма образца (Mg 80% + C 20%), после 20 минут МХО

Структурные изменения при МХО исследуемых композитов Me/C приводят и к изменению их химической активности, что наглядно проявляется в процессе твердофазного горения (т.е. в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза - СВС) смеси магниевого порошка, как горючего, с диоксидом кремния, используемого в качестве окислителя.

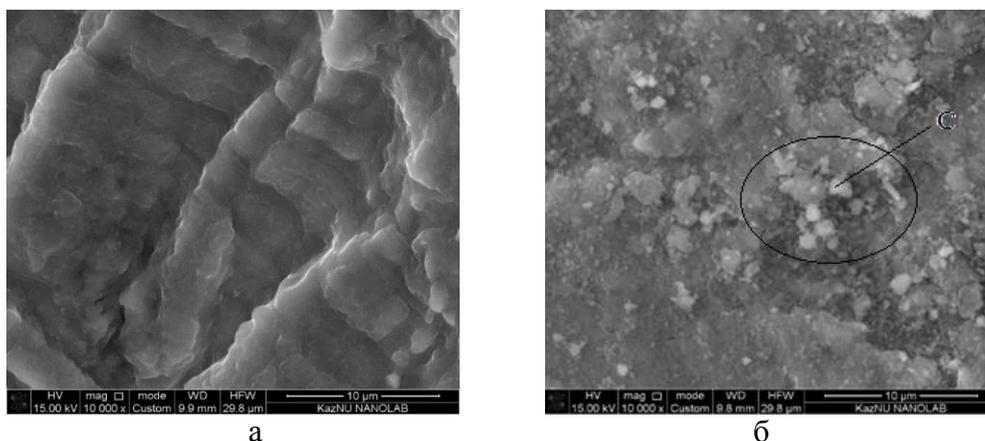


Рисунок 4. Электронно-микроскопические снимки частиц магния в исходном состоянии (а) и в композите (Mg 80%+C 20%) после 20 минут МХО (б)

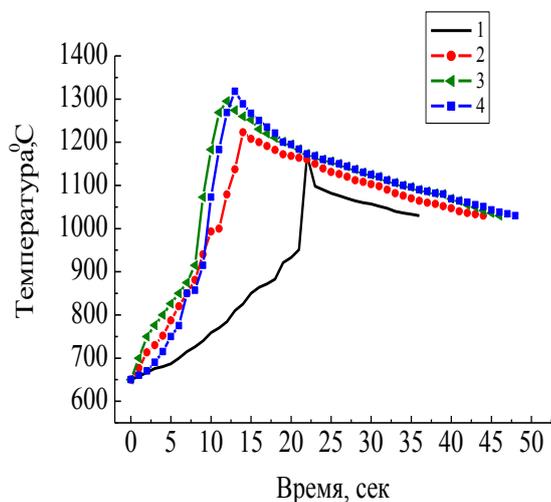


Рисунок 5. Термограммы горения систем (SiO_2+Mg) в исходном состоянии и после 20 минут МХО с разным количеством графита $\text{SiO}_2+(\text{Mg}/\text{C})$;
1 - Mg исх; 2 - 5 %; 3 – 10 %; 4 - 20 %C

Для смеси кварца с композитом (Mg/C) после МХО снижается индукционный период зажигания и повышается температура и продолжительность горения смесей с SiO_2 (рисунок 5). Продукты технологического горения образцов, горючим компонентом которых является композит (Mg/C), имеют низкий показатель прочностных характеристик из-за пористой, рыхлой структуры образцов. Это обусловлено тем, что горение протекает послойно и в большом количестве образуются газообразные продукты синтеза.

Результаты исследования показали, эффективность данного метода для повышения термо-кинетических характеристик процесса горения, а также определены условия подготовки горючего материала и проведения процесса горения, при которых возможно образование в большом объеме газообразных продуктов синтеза. Последний факт имеет важное значение при использовании полученных наноструктурированных композитов Mg/C в составе горючих систем, предназначенных, например, для газогенераторов или для вспучивания и получения пористых систем определенного назначения. Такие композиции, как правило, представляют собой гетерогенные конденсированные системы.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.Е. Кемелбекова¹, Д.М. Мухамедшина¹, К.А. Мить¹, В.А.Мошников²

¹КазННТУ им. Сатпаева, Физико-технический институт, г. Алматы, Казахстан

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», Россия

Аннотация

В настоящей работе исследуются слои оксида цинка, легированные европием. Легированные пленки ZnO (ZnO:Me:RE³⁺) на стекле были изготовлены с помощью золь-гель технологии методом центрифугирования. Пленкообразующий раствор готовился из ацетата цинка, который заливался этанолом и перемешивался. После нанесения золя на поверхность пластины образцы отжигались при температуре 400° С с выдержкой в течение 1 часа.

Пленки ZnO имеют широкое применение в оптоэлектронике, в частности, в прозрачно-проводящих электродах в светодиодах, плоских панельных дисплеях и солнечных элементах (СЭ) [1]–[3]. Это связано с такими свойствами оксида цинка, как высокий коэффициент пропускания в видимой области спектра и хорошая электропроводность [4]. Высокая проводимость связана со стехиометрией пленки и наличием внутренних дефектов кристалла. Введение в кристаллическую структуру пленки различных примесей приводит к изменению как оптических свойств, так и электрических свойств пленки [5]–[7]. Легирование ZnO является важным направлением в исследовании оптических и электрических свойств, имеющее решающее значение для практического применения этого материала. Среди легирующих примесей особое место занимают ионы редкоземельных ионов (РЗИ), которые обладают уникальными электрическими, оптическими и люминесцентными свойствами для самых различных применений [8], [9]. В настоящее время материалы, легированные РЗИ элементами интенсивно исследуются, в частности, как материалы для фотоники [10], [11]. Наиболее существенными механизмами, понижающими эффективность кремниевых солнечных элементов, являются неполное поглощение солнечного спектра и термализация фотоэлектронов, возбужденных фотонами с энергией, существенно превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника. Два этих механизма ответственны за потерю почти 50% солнечной энергии. Одним из способов минимизации потерь является более эффективное использования солнечного спектра, как например, в tandemных солнечных элементах. Еще один способ – это трансформировать широкий солнечный спектр в спектр с узким распределением фотонов по энергии вблизи оптимального для конкретного полупроводника значения [12]. Кремниевые фотоэлементы эффективно преобразуют энергию солнечного

излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов (500–900 нм). Имеется возможность повысить КПД фотоэлемента в области ниже 500 нм и выше 900 нм.

В новейших СЭ повышение КПД достигается за счет расширения спектра «действенного» солнечного излучения. Идея конверсии длин волн излучения в фотоэлектричестве заключается в возможности, используя необходимые материалы, изменить солнечный спектр с тем, чтобы задействовать фотоны, энергии которых не соответствуют диапазону поглощения фотоэлектрических приборов. Поглощение фотона, а затем испускание одного или нескольких фотонов с более низкой энергией называется преобразованием с повышением частоты (фотолюминисценция), или «даун-конверсией», в то время как поглощение двух и более фотонов, а затем испускание одного фотона с более высокой энергией называется преобразованием с понижением частоты, или «ап-конверсией» [13]-[15]. Один из методов повышения эффективности солнечных фотоэлементов связан с использованием материалов легированных РЗИ, которые характеризуются сильной люминесценцией в видимом диапазоне [10]. Такие преобразователи солнечного излучения используют люминесцентную среду для изменения длины волны фотонов, энергия которых превышает допустимый диапазон энергий полупроводникового прибора. Данный подход обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами повышения эффективности солнечных батарей [16], [17]. Прежде всего, преобразователи являются внешними дополнительными приспособлениями, поэтому не требуется модификация самих фотоэлементов. Преобразователь способен поглощать как прямое, так и рассеянное излучение, тем самым значительно повышая используемую спектральную плотность. Одним из уникальных преимуществ данной концепции является его совместимость со множеством существующих технологий производства солнечных элементов, так как модифицируется только поступающий спектр солнечной энергии (рисунок 1).

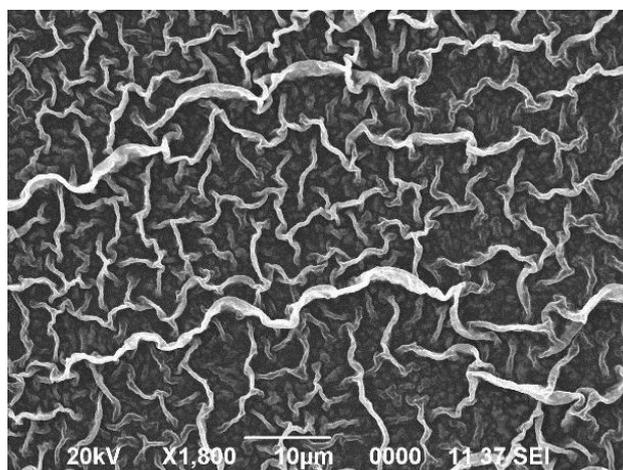


Рисунок 1 - Изображение пленочной структуры, полученной методом золь-гель на стеклянной подложке на основе $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

Еще одно дополнительное преимущество связано с тем, что, поглощая значительную долю высокоэнергичных фотонов, преобразователь будет поглощать и высвобождаемую тепловую энергию. Это дает возможность уменьшить тепловую нагрузку на фотоэлемент, тем самым улучшая его работоспособность. К таким активным материалам можно отнести пленки ZnO , легирование РЗИ, нанесенные на стекло. Данные пленки проявляют люминесцентные свойства, зависящие от вида РЗИ и способа получения материала [20]. Для получения пленок ZnO используются различные виды напыления, молекулярно-лучевая

эпитаксия, осаждение из газовой фазы, золь-гель метод [21]. Золь-гель метод получения пленок ZnO имеет такие преимущества, как простота оборудования, возможность контроля стехиометричности пленки, низкая стоимость, гибкость технологии, ее экологическая безопасность. При синтезе пленок на основе оксида цинка золь-гель методом появляется возможность управления оптическими и электрофизическими свойствами. В работе [22] показаны фотоэлектрические свойства слоев оксида цинка легированных Er и Tb, полученные реактивным магнетронным распылением мишени и показывающие их возможность использования в качестве активных слоев оптоэлектроники.

В данной работе было проведено исследование режимов осаждения плёнок оксида цинка золь – гель методом, легированных европием. Данный синтез осаждения обладает такими преимуществами, как низкая стоимость синтезированных ТСО, их нетоксичность, высокая термическая и химическая стабильность, большая ширина запрещённой зоны, простота оборудования и высокая однородность получаемых образцов, что позволяет проявлять хорошие оптические характеристики в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях.

