

ТЕЗИСЫ



2

4. Gray G. I., Saxton R. G. *Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*. London: Cambridge University Press, 1978. P. 492.
5. Шитиков Т. И., Яновский Л. С., Затимов Ф. М., Иванов В. Ф. Эндоэнергетические топлива в рабочие тела силовых и энергетических установок. Казань: Казанский научный центр РАН, 1986. – 262 с.
6. Органическая химия. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения / под ред. Дж. Ф. Стоунтона. М.: Химия, 1991. Т. 1. – 730 с.
7. Кутагеналиев С. С. Основы теории углеродистого топлива. М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.

УДК 661.665.412

◀ SIGN UP

ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ГОРЕНИИ БОГАТЫХ ТОПЛИВОМ ПЛАМЕН

З. А. Мансуров¹, М. Ауелханкызы¹, Н. Савинская²

¹Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

²Institute for Combustion Technology, Salzburg, Austria

Синтез углеродных наноматериалов, а именно фуллеренов, углеродных нанотрубок и графенов приходится при испарении графита электрической дугой. Это достаточно дорогой метод – требуется чистый графит и электрическая энергия. Альтернативным методом является получение их в режиме горения с условиями сажеобразования.

Пламя можно рассматривать в качестве химического реактора по синтезу целевых продуктов. Основная особенность процессов на основе технологического горения заключается в том, что полевой продукт образуется в результате реакции горения, протекающей самопротиволею при высоких температурах с большой скоростью без затрат энергии извне, т. е. за счет собственного тепловыделения. С развитием нанотехнологий возникают новые задачи по синтезу наноматериалов в режиме горения.

В статье представлены оригинальные результаты по разработке методов синтеза углеродных наноматериалов различного функционального назначения, которые были получены в Институте проблем горения:

- синтез фуллеренов в пламени;
- синтез углеродных вакструборов в пламени;
- синтез супергидрофобной углеродной поверхности в пламени;
- синтез графенов в пламени;
- моделирование образования пироцеллических ароматических углеводородов (ПЦАУ).

Индивидуальная схема сажеобразования.

Сажеобразование, характерное для богатых топливом пламен, имеет низкие значения в связи с проблемами экологии, производства различных материалов в качестве наполнителя [1]. В последнее время изучение механизма и кинетики сажеобразования активизировалось в связи с получением альтернативных топлив из растительного сырья. Важно знать общие закономерности превращения топлива до сажевых частиц независимо от вида молекуларного веса топлива. К настоящему времени заложен значительный экспериментальный материал по процессам сажеобразования с предложенными различными феноценологическими моделями [1–3]. Даже в Космосе на это, все еще остается много неясностей в механизме сажеобразования. Даже в

простых случаях, например, гомогенного пиролиза углеводородов, нет полного дополнения процесса, поскольку он связан с большим количеством быстропротекающих параллельных реакций, ведущих к образованию новой твердой фазы — частиц сажи (например, время конверсии метана с молекулярной массой 16 а.с.м. в частицы сажи с молекулярной массой более 10^6 а.с.м. составляет 10^4 – 10^5 с). Следует обратить внимание, что эти быстро протекающие реакции идут в потоке, т. с. при интенсивном переносе масс частиц с параллельным увеличением их молекулярной массы [4].

Синтез фуллеренов в пламени. Фуллерены C_{60} и C_{70} были идентифицированы в 1985 г. и получены в макроскопических количествах в 1990 г., в обоих случаях методом испарения графита дуговым разрядом [5]. В пламенях ионы фуллеренов были обнаружены в 1987 г. и в 1991 г. C_{60} и C_{70} были извлечены в значительных количествах из пламени и спектроскопически идентифицированы. Ховард с сотрудниками получили значительные количества C_{60} и C_{70} в предварительно перемешанных ламинарных сажеобразующих пламенах бензола и кислорода при низких давлениях [6].

Эти данные стали основанием для разработки альтернативного метода получения фуллеренов в режиме горения углеводородов. Исследования проводились при горении предварительно перемешанного $C_5H_6/O_2/Ar$ пламени для условий, соответствующих максимальному выходу фуллеренов. Обработка экспериментальных данных по определению выхода фуллерена C_{60} выявила преимущество колышевого электрода по сравнению с электродом в виде иглы и показала, что наибольший выход фуллерена C_{60} (~15%) наблюдался при его расположении в средней части пламени ($L = 4$ см) [7].

