

- механической активации титана в азоте. // Неорганические материалы. 2005. Т.41, №11. С.1315-1319.
29. Córdoba J.M., Alcalá M.D., Avilés M.A., Sayagués M.J., Gotor F.J. New production of TiC_xN_{1-x} -based cermets by one-step mechanically induced self-sustaining reaction: powder synthesis and pressureless sintering // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V.28. P. 2085-2098.
 30. Birks S.L., Friedman H. Particle size determination from X-ray line broadening // Journal of Applied Physics. 1946. V.17. P.687-692.
 31. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram // Acta Metallurgica. 1953. V.1. P.22-31.
 32. Wen, C. E., Kobayashi, K., Sugiyama, A., Nishio, T., and Matsumoto, A., Synthesis of nanocrystallite by mechanical alloying and in situ observation of their combustion phase transformation in Al_3Ti // J. Mat. Sci. 2000. V.35. P.2099–2105.
 33. Shoshin Y., Mudryy R., Dreizin E. Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders // Combust. Flame. 2002. V.128. P.259–269.
 34. Schoenitz M., Dreizin E., Shtessel E. Constant volume explosions of aerosols of metallic mechanical alloys and powder blends // J. Propuls. Power. 2003. V.19 (3). P.405–412.

МЕХАНИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІРІЛГЕН ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ӨЖС

А.С.Рогачев.

Құрылымдық макрокинетиканың және PFA материал тануының мәселелері институты,
Черноголовка, 142432, Ресей

SELF-EXTENDING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MECHANICALLY ACTIVATED SYSTEMS

Rogachev A.S.

Institute of Structural Makrokinetic and Problems of Materials Technology of the Russian Academy
of Sciences, Chernogolovka 42432, Russia

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛОССАЛЬНЫХ (ГИГАНТСКИХ) УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Мессерле В.Е.¹, Устименко А.Б.²

¹ Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

² НИИ новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан

В статье представлены результаты численного и экспериментального исследования образования колоссальных (гигантских) углеродных нанотрубок в плазмохимическом реакторе путем пиролиза пропанобутановой смеси. Физико-химическое исследование получаемого технического углерода показало наличие в нем наноструктур в виде колоссальных (гигантских) углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани.

В работе представлено перспективное направление, основанное на пиролизе углеводородных газов. Оно связано с получением водорода и наноструктурированного

технического углерода в совмещенном электродуговом реакторе идеального вытеснения [1]. Технология плазменного пиролиза заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе до температуры их пиролиза (1900–2300 К) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода. После выделения технического углерода из потока газообразных продуктов реакции водород направляется на очистку и компримирование. Термодинамические расчеты и экспериментальные исследования пиролиза углеводородного газа проводились на примере пропанобутановой газовой смеси (50% C_3H_8 + 50% C_4H_{10}).

Для выполнения термодинамического анализа использовалась программа комплекс TERRA, обладающая собственной базой данных термодинамических свойств для 3500 индивидуальных веществ в широком диапазоне температур (300–6000 К). В отличие от традиционных в химической термодинамике методов расчета параметров равновесия с использованием энергии Гиббса, констант равновесия и закона действующих масс Гульдберга и Вааге, программа TERRA, базируется на принципе максимума энтропии для изолированных термодинамических систем [1].

Расчеты показали, что из углеводородных газов можно получать водород и конденсированный углерод. На рис. 1 показан состав продуктов пиролиза пропанобутановой смеси в плазмохимическом реакторе. Из рис. 1 а видно, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород с концентрацией, близкой к 100% ($T=1500$ – 2800 К). До 3000 К водород представлен главным образом молекулярной формой (H_2), а с повышением температуры преобладает его атомарная форма (H). В интервале температур 2500–5000 К в газовой фазе присутствует ряд углеводородов (C_3H , C_2H_2 , C_4H_2 и др.), которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод ($C(c)$) полностью переходит в газовую при температуре выше 3200 К (рис. 1 б). Как показали расчеты, удельные энергозатраты на процесс пиролиза монотонно возрастают от 0 до 33 кВт ч/кг ($T=300$ – 6000 К).