При отработке золь – гель метода для осаждения плёнок оксида цинка, легированного европием, в качестве подложек были использованы стеклянные слайды. Слайды чистые, обезжиренные, без цвета, имеют постоянную толщину, что способствует низкой дифракции и интерференции световой волны, позволяет человеческому глазу различать оттенки окрашенных клеток. Перед проведением синтеза все подложки были тщательно очищены в этаноле, ацетоне и обезжирены при кипячении в моющем растворе, содержащем дистиллированную воду, пероксид водорода (H₂O₂, 35%) и аммония NH₄OH (25%) в соотношении 4:1:1 в течение 20 минут для создания гидрофильной поверхности.

Золь при формировании плёнки ZnO:Eu был получен путём приготовления двух растворов. В одном из них 0,8 г ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂ были растворены в 9 мл этанола при комнатной температуре при интенсивном перемешивании на шейкере орбитального вращения ЛАБ-ПУ-01 (скорость вращения 150 об/мин) постоянным перемешиванием при нагреве изготавливаемого раствора в течение 1 – 2 часов. Второй раствор содержал нитрат европия Eu(NO₃)₃, тщательно растворённую в 9 мл дистиллированной воды. Впоследствии растворы с ацетатом цинка и нитрата европия смешивались. При такой высокой концентрации ацетата цинка раствор мутнел из – за формирования крупных частиц. Получение прозрачного раствора достигалось путём добавления двух капель молочной кислоты C₃H₆O₃, препятствующей процессу агрегации в растворе. Массовая доля нитрата европия составляла 1 ат. %.

Затем раствор золь наносился на поверхность подложек. Равномерное распределение золь на поверхности подложек достигалось путём нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплённую на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~ 3600 об/мин в течение 2 минут. После этого подложки помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре 130°C в течение 20 минут.

Последующий отжиг при температуре 450°C в течение 60 минут в муфельной печи приводил к формированию равномерных плёнок ZnO:Eu на поверхностях подложек.

Выявлено, что полученные методом золь-гель структуры оксида цинка легированный европием с толщиной порядка 1 мкм, полученные на стеклянных подложках, характеризуются достаточно равномерным распределением нанообъектов по поверхности. При этом наноструктуры имеют фрактальный вид и состоят из возышающихся консолидированных и соединяющихся между собой под разными углами ветвей с диаметром около 900 нм.

Таким образом, исследованные пленки являются перспективными кандидатами в качестве активных слоев фотодиодов и даун-конвертеров для повышения эффективности солнечных элементов, в частности, кремниевых.

Список литературы

1. Jagadish, C. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures processing, properties and applications / C. Jagadish, S. Pearton. – Elsevier, 2006. – 589 p.
2. Zinc oxide thin films: characterization and potential applications / S. O'Brien [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518, № 16. – P. 4515–4519.
3. Growth of pure and doped ZnO thin films for solar cell applications / M. Sathya [et al.] // *Advances in Applied Science Research*. – 2012. – Vol. 3, № 5. – P. 2591–2598.
4. Pandal, S.K. Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices / S.K. Panda, C. Jacob // *Solid-State Electronics*. – 2012. – Vol. 73. – P. 44–50.
5. Structural, electrical and optical properties of N-doped ZnO films synthesized by SS-CVD / J. Lu [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2002. – Vol. 5, № 6. – P. 491–496.
6. Transport properties of phosphorus-doped ZnO thin films / Y.W. Heo [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 1128.
7. Singha, C. Variation of electrical properties in thickening Al-doped ZnO films: role of defect chemistry / C. Singha, E. Panda // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 48910–48918.
8. Kenyon, A.J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics / A.J. Kenyon // *Progress in Quantum Electronics*. – 2002. – Vol. 26, № 4–5. – P. 225–284.
9. Voncken, J.H.L. *The Rare Earth Elements* / J.H.L. Voncken. – Springer, 2016. – 125 p.
10. Steckl, A.J. Photonic applications of rareearth- doped materials / A.J. Steckl, J.M. Zavada // *MRS Bulletin*. – 1999. – Vol. 24, № 9. – P. 16–20.
11. Rare-Earth doped ZnO films: a material platform to realize multicolor and near-infrared electroluminescence / Y. Yang [et al.] // *Advance optical materials*. – 2014. – Vol. 2, № 3. – P. 240–244.
12. van Sarka, W.G.J.H.M. Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters / W.G.J.H.M. van Sarka // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2005. – Vol. 87, № 1–4. – P. 395–409.
13. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency – An overview of available materials / C. Strumpel [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2007. – Vol. 91. – P. 238–249.
14. Chen, D. Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application / D. Chen, Y. Wang, M. Hong // *Nano Energy*. – 2012. – № 1. – P. 73–90.
15. Richards, B. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers / B. Richards // *Sol. En. Mat. Sol. Cell*. – 2006. – Vol. 90. – P. 2329.
16. Application of a silicon nanocrystal downshifter to a c-Si solar cell / S.L. Luxembourg [et al.] // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 55. – P. 190–196.
17. Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials / Y. Shang [et al.] // *Nanomaterials (Basel)*. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 1782–1809.

18. Jing, Z. Upconversion luminescent materials: advances and applications / Z. Jing // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115, № 1. – P. 395–465.
19. Photon upconversion in organic nanoparticles and subsequent amplification by plasmonic silver nanowires / Z. Qu [et al.] // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10. – P. 985–991.
20. Кузьмина, И.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. – М.: Наука, 1984. – 168 с.
21. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / Ю.М. Таиров [и др.]. – СПб.: Техномедиа, Элмор, 2007. – 255 с.
22. Активные слои легированные редкоземельными металлами для повышения эффективности солнечных элементов / В.В. Малютина-Бронская [и др.] // *Проблемы физики, математики и техники.* – 2012. – № 4 (13). – С. 26–29.

ПЛАЗМЕННАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

В.Е. Мессерле¹, А.Б. Устименко², Р.В. Баймулдин², К.А. Умбеткалиев¹

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

² ТОО «ПлазматехникаR&D», НИИ экспериментальной и теоретической физики КазНУ им. аль-Фараби, Республика Казахстан, *E-mail: ust@physics.kz*

В настоящей работе представлены результаты термодинамического анализа и экспериментов по получению высококалорийного синтез-газа плазменной газификацией твердых коммунальных отходов. Этот газ может быть использован в качестве рабочего тела газо-турбинных и газо-поршневых установок.

Проблема переработки и уничтожения твердых коммунальных отходов (ТКО) различного происхождения, включая медико-биологические, продолжает оставаться весьма актуальной. Плазменная газификация является наиболее перспективной технологией переработки ТКО [1-4]. В настоящей работе представлены результаты термодинамического расчета и экспериментов по получению высококалорийного синтез-газа плазменной газификацией ТКО. Характерный состав ТКО: бумага и картон – 36%, пищевые отходы – 21%, стекло – 2%, железо и его оксиды – 3%, пластмассы – 13%, древесина – 5%, резина, кожа и другие горючие вещества – 16%, текстиль – 2%, карбонат кальция – 2%.

Расчеты плазменной газификации ТКО выполнены с использованием программы TERRA, для следующих составов исходной технологической смеси: 1) 10 кг ТКО + 4 кг воздуха; 2) 10 кг ТКО + 1 кг водяного пара.

На рисунке 1 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации ТКО. В обоих случаях с увеличением температуры концентрация синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) увеличивается до максимального значения при температуре $T=1600$ К. При воздушной газификации ТКО максимальная концентрация синтез-газа достигает 82.4% ($\text{CO} - 31.7\%$, $\text{H}_2 - 50.7\%$), а при паровой газификации – 94.5% ($\text{CO} - 33.6\%$, $\text{H}_2 - 60.9\%$). Концентрация окислителей ($\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$) при этой температуре не превышает 0.15% (рис. 1 а, б). При дальнейшем повышении температуры концентрация синтез-газа незначительно снижается в связи с появлением в газовой фазе атомарного водорода (H), концентрация которого достигает 10.3% при воздушной и 11.3% при паровой газификации ТКО ($T=3000$ К). Концентрация балластирующего газа азота (N_2) остается практически постоянной в температурном интервале 1200 – 3000 К, составляя 15% (рис. 1 а) и 3.4% (рис. 1 б). Концентрация хлористого водорода (HCl) мало изменяется в рассматриваемом интервале температур, варьируясь от 1.2 до 1.6% в обоих процессах. До температуры $T=1900$ К сера представлена сероводородом (H_2S), который при повышении температуры диссоциирует на серу (S) и атомарный водород (H). При температуре выше 1600 К в газовой фазе появляется хлорид кальция (CaCl_2), железо (Fe), моноксид кремния (SiO) и хлор (Cl) с суммарной

концентрацией менее 1%. Из сравнения рис. 1 а и 1 б следует, что при паровой газификации концентрация синтез-газа выше на 12.1%, а концентрация балластирующего газа азота меньше на 11.6%.

Удельные энергозатраты на процесс газификации ТКО возрастают с ростом температуры во всем расчетном диапазоне. При этом удельные энергозатраты на паровую газификацию ТКО превышают таковые на воздушную газификацию во всем диапазоне температур. Для оптимальной температуры ($T=1600$ К), при которой достигается максимальный выход синтез-газа (рис. 1), удельные энергозатраты на воздушную газификацию ТКО составляют 1.92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию – 2.44 кВт ч/кг. При воздушно-плазменной газификации ТБО может быть получен высококалорийный синтез-газ с концентрацией 82.4% ($\text{CO} - 31.7\%$, $\text{H}_2 - 50.7\%$), а при паро-плазменной газификации - с концентрацией 94.5% ($\text{CO} - 33.6\%$, $\text{H}_2 - 60.9\%$). Удельная теплота сгорания синтез-газа, полученного при воздушной газификации составляет 3280 ккал/кг, а при паровой – 3530 ккал/кг. Этот высококалорийный газ может быть использован в качестве рабочего тела газо-турбинных и газо-поршневых установок для генерирования электроэнергии. Отметим, что в газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации ТКО отсутствуют вредные примеси.