Синтез углеродных нанотрубок в пламени. Наиболее перспективным способом производства углеродных нанотрубок является пламенный метод. В случае использования пламени для синтеза углеродных частиц часть топлива расходуется на разогрев смеси, а часть используется как реагент, что делает данный метод более экономичным по сравнению с методами, основанными на использовании электричества, пиролиза углеводородов или дугового испарения графита.

В [8] представлены результаты исследования диффузионного пропан-кислородного плоского пламени, стабилизированного на горелке со встречными струями при атмосферном давлении. Два встречных потока образовывали плоское пламя. Пламя было окружено внешним потоком азота, поступавшим из матриц горелок. Раствор катализатора ($Fe(CO)_5$ или спиртовой раствор никрата никеля) распылялся ультразвуковым распылителем и попадался через металлическое сопло в пламя со стороны топлива. Полученные продукты осаждались на стенах реактора и улавливались в ловушках с жидким азотом. Температура в реакторе измеряется термочаркой, в пламени — пиromетром Iron Ultitrac.

Из рис. 1 видно, что образцы содержат агломераты сажи, среди которых встречаются металлические частицы. Обнаружено, что при определенных условиях эксперимента возможно образование хорошо упорядоченных жгутов углеродных нанотрубок диаметром 20–30 нм.

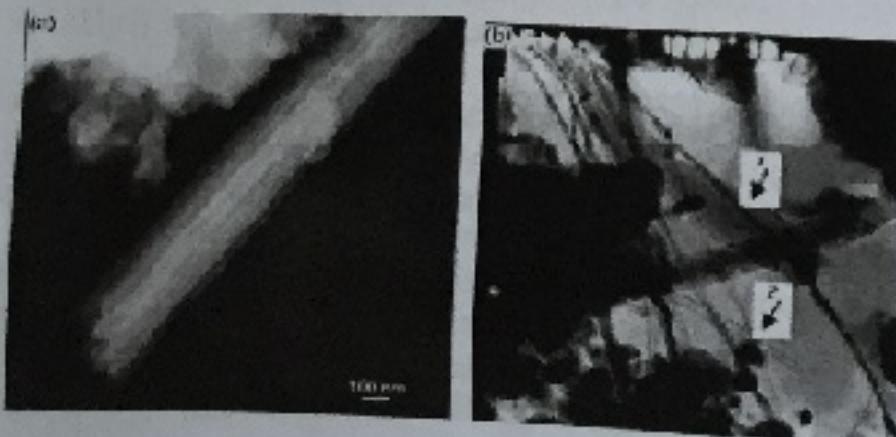


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образца: 1 — углеродных нанотрубок, 2 — в углеродной оболочке [8]

Синтез супергидрофобной углеродной поверхности в пламени. Протедено экспериментальное исследование осаждения сажи на подложку из кремния и никеля при горении пропан-кислородной смеси [9]. На рис. 2 показана фотография экспериментальной установки и капли жидкости на супергидрофобной поверхности.

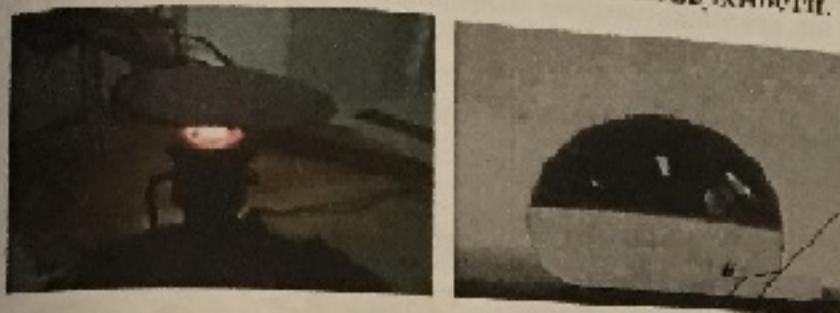


Рис. 2. Фотография экспериментальной установки и капли жидкости на супергидрофобной поверхности [9]

Капля воды, нанесенная на диск, который находился в пламени в течение 4 мин, показала гидрофобность. Было обнаружено, что гидрофобность поверхности очень стабильная. Внешний угол контакта (рис. 2) лежит в диапазоне 152,4–157,1° для всех случаев. Аналогичные капли воды были нанесены на гидрофильную поверхность кремния, который имеет внешний угол контакта 50,1°.