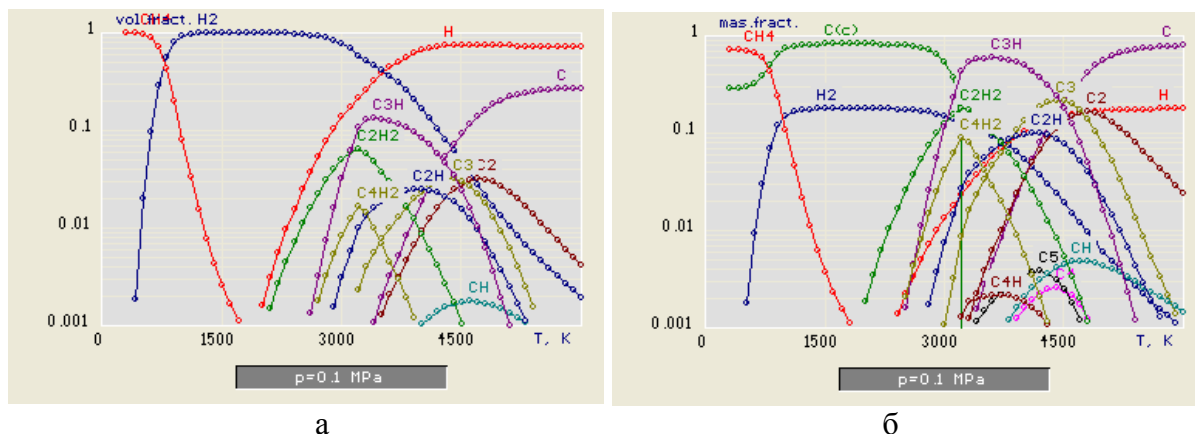
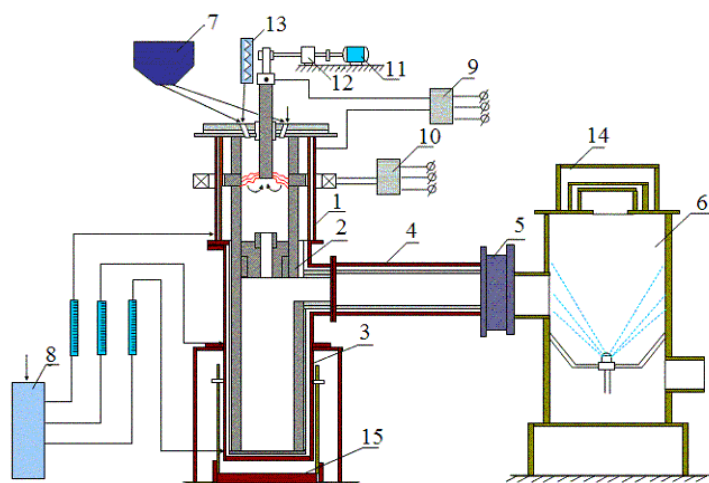


Рисунок 1 – Температурная зависимость концентраций компонентов при пиролизе пропанобутановой смеси.

Экспериментальная проверка полученных результатов численных исследований плазменного пиролиза пропанобутановой газовой смеси была проведена в лабораторном плазменном реакторе мощностью до 100 кВт, высотой 0.3 м и диаметром 0.15 м, подробно описанном в работе [1]. В экспериментах расход пропанобутановой смеси составлял 300 л/ч, а электрическая мощность плазменного реактора – 60 кВт.

Схема установки представлена на рис. 2. Процесс пиролиза углеводородных газов осуществлялся следующим образом. Запуск плазменного реактора 1 осуществляется посредством вспомогательного электрода. Углеводородные газы поступают в реакционную зону между кольцевым и стержневым графитовыми электродами, где электрическая дуга постоянного тока вращается с помощью магнитного поля, создаваемого внешней электромагнитной катушкой.



1 – Плазменный реактор; 2 – диафрагма, камера разделения водорода и сажи; 3 – сажесборник; 4 – камера окисления; 5 – диафрагма; 6 – водяной скруббер; 7 – подача углеводородных газов; 8 – система водяного охлаждения; 9, 10 – система электроснабжения; 11, 12 – система подачи центрального электрода; 13 – парогенератор; 14 – предохранительный клапан; 15 – подъемник сажесборника.