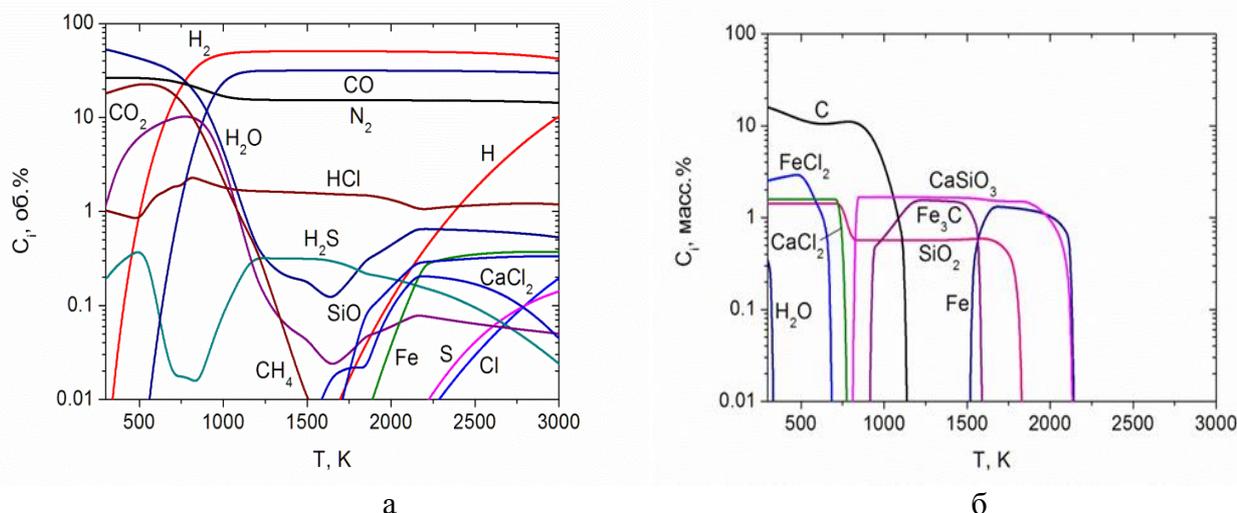


Рисунок 1 – Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса воздушной (а) и паровой (б) газификации ТКО

Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации ТКО в различных газифицирующих агентах были использованы для разработки экспериментальной плазменной установки.

Экспериментальные исследования газификации ТКО выполнены на установке, основными элементами которой являются высокоресурсный плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью 70 кВт и реактор периодического действия производительностью по ТКО до 30 кг/ч [5]. Процесс плазменной газификации брикетированных или пакетированных отходов осуществляется в реакторе при среднемассовой температуре до 1600 К. В состав экспериментальной установки (рис. 2) кроме плазмохимического реактора 4 с высокоресурсным плазмотроном 1 входят пульт управления мощностью плазмотрона с системами подачи плазмообразующего воздуха, защитного углеводородного газа и охлаждающей воды в реактор и плазмотрон, и очистки отходящих газов 7.

Экспериментальная установка оснащена системой отбора проб газа и конденсированных продуктов процесса плазменной газификации ТКО для их анализа.

Время полного цикла переработки ТКО составляет 30 мин. В качестве газифицирующего агента использовался плазмообразующий газ – воздух с расходом 12 кг/ч. Под воздействием воздушного плазменного факела органическая часть ТКО газифицировалась, а неорганическая часть плавилась и скапливалась в зоне шлакообразования реактора.

Получен газ следующего состава, об. %: CO – 26.5, H₂ – 44.6, N₂–28.9. Расхождение между экспериментом и расчетом по составу синтез-газа не превышает 16%. В газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации ТКО вредных примесей не выявлено.

Экспериментально установлено, что в плазменном реакторе камерного типа при оптимальной температуре удельные энергозатраты на воздушную газификацию ТКО составляют 1.92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию – 2.44 кВт ч/кг.

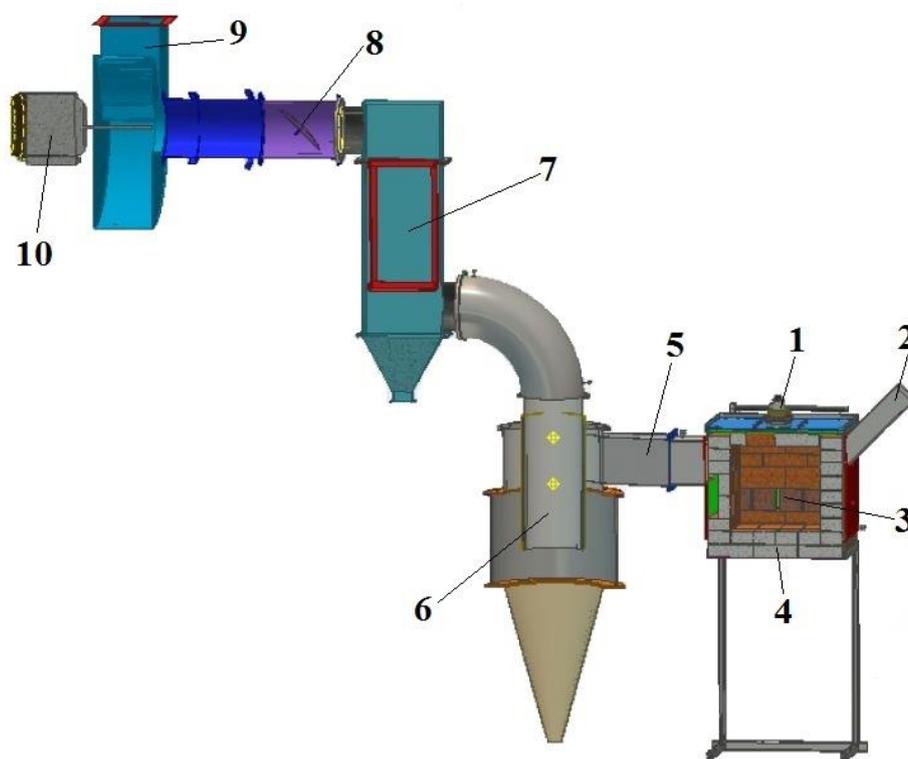


Рисунок 2. Схема экспериментальной установки для плазменной газификации древесных отходов: 1 – дуговой плазмотрон; 2 – труба для подачи брикетов с древесными отходами; 3 – зона газификации древесных отходов; 4 – плазмохимический реактор; 5 – камера вывода горячего газа из реактора; 6 – циклонная камера сгорания; 7 – блок очистки отходящих газов с рукавным фильтром; 8 – регулирующий клапан; 9 – вытяжной вентилятор; 10 - двигатель вытяжного вентилятора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (BR05236507 и BR05236498)

Список литературы

1. В.Е. Мессерле, А.Л. Моссэ, А.Н. Никончук, А.Б. Устименко. Плазмохимическая переработка медико-биологических отходов // Инженерно-физический журнал. - 2015. - Т. 88, № 6. - С. 1420-1425.
2. Mosse A.L., Gorbunov A.V., Sauchyn V.V. Plasma furnaces for toxic waste processing // Journal of High Temperature Material Processes, An International Quarterly of High Technology Plasma Processes. – 2006. – Vol. 11, Issue 2. – P. 205–218.
3. Zhdanok S.A., Mosse A.L. Plasma methods for Toxic Wastes Processing // Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents. Springer Science + Business Media B.V. 2008. - P.143 – 149.
4. Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазменная газификация углеродсодержащих отходов: термодинамический анализ и эксперимент. // Теплофизика и аэромеханика. - 2016. – Т. 23, № 4.
5. V.E. Messerle, A.L. Mosse, A.B. Ustimenko. Municipal Solid Waste Plasma Processing: Thermodynamic Computation and Experiment // IEEE T Plasma Sci, 2016. - Vol.44, No.12. - P. 3017-3022.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ С ПОЛИМЕРАМИ

А.А.Ахинжанова, Ж.Б.Кудьярова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71
aikosha14@mail.ru

Аннотация

Исследованы процессы горения брикетов с пенопластом и полиэтиленом со снятием температурных характеристик пирометром. Установлено, что сжигание брикетов с компонентами органического происхождения проходит ступенчато и не характеризуется стационарным режимом. Определен оптимальный состав брикетов, поддерживающих температуру горения - 1120°C следующего состава: уголь - 70 %, полиэтилен -30%.

В настоящее время большие потери при добыче углей приводят к поиску дополнительных видов работ по переработке угольной мелочи, в то же время бурые угли, по своим техническим характеристикам имеют меньшую привлекательность, что предопределяет их дополнительную предобработку, мазут в некоторых случаях является основным видом топлива для тепловых электростанций и для народного потребления, в связи возникает необходимость в создании брикетов из угольной мелочи, что является актуальной задачей в регионах по добыче угля [1]. Проблема брикетирования углей является одной из важнейших для многих предприятий угольной промышленности. Брикетирование позволяет утилизировать неостребованные мелкие фракции угля, улучшить в результате брикетирования качественные и теплотехнические характеристики топлива при значительном увеличении полноты сгорания, уменьшить засоренность окружающей среды [2-4].

На фоне сложившейся ситуации дефицита топлива в республике и с понижением количества добываемой нефти, а также понижением цен на нефть особо актуальным встает вопрос поиска альтернативных топлив, в частности из угля. Комплексное использование этого ископаемого открывает новые перспективы в сфере углехимического синтеза.

В виде объекта исследования для получения брикетов из угля и полимеров и исследования структуры и состава углей были выбраны угли месторождения Шубарколь. Для проведения экспериментов смеси твердых полимерных остатков предварительно подвергали термообработке и затем совместно с углем проводили механообработку до размера частиц > 200 мкм. Полученные смеси тщательно хранились с соблюдением мер предосторожности с целью предохранения от окисления, возможных источников загрязнения, которыми могут быть реактивы, атмосфера, пыль.

Каменноугольные брикеты были приготовлены по классической технологии, который состоит из процессов измельчения угля, сушки его до определенной влажности, смешения с цементаторами – полиэтиленом и полистиролом, они предварительно подвергались термической обработке далее измельчались, смешивались с углем и прессовались.

Были исследованы процессы горения брикетов с пенопластом и полиэтиленом со снятием температурных характеристик пирометром (рисунок 1). Установлено, что сжигание брикетов с компонентами органического происхождения ступенчато и не характеризуется стационарным режимом, это объясняется взаимным влиянием стадий пиролиза полиолефинов и догорания коксового остатка некондиционного угля. В зоне горения одновременно проходили пиролиз полиэтилена и окисление продуктов деструкции макромолекул угля, за счет чего поддерживалась достаточно высокая температура во фронте горения. При увеличении содержания полимеров до 30% в случае полиэтиленом в смеси максимальная температура горения составила 1120°C, а в случае пенополистиролом она составила 800°C.