Для выявления влияния воздействия электрического поля на гидрофобность или гидрофильность образующейся сажевой поверхности провели исследования с воздействием электрического поля. При наложении электрического поля получена пленка с углом смачивания >170°.

Синтез графенов в пламени. Исследование образования слоистых графеновых слоев проводили в пропан-кислородном пламени при соотношении С/О = 0,86. Исследования проводили, как с добавкой аргона в бензол-кислородную смесь в количестве 300–650 см³/мин, так и без аргона. В качестве каталитических подложек применялись пластинки из меди и никеля, помещаемых в пламя. Варьировалась диапазон времени нахождения подложек в пламени: 5, 10, 20, 30, 40, 60 с, 5 и 10 мин, варьировался угол наклона подложки относительно вертикальной оси пламени: $\alpha = 0, 30, 45, 60, 85^\circ$. Температура пламени при экспериментах находилась в интервале 900–950 °C. Образованные на подложках образцы сажевых структур исследовались на Раман-спектрометре NTEGRA Spectra.

Установлено, что зона формирования графеновых слоев находится на границе начала формирования сажевых частиц. При наклоне подложки на некоторый угол относительно вертикальной оси, на стороне, расположенной ближе к стабилизатору, область формирования графенов перемещается вверх.

Исследования по определению влияния времени нахождения подложки в пламени горелки на процесс формирования графенов показали, что с увеличением времени нахождения подложки в пламени от 5 до 60 с наблюдается тенденция формирования графеновых слоев с уменьшением степени неупорядоченности графитизированной структуры, что характеризуется появлением пика 2D при 2700 см⁻¹ и уменьшением интенсивности пика D при 1351 см⁻¹.

Были проведены исследования по образованию графеновых слоев в пропан-кислородном пламени без добавления аргона на никелевой подложке при времени экспозиции 5 мин и угле наклона 30°. Установлено, что на никелевой подложке образуются 5–10 слоев графена ($I_{\text{G}}/I_{\text{D}} = 1,6–2,5$). Недостаток кислорода приводит к образованию сажи, при этом ПЦДУ являются зародышами сажевых частиц.

В работе [10] был исследован синтез графеновых слоев в бензол-кислородном пламени при низком давлении. Исследования показали, что формирование графеновых слоев происходит в предажевой зоне, как и при атмосферном давлении. На рис. 3, а представлены Раман-спектры, характеризующие углеродные структуры, формирующиеся на никелевой

пластине в зонах 0, 1, 2, 3 (рис. 3, б). В зонах 0, 1 и 2 наблюдается аморфная углеродистая структура, а в зоне 3 синтезируются графитовые слои. При этом зона формирования графитовых при низком давлении более расщеплена, чем при атмосферном давлении. Зона 3 формируется сажевая структура (рис. 3, б).