Рисунок 2 – Схема установки для плазменного пиролиза углеводородных газов.

Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз 2. Водород удалялся в камеру окисления 4, а технический углерод высаживался на стенках реактора 1, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора 2, а также в сажесборнике 3. После завершения экспериментов был произведен отбор проб из вышеуказанных узлов реактора. Физико-химический анализ проб технического углерода проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Фотографии ряда проб технического углерода, полученного плазменным пиролизом пропанобутановой газовой смеси в плазменном реакторе идеального вытеснения и собранного с его стенок, представлены на рис. 3.

В отличие от одностеночных и многостеночных углеродных нанотрубок, полученных методом конденсации продуктов окислительного пиролиза пропанобутановой газовой смеси на медных водоохлаждаемых поверхностях электродов плазмотрона [2], на рис. 3 показаны различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок. Это отличие связано с тем, что продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси в последнем случае конденсировались на поверхности графитовых электродов плазменного реактора 1. На негативе 9090 проба в основном состоит из крупных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной, превышающей 5 мкм. На негативе 9094 видны колоссальные углеродные нанотрубки с включением внутри металлической фазы каплевидной формы. Их диаметр достигает 300 нм. Негатив 9104 представляет «коленчатую» углеродную нанотрубку с диаметром 200 нм и более с внутренней перегородкой. Колоссальные нанотрубки могут представлять собой структуры в форме «октопуса» (негатив 9110). Диаметр такого октопуса в месте своего разветвления составляет около 400 нм. Характерно, что толщина стенок колоссальных нанотрубок может варьироваться от 30 нм (негатив 9104) до 100 нм (негативы 9094 и 9110).

Физико-химическое исследование технического углерода показало наличие в нем наноструктур в виде колоссальных углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани. Результаты экспериментов подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов разработано техническое решение по созданию пилотной установки мощностью 1 МВт и производительностью по исходному природному газу 330 нм³/ч для осуществления плазменного крекинга углеводородных газов. Ожидаемый выход целевых продуктов составит 74% технического углерода (171 кг/ч) и 25% водорода (58 кг/ч).