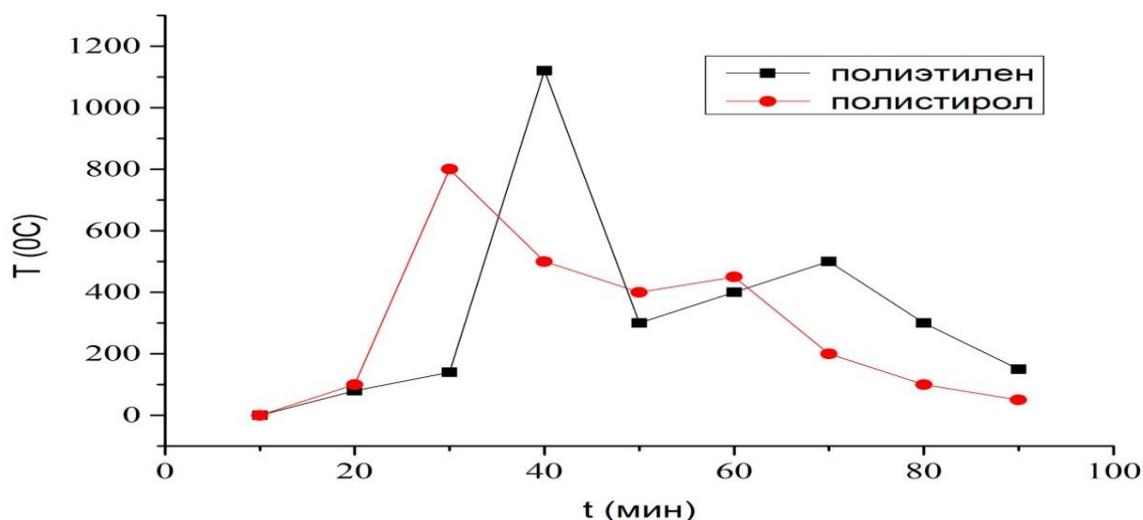


Рисунок 1. Профиль температуры горения брикетов с полиэтиленом и полистиролом

При горении смесей полимеров с углем структура волны горения характеризовалась сначала высоким передним фронтом горения и относительно плавным снижением температуры за зоной горения. В зоне горения одновременно проходили пиролиз полиэтилена и окисление продуктов деструкции макромолекул угля, за счет чего поддерживалась достаточно высокая температура во фронте горения (рисунок 2).



Рисунок 2 – Горение брикета с полиэтиленом

Таким образом, на первом этапе исследования определен оптимальный состав брикетов, поддерживающих температуру горения - 1120°C следующего состава: уголь - 70 %, полиэтилен -30%, при этом следует отметить, что полиэтилен в этом случае играет роль

инициатора горения, выгорает при 500°C и в дальнейшем не влияет на поддержание температуры горения брикета.

Список литературы

- 1 Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Байбеков С.Н., Набиев М.А., Касенова Ш.Б. Чистые угольные технологии: теория и практика. -Караганда: Tengriltd, 2013. - 276 с.
- 2 Папин А.В., Игнатова А.Ю., Неведров А.В., Черкасова Т.Г. Получение топливных брикетов из тонкодисперсных отходов угледобычи и углепереработки // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2015. - № 5.- С.43-49.
- 3 Сухомлинов Д.В. Технологии изготовления топливных брикетов с низкой температурой воспламенения из отходов угольной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2013. - № 5. - С.14-17.
- 4 Ширшиков В. И. Химия и технология производства древесно-угольных брикетов. – СПб.:Химиздат, 2012. – 196 с.

ИК – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б.У.Рахимова¹, К.К.Кудайбергенов¹, З.А. Мансуров И.С.Савицкая¹, Г.А. Спанова¹,
Г.Н.Алибекова¹

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация

При культивировании в среде *Хестрина-Шрамма* образующие пленки полимерного геля содержащие 1% этанола с выходом 3,7–5,2 г / л (сухой вес), бактериальная культура, была выделена из образцов *Glucanacetobacter xylinus*. ИК-спектроскопия с использованием этанола на основе метода ферментативного гидролиза полимеров показала что синтезированная гелевая пленка представляет собой целлюлозу. Установлено, что этанол оказывает существенное влияние на биосинтез целлюлозы уксусно-кислыми бактериями.

Ключевые слова: биосинтез, внеклеточные полимеры, бактериальная целлюлоза, уксусно-кислые бактерии, ИК-спектроскопия

Введение

Среди известных видов целлюлозы бактериальная целлюлоза (БЦ) занимает особое место. Обладая по существу той же химической структурой, что и растительная целлюлоза, БЦ проявляет два очень важных качества - тончайшую пористость и механическую прочность. Бактериальная целлюлоза продуцируется уксуснокислыми бактериями, является биодegradуемой и биосовместимой. Бактериальная целлюлоза в виде гель-пленки способна удерживать большое количество воды (до 1000% от своей сухой массы). Гель-пленки БЦ используются в качестве влажного антисептического покрытия при лечении ран, ожогов и воспалений. Благодаря этим свойствам, БЦ также весьма перспективна для получения композиционных материалов медицинского назначения путем внесения в нее различных лекарственных средств [1].

Известно [2], что макромолекулы целлюлозы, мономерным звеном которых является целлобиоза, имеют тенденцию к взаимоупорядочению за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, SEM и TEM формирование производственной морфологической структуры пленки бактериальной целлюлозы *Glucanacetobacter xylinus* (ЦГХ) включает образование микрофибрилл (состоят примерно из семи ориентационно-упорядоченных макромолекул целлюлозы); далее развивается упорядочение этих микрофибрилл в макрофибриллы; последние создают упорядоченные ленты с наноканалами между ними.

Вследствие конформационных сбоев в присоединении звеньев целлобиозы в процессе биосинтеза, микрофибриллы состоят из чередующихся кристаллитов и аморфных участков, «необходимых» в упаковке микрофибрилл, чтобы обеспечить гибкость в пространственной морфологической структуре целлюлозы.

Экспериментальная часть

Биосинтез пленки бактериальной целлюлозы и очистка

Для приготовления внеклеточных полимеров синтез осуществляли в жидкой питательной среде *Хестрина-Шрамма* (глюкоза -2 %, пептон – 0,5 %, дрожжевой экстракт – 0,5 %, натрий фосфорнокислый двух замещенный – 0,27%, лимонная кислота – 0,15 %), а также в модифицированной среде, содержащей дополнительно 1% этанола. Питательные среды стерилизовали в автоклаве в течение 30 минут при температуре 120⁰С. Биосинтез проводили в течение 7-10 суток при температуре 25-30⁰С в статических условиях. Внесение в среду *Хестрина-Шрамма* 1% этанола стимулирует синтез полимера, толщина полимера значительно увеличивается и достигает 20-25 мм.

Для очистки пленки бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (ЦГХ) помещали в 0,1 % раствор NaOH и прокипятили в течение 30 минут при температуре 80-100⁰С. По окончании синтеза, пленки полимера извлекали из жидкости, промывали дистиллированной водой, после этого пленку обрабатывали в течение 30 минут при температуре 80-100⁰С в растворе 0,5 % уксусной кислоты для удаления красящих веществ полимера, затем пленка промывалась дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивали при 60-80⁰С до постоянной массы. В исследованных культурах уксуснокислых бактерий, одним из факторов, влияющих на синтез полимера является концентрация этанола. Выход биополимера был больше, чем в среде без спирта. Гидролиз полимерных пленок проводили по методике, приведенной в работах [3,4,5].

Метод ИК- спектроскопии. Структура бактериальной целлюлозы была исследована на инфракрасном спектрофотометре «Spectrum 65 FT – IR Spectrometer» в таблетках КВг.

Результаты и их обсуждение

Изучение свойств очищенных полимеров методом ИК- спектроскопии в области 400 – 4000 см⁻¹, показало, что спектры полученных полимеров (рис.1) соответствуют имеющимся в литературе спектрам бактериальной целлюлозы [6]. В области 3600 – 3000 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям ОН-груп, а присутствие полос в диапазоне 3269 см⁻¹ указывает на наличие валентных колебаний – СН и – СН₂ групп. В спектре бактериальной целлюлозы слабые полосы при 1642 и 1539 см⁻¹ принадлежат деформационным колебаниям ОН-груп прочно связанной воды. Слабые полосы поглощения в диапазоне: 1370–1428 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями групп СН₂; 1360–1320 см⁻¹ – деформационные колебания групп ОН в СН₂ОН.

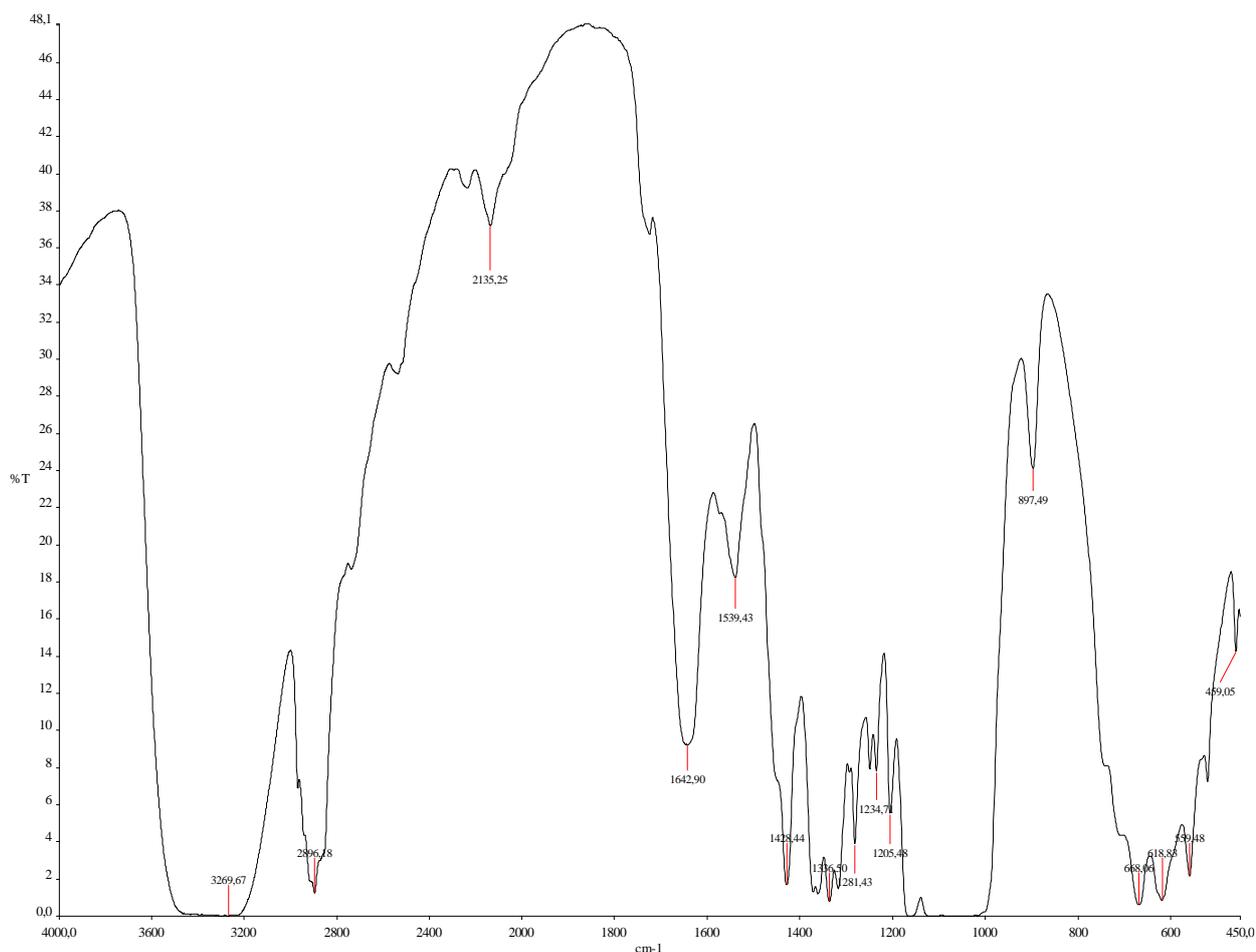


Рисунок 1. ИК-спектр бактериальной целлюлозы

Полосы в диапазоне 1281–1235 cm^{-1} указывают на деформационные колебания ОН-групп в спиртах. Полоса при 1205 cm^{-1} указывает на деформационные колебания ОН-групп. Полосы поглощения в области 1000–1200 cm^{-1} обусловлены в основном валентными колебаниями С-О-С и С-О в спиртах. Полоса при 897 cm^{-1} подтверждает наличие β -1,4 связей [6].