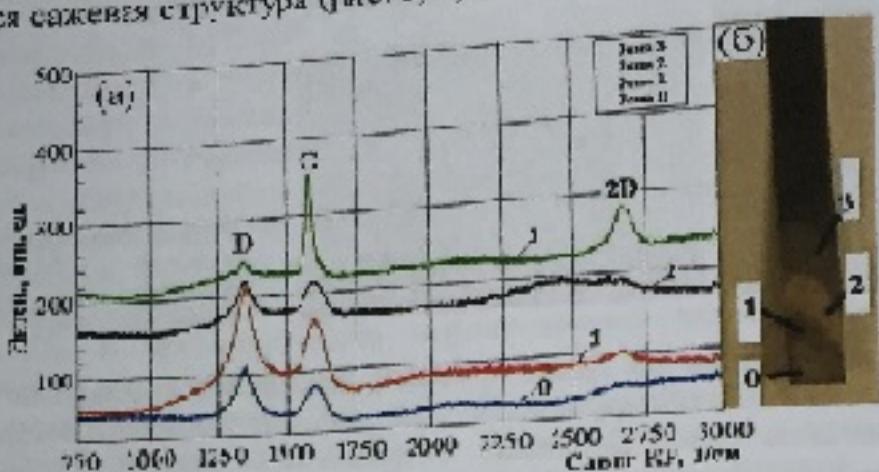


Рис. 3. Раман-спектры ультротонких структур по зонам (а) и фотографии никелевой подложки (б) с указанием зон сформированных ультротонких структур при низком давлении

Моделирование образования ПЦАУ и полная схема сажеобразования. Образование поликарбонатических ароматических молекул в пламенах является ключевым моментом процесса сажеобразования. Рекационные пути образования этих прекурсоров, в первую очередь C_2H_2 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_4H_5 , C_4H_6 , C_4H_7 , зависят от вида топлива и параметров горения. Хотя образование поликарбонатических молекул и сажи в процессе горения ширеенно изучается, окончательная кинетическая схема еще не разработана. Наибольшей оптимизации и уточнения кинетических параметров [11]. В работе [1] исследованы цепи ацетилена, этилена и пропана с целью установить особенности образования первого ароматического кольца (бензол, C_6H_6) в пламенах насыщенных цепей углеводородов ($CH=CH$, $CH_2=CH_2$).

Исследование проведено на основе существующей детальной кинетической схемы описывающей образование поликарбонатики в пламенах метана, этилена и пропана. Используемый механизм был, прежде всего, нациллирован на экспериментальных данных воспламенения ацетилена [13], этилена [14], пропана [14], характера основных свойств горения C_2H_2 [15], C_3H_4 [16], и C_4H_6 [17] в широком диапазоне параметров. Расчетные времена задержки воспламенения удовлетворительны с экспериментальными данными.

Рекационные пути образования бензола в пламенах C_2H_2 , C_3H_4 и C_4H_6 показывают, что образование первого ароматического кольца бензола происходит по аналогичным логарифмическим маршрутам во всех пламенах, после того как произошло разложение наработка ароматических прекурсоров. При этом реакционные маршруты зависят от температуры. Для таких температур, $T < 1500$ К, доминируют маршруты, вызывающие образование C_2H_3 из C_2H_2 и далее C_4H_6 , который в реакции с C_2H_2 дает высоких. Доминируют реакция образования пропирила и основной реакцией образования бензола является реакция обрывания пропирила [12].

Как известно, образование и синтез фуллеренов в традиционном методе испарения графита осуществляется при давлениях ниже 40 торр [18]. Как указано [19], в асимметрических гигантских разветвленных звездах в результате конденсации образуютсяnano- и субнаноразмерные частицы. Проведены эксперименты при давлениях 0,1–2,6 ибар со смесью с астрофизической атмосферой при температуре

1700 К, в которых наблюдалось образование фуллеренов. Образование фуллеренов происходит при низких давлениях, и здесь важным является учет стерического фактора. Следует учесть, что образование такой изящной молекулы С₆₀ требует необходиимой пространственной ориентации двух молекул С₆₀. Известны различные модели образования С₆₀ фуллеренов, одна из которой осуществляется по гиро-механизму [20]. Необходимым условием такого механизма являются низкие давления. С возрастанием давления, т. е. при переходе к атмосферному и выше, где преобладают тройные взаимодействия, происходит конкуренция ПЦАУ с образованием сажевых кластерок [21].