Выводы

Методами инфракрасной спектроскопии исследованы химические структуры образцов БЦ, полученных в синтетической питательной среде *Хестрина-Шрамма*. Методом ИК-спектроскопии установлена химическая чистота БЦ: образцы не содержат примесей, характерных для растительной целлюлозы, так как отсутствуют полосы поглощения, указывающие на ароматические соединения. ИК-спектры образцов БЦ, полученных на синтетической питательной среде идентичны.

Установлено, что этанол оказывает существенное влияние на биосинтез целлюлозы уксусно-кислыми бактериями. Синтез БЦ сопряжен с ростом уксуснокислых бактерий и условиями. Численности бактерий отвечающие максимуму соответствует максимуму выхода БЦ.

Литература

1. Хрипунов А.К., Степанова Т.П., Ткаченко А.А., Романов Д.П., Астапенко Е.П., Капралова В.М. Диэлектрические свойства и микроструктура водных суспензий дезинтегрированных наногель-пленок бактериальной целлюлозы // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2017. Т. 10. № 2. С. 45–57
2. Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Штыкова Э.В., Дембо К.А., Волков В.В., Хрипунов А.К., Клечковская В.В. Исследование гель-пленок целлюлозы *Acetobacter xylinum* и ее модифицированных образцов методами ЯМР ¹H, крипорометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 344–349.
3. Hestrin S., Schramm M. [Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*: preparation of freeze dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose]. *Biochem. J.*, 1954, v. 58, pp. 345-352.
4. Yamada Y., Yukphan P., Vu H.T.L., Muramatsu Y., Ochaikul D., Nakagawa Y. [Subdivision of the genus *Gluconacetobacter* Yamada, Hoshino and Ishikawa 1998: the proposal of *Komagatabacter* gen. nov., for strains accommodated to the *Gluconacetobacter xylinus* group in the α -Proteobacteria]. *Ann Microbiol*, 2012, v. 62, pp. 849-859.
5. Bhavna V. Mohite, Satish V. Patil. [Investigation of Multi functional nature of fascinating biopolymer «Bacterial Cellulose»]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, v. 106, pp. 132-141.
6. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – Спб. : НПО «Профессионал», 2006. – 1142 с.

OBTAINING NANOSTRUCTURED BIOCOMPOSITE MATERIALS FOR ANIMAL FEEDING

Kaidar B.^{1,2}, Smagulova G.^{1,2}, Elouadi B.³, Mansurov Z.^{1,2}

¹al – Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

³Universite de La Rochelle, La Rochelle, France

kaydar.bayan@gmail.com

Abstract

This review mainly presents the state of the art knowledge about the fabrication of different kinds of nanostructures of biocomposite materials, as well as their applications to perform as nanocarriers for bioactives, achieved during the past decade. Then, the main strategies and techniques to fabricate a variety of nanostructured biocomposite materials are reviewed, including immobilization and encapsulation.

In the doctrine of food security of the Russian Federation and Belarus, the role of an important source in replenishing food resources is given to the poultry industry, and in Kazakhstan – cattle and horse breeding. Increasing the productivity of poultry and animals is a priority for both the industry and the country as a whole. However, with increasing productivity in livestock and poultry it becomes harder to maintain. The increasing nutritional value of feed in part of the increase in protein loads the body of the animal and requires an increase in energy in the form of carbohydrates for digestion and absorption of food. The imbalance of physiologically necessary nutrients in such a situation, and their actual presence in the feed, lead to feed stress. Poultry farmers are forced to take measures to save livestock, as a rule, these are antibacterial agents that actually partially relieve stress by eliminating dysbacteriosis associated with fodder stresses. Increasing the nutritional value of food due to the required amount of carbohydrates is limited to the fiber, which is part of the grain, and increasing the nutritional value of food due to fat destroys an important part of the digestive system - the microflora.

Rice husk – is the shell of the grain, separated when peeling rice. It is characterized by a high content of silicon dioxide SiO₂. Rice husk is difficult to dispose of, as it burns poorly, practically does not rot, and is highly abrasive. Rice hulls have so far been of limited use, and are often used to obtain, by high-temperature pyrolysis, silica in a composition with carbon.

The disposal of this waste is an important technological task. The rice husk subjected to the physicochemical processing can serve as the most valuable raw material for obtaining all kinds of valuable products, including fodder, which have high economic profitability. In addition, from rice materials (rice husks, rice straw) by varying the temperature of pyrolysis, you can get biochar, which shows high yield and unique chemical properties due to the content of silica elements in its chemical structure.

Found original methods for the enzymatic hydrolysis of solid substrates, combining various types of mechanical processing of the reaction suspension with conducting biochemical reactions in situ. This allows you to get, for example, from lignocellulose raw materials glucose substrate of a

high concentration (12-15%) without additional evaporation. The need to update the reaction surface of the solid substrate and remove the intermediate hydrolysis products of oligosaccharides, which have limited solubility in water, impede the access of water and enzymes to the reaction zone and lead to a stop of hydrolysis, requires the use of various methods of mechanical processing, including ultrasonic treatment.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО 3D-ПОРИСТОГО ФОТОАНОДА НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ Co_3O_4 и TiO_2 С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО АГЕНТА

Мереке А¹., Умирзаков А¹., Бейсенов Р.Е¹., Рахметов Б.А¹., Муратов Д.А¹., Раби Ибрагим².

¹ТОО «Институт физики и технологии», ул. Ибрагимова, 11, СЭЗ ПИТ «Алатау», Алматы, Казахстан.

²Центр передовых материалов, Университет Хьюстона, Хьюстон, Техас 77204, США.

АБСТРАКТ

В данной работе представлены результаты полученных многослойных трехмерных пористых фотоанодов с высокой удельной поверхностью. Наибольшая площадь поверхности с трехмерной структурой будет достигнута с использованием разработанной технологией, использующей смеси материалов, которые играют роль порообразователей в материале анода которая позволяет повысить эффективность поглощения света за счет создания смешанной или многослойной структуры из нескольких фотокаталитических материалов.

ВИДЕНИЕ

В последнее десятилетие большой интерес представляют чистые возобновляемые источники энергии. Одним из наиболее перспективных кандидатов для замены нынешнего топлива горения стали водородные генераторы, которые основаны на процессе расщепления воды. В современных генераторах водорода используется высокое электрическое напряжение между двумя металлическими электродами, погруженных в воду. Однако эффективность этих генераторов все еще является низкой. Эффективность генератора, состоящего из множества ячеек может быть увеличена за счет замены металлических электродов на электроды, состоящие из фотокаталитических материалов. Ранее были проделаны работы по разработке анодов, состоящих из фотокаталитических материалов. Однако результаты показывают низкую эффективность, неустойчивый процесс выделения водорода и высокую стоимость производства. Эффективность и стабильность фотоанода существенно зависит не только от выбранного материала, но и от площади поверхности. В предлагаемой работе нами будут разработаны высоконадежные многослойные трехмерные пористые фотоаноды с высокой площадью поверхности и низкой стоимостью. Наибольшая площадь поверхности с трехмерной структурой будет достигнута с использованием запатентованной нашей группой технологии, использующей смеси материалов, которые играют роль порообразователей в материале анода.

Разработанный нами процесс позволяет повысить эффективность поглощения света за счет создания смешанной или многослойной структуры из нескольких фотокаталитических материалов. Этот процесс совместим с низкотехнологичным производством низкой стоимостью и может широко использоваться в производстве водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы полупроводниковых оксидов металлов являются перспективными кандидатами для использования в качестве фотоанодов и преобразования солнечной энергии в химическую [1-3]. Например, кристаллические TiO_2 и Co_3O_4 широко используются в качестве фотокатализаторов благодаря благоприятному значению ширины запрещенной зоны, низкой стоимости, нетоксичности и высокой химической и фотостабильности. Однако эффективность TiO_2 и Co_3O_4 ограничена узким диапазоном поглощения света. Объединение различных фотокатализаторов вместе, для формирования гиперфазной или многослойной структуры, приведет к созданию структуры с различными значениями ширины запрещенной зоны, что в свою очередь расширит диапазон поглощения света и повысит эффективность генерации водорода. С другой стороны, увеличение эффективной площади поверхности фотокатализатора также существенно сказывается на эффективности генерации водорода. Однако стандартные методы осаждения этих катализаторов (электрохимическое, термическое окисление и «спрей» покрытие) не показали эффективных результатов в этой области. В предлагаемом проекте нами рассматривается метод подготовки фотоанода с 3D-пористой структурой, который, по нашему убеждению, преодолет эти недостатки.

Применяя описываемые в методах исследования процессы, нами был разработан гиперфазные (TiO_2 и Co_3O_4) и многослойные структуры (TiO_2 и Co_3O_4) с переплетенным широкополосным поглощением света от 400 нм до 650 нм. Методы, предлагаемые в данном исследовании, обеспечивает чрезвычайно высокую эффективную площадь поверхности (которая была показана в наших предыдущих работах [4,5]).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Abe R, Higashi M, Sayama K, Abe Y, Sugihara H. Development of new photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 using two different semiconductor photocatalysts and a shuttle redox mediator IO_3^-/I^- . *J Phys Chem B* 2005;109:16052e61.
- 2 Montini T, Gombac V, Sordelli L, Delgado JJ, Chen X, Adami G, et al. Nanostructured Cu/TiO_2 photocatalysts for H_2 production from ethanol and glycerol aqueous solutions. *Chem Cat Chem* 2011;3:574e7.
- 3 Mukherji A, Sun C, Smith SC, Lu GQ, Wang L. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ under solar irradiation. *J Phys Chem C* 2011;115:15674e8.
- 4 Rabi Ebrahim, Mukhtar Yeleuov, Alex Ignatiev 3-D Porous Nickel Anode for Low Temperature Thin Solid Oxide Fuel Cell Applications, *Advanced Materials Technologies* 2017; 1700098.
- 5 Rabi Ebrahim, Mukhtar Yeleuov, Alex Ignatiev Porous Solid Oxide Fuel Cell Anode with Nanoporous Surface and Process for Fabrication” 2016; US2016/015671 A1.

КЕУЕК КРЕМНИЙ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ КЕЙБІР НАНОӨЛШЕМДІК ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Икрамова С.Б., Тлеубаева И.С., Шабдан Е, Байганатова Ш.Б.,
Мұнайтпас Н.А., Мұсабек Г.К., Диханбаев К.К.

Кіріспе

Сонғы кезде кеуек кремний құрылымының әр түрлі электрлік және оптикалық қасиеттері наноэлектрониканың қалыптасу процестеріне ерекше көңіл аударылуда, әсіресе кеуектік материалдардың кері шағылысу қабаттарын [1,2] жеңіл әдспен алуға және жәй селективті эмиттерлік өңделуіне, олардың жарықты жұтылуына және беттік пассивациялауға мүмкіндік береді әрі көп қабатты белсенді құрылымдарды құрастыруға пайдаланылады [3].

Берілген ішкі кванттық тиімділіктер туралы жасалған анализдер кеуек кремнийдің жарықтың фотолюминесценция қасиеттеріне және беттік пассивациялық қаблеттілігін зерттеу мақсатымен іске асырылған. Сондықтан, жаңа жасалған электрохимиялық жеміру әдісімен алынған кеуек кремнийдің фотоөткізгіш қаблеттігінің өсуі кристалл кремнийдің бастапқы меншікті кедергісінің артуымен және беттік рекомбинациялық жылдамдығының ыдырауымен көрсетті [4]. Бұл нәтижелер жүргізілген эксперимент барысында анықталды.

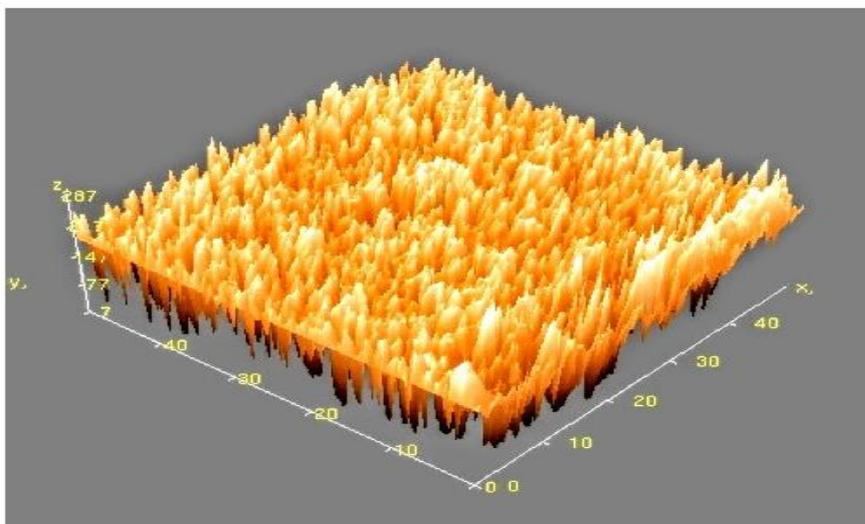
Кеуек кремний фотовольтаика үшін потенциалы өте жоғары технология екендігі бірнеше еңбектерде жарияланды [1,3,5]. Сонымен бірге кеуек кремний ең жоғарғы меншікті көлемімен ерекшеленеді, яғни жарықтың жұтылу ауданы өте кең екенін білдіреді. Ал кристаллиттердің өлшемі 2 нм- ден 10 нм диапазон аралығында болғандықтан қысқа толқынды фотондардың жұтылуы жоғарлайтыны айқындалды. Сондықтан кеуек кремнийдің қолданысы негізгі үш бағытта өрбиде, оның бірі жарық шығару диоды екіншісі фотовольтаика болса, үшіншісі сенсорлық датчиктерді құрастыруда болып табылды [6].

Бұл жұмыстың негізгі мақсаты нанокеуекті кремний материалының құрылымын алу және олардың Раман спектрлері арқылы нанокристалдардың өлшемдерін тәжірибе арқылы анықтау нанокеуекті құрылымның маңызды оптоэлектрондық қасиеттерін зерттеу болып табылды. Нанокеуек кремний матрицасының әртүрлі өлшемде қалыптасу әдістері оның кванттық-өлшемдік шектеу теориясы жүзінде болатыны көрсетілді [7].

Жүргізілген эксперименталдық әдісер

Кеуек кремний морфологиялық құрылым көрінісін алу үшін NANOEDUCATOR II қондырғысы қолданылған. 1 суретте атомдықкөкүштік микроскопиясы көрсетілген.

Зерттеуге алынған үш үлгіге салыстырмалы түрде талдау жүргізу үшін, үлкейту шамасы ретінде (x, y осі бойынша) - 50 мкм² өлшемі алынған болатын. 3D бейнесіне қарай отырып кеуектердің қалыптасу барысында пайда болған ең төменгі және ең жоғарғы нүктелерінің арасындағы өлшемді анықтап, нанокристаллиттердің тығыздығын және өлшемдерін салыстыруға болады. Ерітіндінің HF : C₄H₁₀O₂ (этоксизтанол) – 1 : 1,1 мА/см² – 30 мин режимінде алынған үлгілер кеуектер құрылу процесі барысында қалыптасқан ең жоғарғы және ең төменгі нүкте арасы 287 нм - құрайды. Кеуектер пішіні және өлшемдері әр түрлі болып қалыптасқанын байқауға болады.



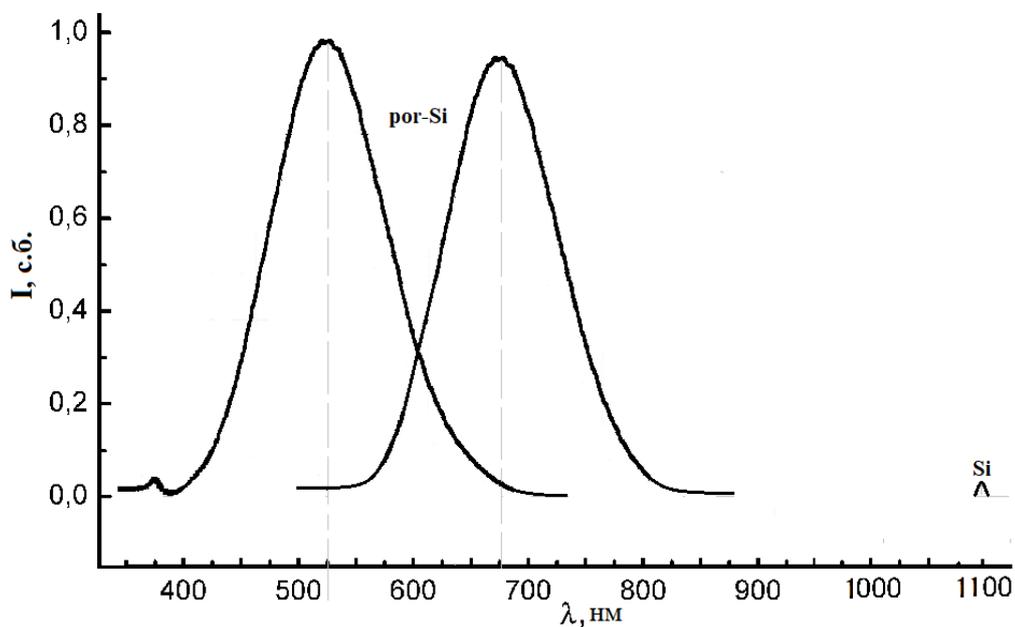
Сурет 1 - кеуек кремний құрылымының 3D бейнесі

Сонымен қатар кеуектерді құрайтын шындардың ұштары басқа үлгілерден айырмашылығы өткір пішінді емес болып келген. Электролит концентрациясы-кеуектілік тереңдігіне әсер берсе, ал анодтау тоғының тығыздығы кеуектер-тығыздығына, өлшемдеріне және санына ықпал етеді. Бұл электролитті қолдану арқылы кеуек кремний нанокұрылымынан электролюминесценция құбылысын алуға яғни жарық диодын алуға мүмкіндік береді және кеуек кремний құрылымының жоғарғы кеуектілігі күн элементінде эффективтілігін көрсететін антишағылысу қабаттарын қалыптастыруға болады

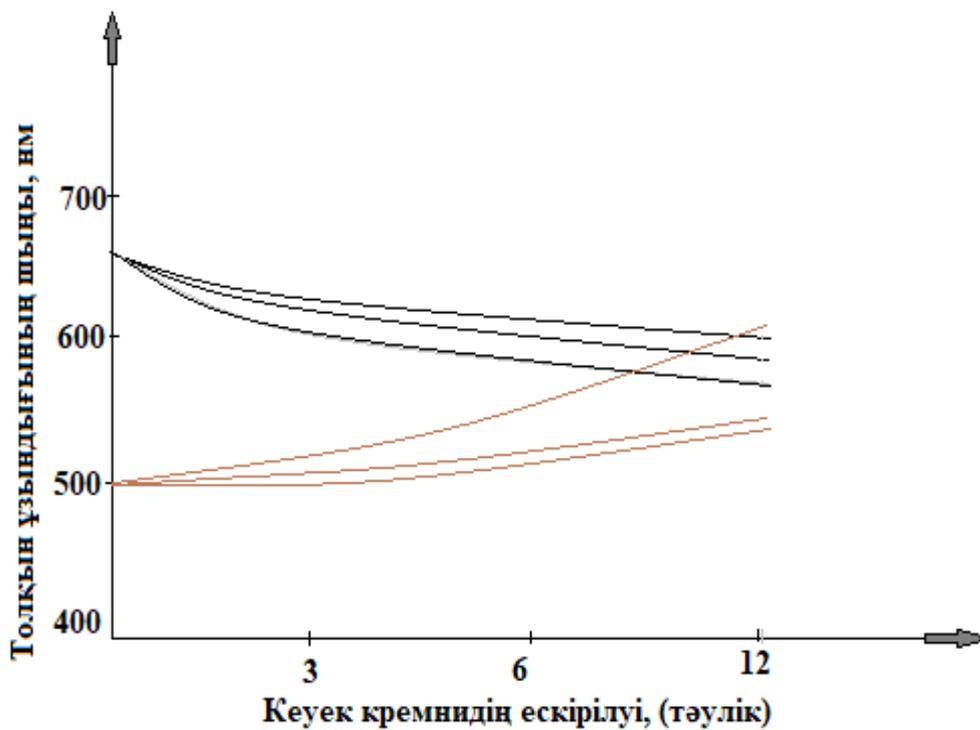
Кеуек кремнийдің келесі өте маңызды оптикалық қасиеттерінің бірі оның фотолюминесценция спектрлерінің қалыптасуы. 2 суретте кремний және нанокеуек кремний құрылымының фотолюминесценция спектрлері көрсетілген

Әдетте, кристалдық кремний жартылай өткізгішінің фотолюминесценциясы (ФЛ) толқын ұзындығының көру облысында болмайтыны белгілі, себебі кремний туразоналы емес жартылайөткізгіш, оған қарамастан оның фотолюминесценция спектрі инфрақызыл 1,1 мкм диапазонында болмашы аз спектрі байқалады (2-сурет). Егерде кремний бетінде нанокұрылымдарын отырғызу нәтижесінде, сол болмашы ФЛ спектрі толқын ұзындығының көру облысына қарай ұлғайады көру облысында да үлкен фотолюминесценция спектрлерін қалыптастыратынын көрсеттік.