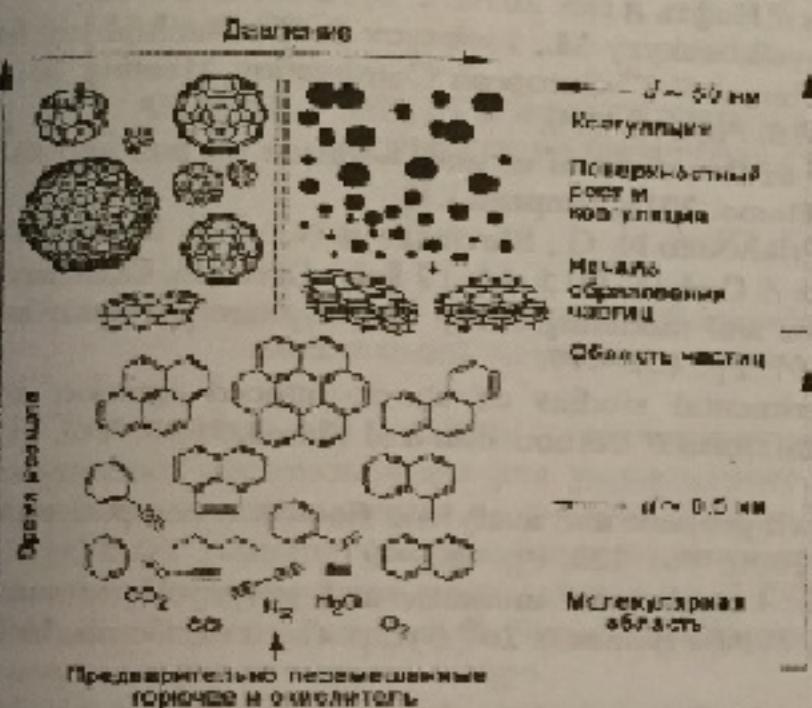


Рис. 4. Понятие схемы образования углеродных частиц при богатом углеродом горении в пламени

Ранее Бокхорном [22] были предложены общая схема реакции образования сажи в томических смесях предварительно перенесенных пламенах, где промежуточными продуктами являются ПЦАУ. С учетом новых данных ПЦАУ можно рассматривать как основу образования фуллеренов и графенов в пламени, как предшественников образования сажевых частиц. На рис. 4 представлена схема образования частиц сажи, дополненная стадией образования фуллеренов и графенов. Как показано на схеме, при низких давлениях образуются однослойные графены, а при атмосферном давлении – многослойные.

Разработана схема образования фуллеренов, графенов и сажи в богатых углеводородных пламенах с учетом давления. Показано, что синтез в пламени фуллеренов, графенов и углеродных нанотрубок представляет алтернативу технологиям сущестующих методов синтеза в электрической дуге из графита.

Литература

1. Теслер Г. А. Образование сажи при горении // ФГВ. 1979. Т. 15, № 2. С. 3–14.
2. Wagner H. G. Soot formation in combustion // 17 Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1975. Рр. 3–19.
3. Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // Proceedings of the Combustion Institute, 2011. Vol. 33. Рр. 41–67.
4. Мансуров З. А. Сажеобразование в процессах горения // ФГВ. 2005. Т. 41, № 6. С. 137–156.
5. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., and Smalley R. F. C₆₀ Buckminsterfullerene // Nature. 1985. Vol. 318, № 6042. Рр. 162–164.

6. Howard J.B. Fullerenes formation in flames // 24th Symp. (Int.) on Combustion. 1996. Vol. 24, No. 1. Pp. 933–946.
7. Мансуров З. А. Образование сажи полинитрических ароматических углеводородов фуллеренов и углеродных нанотрубок при горении углеводорода // ИФЖ. 2011. Т. 84, № 3. С. 116–149.
8. Мансуров З. А. Получение напоматериалов в процессах горения // ФГВ. 2012. Т. 1, № 5. С. 77–86.
9. Нажипкызы М., Мансуров З. А., Пури И. К. и др. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ. 2010. Т. 5, № 59. С. 27–32.
10. Mansurov Z. A., Prkhodko N. G., Auyelkhanzy M., Lesbayev B. T., Nazhipkulyz Synthesis of single and few layer graphenes in flames // 7th European Combustion Meeting 2015. 30 March – 2 April 2015. Budapest, Hungary, 2015. Pp. 118–119.
11. Slavinskaya N. A. et al. Kinetic study of the effect of ethanol addition on pah and soot formation in ethylene flames // Combustion and Flame. 2015. (impress).
12. Auyelkhanzy M., Mansurov Z. A., Prkhodko N. G., Slavinskaya N., et al. Mechanism of graphene and soot particles formation in flames // Carbon-2015. 15–17 July, Dresden, Germany.
13. Hidaka Y., Hattori K. et al. Shock-tube and modeling study of acetylene pyrolysis and oxidation // Combustion and Flame. 1996. Vol. 107. Pp. 401–417.
14. Brown C. J., Thomas G. O. Experimental studies of shock-induced ignition and transition to detonation in ethylene and propane mixtures // Combustion and Flame. 1999. Vol. 116. Pp. 861–870.
15. Lamprecht A., Atakan B., et al. Fuel-rich propene and acetylene flames: a comparison of their flame chemistries // Combustion and flame 2000. Vol. 122. Pp. 483–491.
16. Castaldi M. J., Marinov N. M., et al. Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames // 26th Symp. (Int.) on Comb. 1997. Vol. 26. Pp. 693–702.
17. Marinov N. M., Castaldi M. J., Melius C. F. Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame // Comb. Sci. and Tech. 1997. Vol. 128. Pp. 295–324.
18. Krätschmar W., Lamb L., Fostopoulos K., Huffman D. Solid C: a new form of carbon // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354.
19. Jäger C., Huisken E., Lambs J. L., Henning Th. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carbonaceous Solids in Gas Phase Condensation Experiments // Astarup 2009. № 696. Pp. 706–712.
20. Ahrens J., Bachmann M., Baum Th., Griesheimer J., Kovacs R., Weilmünster W., Wöppmann K.-H. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1994. Vol. 138. Pp. 133–148.
21. Mansurov Z. A. Soot formation. Almaty: Kazakh University. 2015. – 167 p.
22. Soot Formation in Combustion / Ed. Bockhorn H. Berlin, Heidelberg, Springer, 1999. P. 596.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

✓ Абаймов Н. А., Бурдуков А. П., Бутаков Е. Б., Осипов П. В., Рыжков А. Ф., Шестаков П. С., Щурчалин А. А. Экспериментальная отработка методов получения синтез-газа в одно- и двухступенчатом газификаторах.....	3
✓ Абдрахманов Р. Х., Бояршинов Б. Ф., Фёдоров С. Ю. Структура течения, граничные условия тепломассообмена и срыв пламени в пограничном слое за ребром и за уступом.....	7
✓ Alhussan K. A., Mandrik P. A., Teterov A. V. Model of combustion products internal flow in channel with variable cross-section.....	11
✓ Альимов М. И., Селларекий Б. С. Упрощенная модель процесса воспламенения пирофорных патопорошков.....	14
✓ Ануфриев И. С., Бакланов А. М., Боровкова О. В., Копьев Е. П., Лешевич В. В., Шадрин Е. Ю., Шарыпов О. В. Исследование <u>наночастиц сажи при сжигании</u> дизельного топлива в присутствии перегретого водяного пара.....	18
✓ Аршинов В. А., Бондарук С. С., Жуков А. С. Метод расчета нестационарной скорости горения твердых топлив в рамках феноэмиссионной теории.....	22
✓ Асад М. С., Грушевский В. В., Пенязьев О. Г., Тарасенко И. Н. Содержание полихлорических ароматических углеводородов в продуктах горения при работе бензинового двигателя под нагрузкой.....	25
✓ Асад М. С., Пенязьев О. Г., Чернух И. И. Влияние соотношения топливо-окислитель на скорость волн горения в гептано-воздушных смесях, обогащенных кислородом, в импульсной камере горения.....	27
✓ Балабанов П. В. Теплоперенос в пластине хемосорбента на основе надлероксида калия при хемосорбции диоксида углерода.....	28
✓ Бараповский П. В., Кузнецов Г. В. Пространственная математическая модель зажигания слоя лесного горючего материала сфокусированным синтетическим излучением.....	32
✓ Богданова В. В., Кобец О. И. Механизм <u>ингибиции</u> горения природных и синтетических полимерных материалов.....	36
✓ Бородуля В. А., Рабинович О. С., Циценко А. Н., Иванов В. Е. Катализитический синтез многослойных углеродных нанотрубок в псевдоожженном слое и их применение в композитных материалах.....	40
✓ Быков Л. В., Янышев Д. С. Математическая модель гидродинамики и тепломассообмена продуктов горения в полостях переменного объема.....	44
✓ Васильев А. Ю., Захаров В. М., Челебян О. Г., Мяслов В. П. Особенности подготовки керосино-воздушной смеси в камере сгорания газотурбинных двигателей с низкой эмиссией NO _x	48
✓ Васильев А. Ю., Лещенко В. П., Челебян О. Г., Медведев Р. С. Использование гидравлических и аэrodинамических особенностей элементов при создании малоэмиссионной камеры горения малоразмерных газотурбинных двигателей.....	52
✓ Вершинина К. Ю., Глушков Д. О., Стрижак П. А. Прелельные температуры окислителя для устойчивого зажигания суспензионных органовоугольных топлив....	55