Бірінші а) ФЛ спектрі тың жаңадан жасалған кеуек кремний спектрі болатын оның максимумы 675 нм тоқын ұзындығында орналасқан, жарты максимумының толық ені – (ЖМТЕ) 120 нм. Егер КК-ді қышқылды су ерітіндісіне салып құрғатсақ ол қысқа толқынға қарай ығысқанын және максимум шыңының сәл өскенін көреміз.



Сурет 2. Тұрақталған фотолюминесценция спектрлері



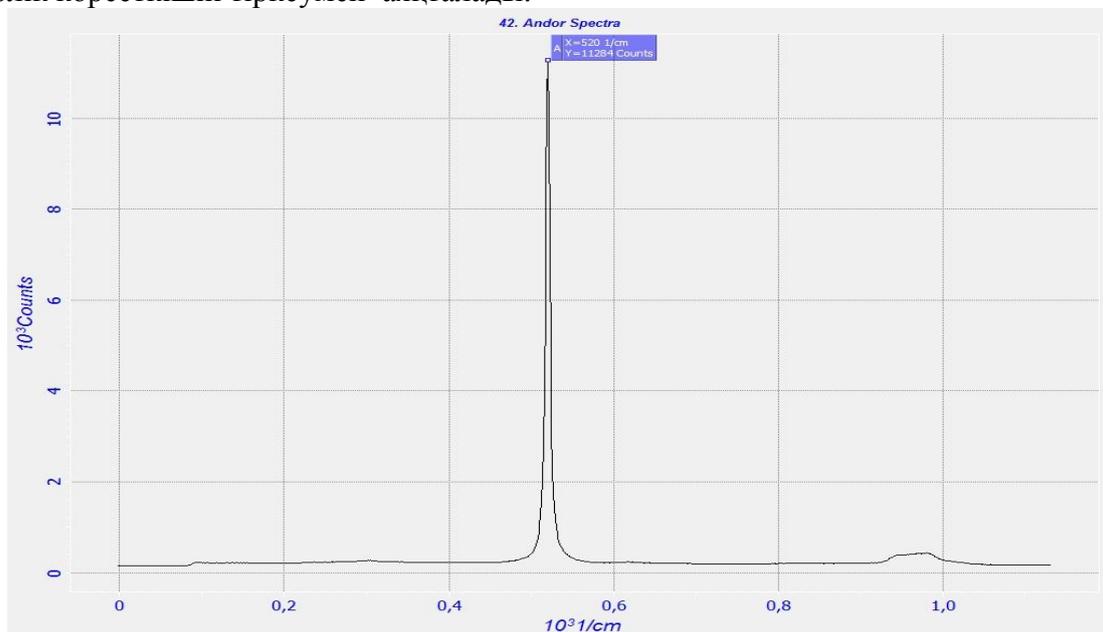
Сурет 3 - Фотолюминесценция шыңының әр түрлі ортада ескілілуі

Кеуек кремнийдің фотолюминесценция спектрі сақталған ортаға өте сезімтал, өйткені кеуек кремнийдің меншікті ауданы және меншікті көлемі өте үлкен және жоғары құрылым шамамен $600-1000 \text{ см}^2/\text{м}^3$ құрайды, сондықтан ФЛ шыңы өте тұрақсыз және уақыт өткен сайын өзгеріп отырады, өйткені нанокристаллиттердің оттегімен пассивациялануының себебінен екені белгілі, бірақта кеуек кремнийдің келесі режимдегі өзгерісі қызықтырды.

3-суретте фотолюминесценция шыңының уақыт аралық сақтау кезіндегі ескірілуі (старение) тәуелділігі көрсетілген, мұнда екі тоқ тығыздығында $1-5 \text{ мА}/\text{см}^2$ және $30 \text{ мА}/\text{см}^2$ жүргізілген тармақтары ауада жарық ағынында және қышқылды су ерітіндісінде сақтаған кездегі удерістері көрсетілген. Үстінгі үш тармағы ($1-5 \text{ мА}/\text{см}^2$) үлгілердің әр ортадағы құрылымның тотығу кезінде спектр шыңының қысқа толқынға ығысқанын аңғардық. Ал төменгі суреттегі ($30 \text{ мА}/\text{см}^2$) үш тармағы жоғары тоқ тығыздығында жүргізілдіктен бастапқы спектр 500 нм орналасқан нүкте ұзын тоқын ұзындығына қарай ығысқанын көрдік, бұл өзгеріс қышқылды суда өнделген кеуек кремнийдің беті толық сутегі атомдарымен пассивациялануының салдарынын екенін түсіндіреміз.

Келесі эксперименталдық тәжірибеде Раман спектрлерін түсіру арқылы орындалған зерттеу нәтижелерінің кейбір ерекшелері айқындалды және нанокристаллиттердің өлшемдерін кіші жиілікте ығысу спектрлеріне бөлу арқылы анықтадық.

Ашық Типтегі Ұлттық Нанолабораторияда орналасқан SPECTRUM [8] қондырғысы арқылы Раман спектрін немесе басқа атауы комбинациялық шашырау спектрін зерттеу жүргізілген болатын. Кеуек кремний үшін раман спектрін алу, бірнеше рет қайталап отырып тіркеу арқылы алынған болатын, себебі кеуекті қабат қалыңдығы өте аз шаманы көрсетеді және түскен жарықты жақсы өткізіп, астындағы монокристаллды кремний төсенішінің спектрлік көрсеткішін тіркеумен аяқталады.

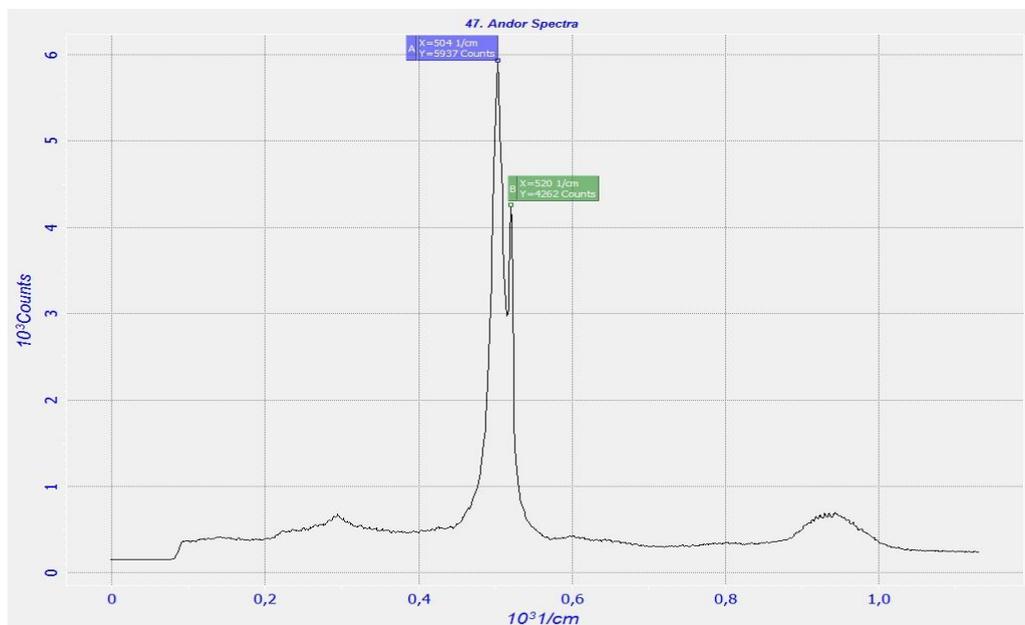


Сурет 4. Монокристалдық кремний Раман спектрі

4 суретте монокристалды кремний раман спектрі көрсетілген. Кремний төсеніші үшін бұл спектр 520 см^{-1} толқындық санына тең екендігі белгілі, ал саңылаудың жартылай ені $\Delta\omega = 1-35 \text{ см}^{-1}$.

Кеуек кремний үшін (5 сурет) амплитуда саңылауының сол етегі кіші жиілік аумағына ығысу арқылы анықталады және толқындық саны $500 - 520 \text{ см}^{-1}$ дейінгі шаманы көрсетеді,

ал жартылай ені $\Delta\omega = 4,5 - 6,0 \text{ см}^{-1}$. Егерде зерттелінетін материалымыз аморфты болатын болса онда оның толқындық саны 480 см^{-1} шамасынан бастап және кіші болуы мүмкін, ал жартылай ені $\Delta\omega = 100 \text{ см}^{-1}$ құрайды.



Сурет 5. HF : C₄H₁₀O₂ – 1 : 1; 10 мА/см² – 15 мин мин режимінде алынған кеуекті кремний үлгісінің Раман спектрі

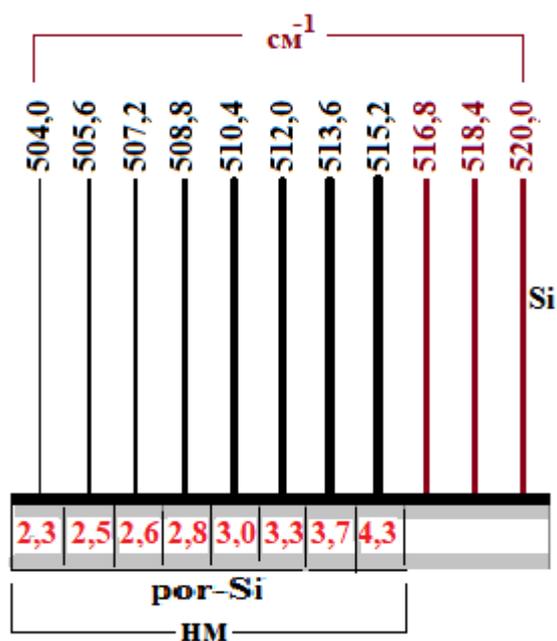
Кеуек кремний құрылымының тағы бір қызықты оптикалық қасиеттерінің спектрлерінің бірі – Раман спектрінің ығысуы болып табылады, яғни үлгінің комбинациялық шашырау спектрлерінің өзгеруі. Әдетте кремний кристалының Раман спектрі толқын санының 520 см^{-1} аймағында орналатынын білеміз, кремний атомдары кристалда бірінғай реттеліп орналасқандықтан спектрі өте тар болып келеді [9]. Спектрдің кіші жиілікке ығысу удерісінен алынған әрбір толқын санындағы нанокристалиттің өлшемін (размерін) таптық.

Төменгі 6 суретте Кордон теңдеуін пайдаланып кристаллиттердің өлшемдерін анықтадық. Ол келесі Кордон формуласы бойынша есептелді:

$$d = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{224}{\Delta\omega}} / 10, \text{ нм}$$

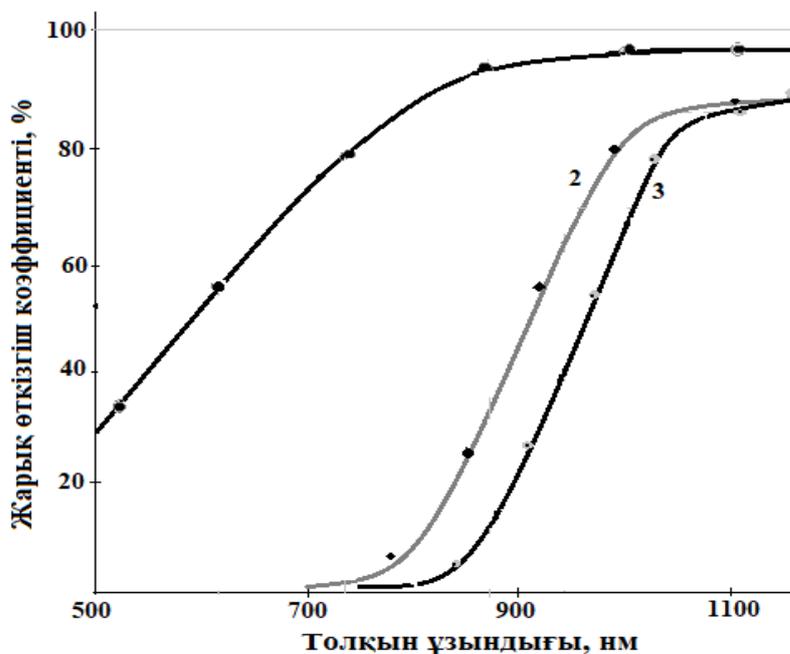
Сонымен, Раман спектрінің кіші жиілікке ығысу нәтижесінен осы ығысу интервалындағы үлестірілген нанокристаллиттерінің өлшемдерін анықтадық. Алынған кеуек кремний матрицасында келесі нанокристаллиттердің жиынтығы бар екенін көрдік: 2,3 нм; 2,5 нм; 2,6 нм; 2,8 нм; 3,0 нм; 3,3 нм; 3,7 нм; 4,3 нм.

Кеуек кремнийдің келесі оптикалық қасиеттерінің бірі оның жарық өткізгіш қабілеттігі, яғни жарық өткізгіш коэффициенті мен толқын ұзындығының арасындағы тәуелділік. Төменгі 7-суретте осы тәуелділік көрсетілген.



Сурет 6. Үлестірілген нанокристалиттердің өлшемдері

Кеуек кремнийдің жарық өткізгіш спектрі толқын ұзындығының 500 нм- 1200 нм диапазон аралығында Ламбда-35 қондырғысы арқылы өлшенді. Эксперимент барысында кеуек кремний құрылымын қалыптастыру үшін екі түрлі кристалл кремний төсенішін қолдандық, оның бірі р-типті концентрациясы 10^{15} см^{-3} аз бор атомы легирленген болса екіншісі 10^{19} см^{-3} өте жоғары легирленген р⁺ типті кремний монокристалы болды.



Сурет 7. Кеуек кремний үлгілерінің әр түрі меншікті кедергідегі түсірілген жарық өткізу спектрлер

7-суретте 1-қисық сызық концентрациясы аз (өзгешеленбеген шала өткізгіш) кремнийге отырғызылған кеуек кремнийдің өткізгіш коэффициенті толқын ұзындығының 600 нм-ден 1100 нм 90-92 % көрсеткішін құрады, ал 2-қисық сызық жоғары легирленген кремний үшін (өзгешеленген шала өткізгіш) жарық өткізгіштігі 700-1200 нм толқын ұзындығында шамамен 50 % құраса, кристалл кремний үшін бұл көрсеткіш тек қызыл толқын ұзындығында жарық өткізгіштігі шамамен 40 %-ті құрады. 3-қисық кристалл кремний төсенішінің жарық өткізгіш спектрі.

Демек, кеуек кремнийдің жарық өткізу қаблеттігі бастапқы кремний төсенішінің қоспалық концентрациясына немесе меншікті кедергісіне байланысты екенін көрсеттік. Өйткені кеуек кремнийдің бұл оптикалық қасиеті жарық өткізгіш матрицаларын немесе күн элементтерін қалыптастыруда зор маңызы бар сипаттамасының бірі болып табылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Жұмысты орындау барысында, тәжірибиенің нәтижелеріне келесідей қортынды жасауға болады:

1. Нәтижелері бойынша кеуекті қабаттың қалыңдығының өлшемі 6,18 микрон құрайтынын айта аламыз. HF : C₄H₁₀O₂ – 1 : 1, 1 мА/см²– 30 мин режимінде алынған үлгінің морфологиясы ең жақсы кеуектілікті көрсетті десек болады. Бірақ этоксиэтанол концентрациясы екі есе өсірген жағдайда үлгінің кеуектілігі жоғарлағанын байқадық, демек этоксиэтанол концентрациясы кеуектердің өлшемдеріне әсер бергенін байқадық.

2. Тәжірибе барысында нанокұрылымдардың кеуектілігі оның анодтау ток тығыздығына, уақыт аралығындағы химиялық жеміру үдерісіне, электролит құрамына тығыз байланысты екенін аңғардық. Сонымен қатар кеуектілігі бастапқы кремний төсенішінің меншікті кедергісіне тәуелді екенін Раман спектрі арқылы бақыладық.

3. Барлық үлгілердің алынған нәтижелері бойынша анықтағанымыз, фотолюминесценция спектрі толқын ұзындығы 350-850 нм диапазон аймағында шоғырланғанын білдік. HF концентрациясының мөлшері ауыспалы түрде фотолюминесценция қарқындылығына, ал анодтау ток тығыздығы толқын ұзындығына әсер беретіндігі байқалды.

4. Фотолюминесценция шыңы жоғары ток тығыздығында жүргізілген үлгілер үшін (30-50 мА/см²) қысқа толқын ұзындығына (500-510 нм) ығысқанын көрдік, ал төменгі ток тығыздығында жүргізілген (1,0-10 мА/см²) үлгілер үшін толқын ұзындығының көру (600-610 нм) облысында орналасқанын көрдік. Үлгілерді әр түрлі қышқылдық сұйық ортада өңделу кезінде ФЛ шыңының өзгергенін көрдік. Айталық 600-610 нм шыңында орналасқан ФЛ қысқа толқынғы ығысса, ал 500-510 нм шыңы бар үлгілер керісінше қысқа толқынға ығысады.

5. Раман спектрін өлшеу нәтижелеріне қарай отырып кеуек кремний спектрінің кіші жиілікке 504 см⁻¹ толқын санына ығысқанын байқадық бұл кремнийдің 520 см⁻¹ тоқындық санынан 16 см⁻¹ жиілік айырмашылығына өзгергенін байқадық. Кардон формуласы арқылы нанокристалдың көлденең қимасының өлшемі анықталды. Нанокристалиттердің көлденең қимасының диаметрі 4,5 – 6,0 нм құрайтынын анықтадық.

6. Кеуек кремнийдің жарық өткізу спектрін өлшей отырып келесі нәтижені анықтадық. Бастапқы кремний кристалының меншікті кедергісі төмен болған сайын оның жарық өткізгіштігі күр өскенін байқадық, ал меншікті кедергісі жоғары кремнийден жасалған кеуек кремнийдің жарық өткізгіш қаблеттелігі кемігенін дәлелдедік.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Mussabek G.K., Timoshenko V.Yu., Dikhanbayev K.K., Dzhunusbekov A.S., Taurbayev T.I., Nikulin V.E., Taurbayev Ye.T. Antireflections coatings for silicon solar cells formed by wet chemistry methods. //KazNU Bulletin, physics series.-2013, №2(45). P. 14-19.
2. Венгер Е.Ф. Изменение свойств системы (пористый Si) Si при постепенном травлении слоя пористого Si [Текст] Венгер Е.Ф., Горбач Т.Я., Кириллова С.И. [и др.] //Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36. – Вып.3. – С. 349-354.
3. К.С. Секербаев, Е.Т. Таурбаев, А.И. Ефимова, Г.Е. Ботантаева, Д. Ермухамед, Г.К. Мусабек, К.К. Диханбаев, В.Ю. Тимошенко, Т.И. Таурбаев. Күн элементтері және ИҚ фотоника үшін жартылай өткізгіштік нанокұрылымдар. //Вестник КазНУ, Серия физическая. –2016. Т.4, № 59. С. 110-117.
4. О.Ю. Бабыченко. Многокомпонентные полупроводниковые структуры в конструкции солнечных элементов. //ISSN0485-8972. Радиотехника. Харьковский национальный университет радиоэлектроники. -2017. Вып.189. -С. 172-178.
5. Z.Zh. Zhanabayev, K.K. Dikhanbayev, T.Yu. Grevtseva. Optimal geometrical parameters of porous layer in silicon solar cells. //J. Physical Sciences and Technology. 2017. Vol. (No. 2). P. 73-80.
6. А.И. Бондарев, З.Ж. Жанабаев, К.К. Диханбаев, С.М. Манаков. Поверхностная модификация газового сенсора на основе пористого кремния и кремниевых нанонитей. //Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов (Сарсембиновские чтения), 17-18 мая 2018 г. С. 18-24.
7. M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Phys. Rev. Lett. 82 (1999). P. 197.
8. Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа [Электрондық қор].–Элект. ақпарат. Кіру режимі: <http://www.nnlot.kz/RU/Applications.html>.
9. Bustarret E., Natchicha M.A., Brunel M. Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52, No.20. P. 1675.