Муравьев А. Г., Жданов А. С., Дунин В. Н. Тепломассообмен между парогазовой средой и каплями жидкости в полых аппаратах при наличии многостадийной химической реакции.....	141
Орлинская Г. Г., Широкова М. С., Шестаков Ю. В. Высокотемпературный тепломассообмен и нагревание вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током.....	145
Панкевич Д., Алексеев Ю., Петров В., Мухортов Д., Капустин В., Камбур П., Марков С., Ласкин Б. Получение фтористого водорода из его водного раствора, в том числе изотропного, путем высокотемпературного восстановления воды углеродом.....	149
Подлесный Д. Н., Зайченко А. Ю., Жирнов А. А., Жаворонков А. И., Вельковская И. И. Исследование устойчивости фронта фильтрационного горения бидисперсного твердого топлива в наклонном врачающемся реакторе.....	153
Решетников С. М., Эйранов И. А., Пиводутина А. П., Будин А. Г. Управление тягой гибридного ракетного двигателя электростатическим полем.....	155
Русик И. Г., Липанов А. М. Исследование сопряженного тепломассообмена при воспламенении в последующем нестационарном эрозионном горении порохов в условиях, приближенных к условиям выстрела.....	158
Сеплярский Б. С., Кочетков Н. А. Закономерности горения системы $N_2 + Al$ при понижении давления окружающего газа.....	162
Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А. Экспериментальное исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$).....	165
Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А. Экспериментальное исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в потоке аргона и газа.....	169
Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А. Грануляция — эффективный метод стабилизации скорости и режима горения в СВС процессах.....	173
Талако Г. Л., Лещко А. И., Райкина О. С., Григорьева Г. Ф., Киселева Т. Ю. К вопросу о влиянии структурного состояния реакционной смеси после механоактивации на процессы теплоизменения при горении порошковых систем.....	176
Троценский Б. А., Троценский В. Б. Тепломассообмен при производстве водорода в реакциях борогидрида натрия с водой.....	180
Федоров А. В., Трапин Д. А. Пределы воспламенения силико-кислородных и силико-водородных смесей.....	184
Филако Н. М., Шереметьевский Ю. В., Прокопов В. Г., Алешко С. А., Меранова Н. О., Потоленко Н. П. Процессы теплоизменения в горелочных устройствах с оплавленным расположением стабилизаторов пламени.....	188
Хина Б. Б. К теории молекуларизированного самораспротягивающейся высокотемпературного эпоксида: причины снижения эффективной энергии активации.....	192
Худкова Г. И., Осинов П. Н., Рыжков А. Ф. Исследование динамики пыгороновых гексаантрацита.....	195
Циценко А. Н., Райкина О. С., Кузнецова Л. Л., Красников Д. В. Влияние температуры реакции на качество углеродных нанотрубок при их катализитическом синтезе из газовой фазы в реакторе с псевдоожиженным слоем.....	199
Шабуин С. И., Мартыненко В. В., Киянин В. И., Ал-Муса А. А. Роль тепловых процессов в катализитических реакторах для производства синтез-газа.....	202
Яновский Л. С. Тепломассообмен при течении в каналах синтетических углеводородов в условиях высокотемпературного нагрева.....	205
Мансуров З. А., Ауелханкулы М., Слаивская Н. Образование углеродных наночастин при горении биогенных топлив при пламене.....	211