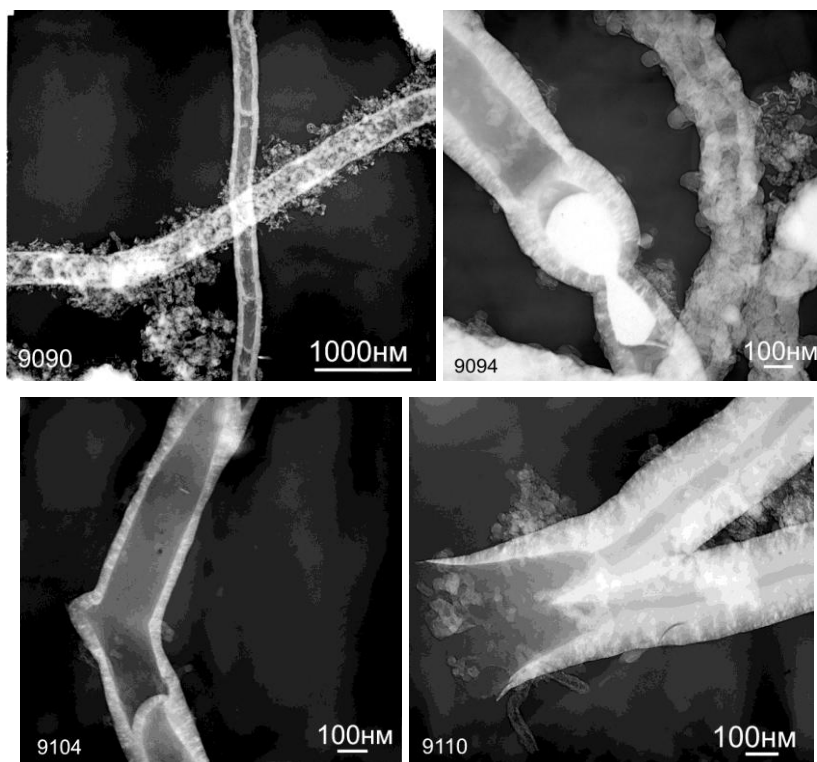


Рисунок 3- Фотографии наноуглеродных структур, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Полученные результаты согласуются с данными работ [3, 4]. Авторы [3] описали процесс формирования так называемых «колоссальных углеродных трубок» (colossal carbon tubes, CCT). Колоссальные углеродные трубки имеют диаметр около 40–100 микрон, а в длину достигают сантиметра. Но эти размеры превышают размеры уже ставших привычными углеродных нанотрубок в тысячи раз, что и позволило назвать их колоссальными.

Как и следовало ожидать, полые трубки из легкого углерода (рис. 4 и 5), да еще и с полыми стенками, оказались невероятно легки. Их плотность соответствует плотности углеродной нанопены – порядка 10 мг/см^3 . Прочность же таких трубок на растяжение очень высока, около 7 ГПа, что превышает прочность волокон из углеродных нанотрубок сопоставимого размера. В итоге колоссальные углеродные трубки оказались прочнее кевларового волокна в 30 раз, а основной текстильный материал, хлопок, превзойден по прочности в 200 с лишним раз.

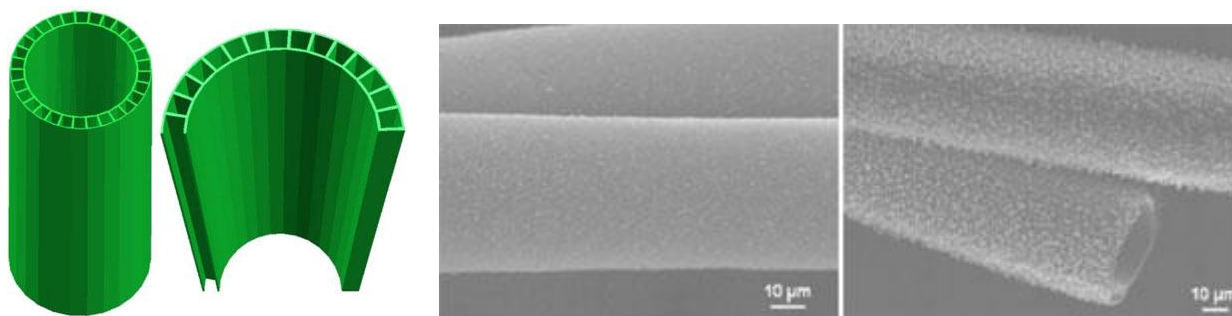


Рисунок 4- Структура (слева) и микрофотографии (справа) колоссальных углеродных трубок

Колоссальные трубки также выделяются хорошей электропроводностью – около 103 Ом/см, что на порядок больше, чем у волокон из многостенных углеродных нанотрубок.

При этом электропроводность трубок растет с увеличением температуры, что означает полупроводниковый характер проводимости.

В работе [4] используется термин «гигантские нанотрубки» (giant nanotubes, GNT), структура которых представлена на рис.4. Они были получены самосборкой суперамфифильного вещества на основе циклодекстрина.

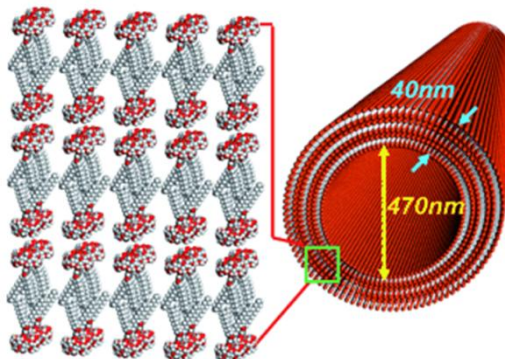


Рисунок 5- Структура гигантских нанотрубок

Заключение

Термодинамический анализ показал возможность получения пиролизом углеводородных газов водорода и конденсированного углерода со степенью конверсии газов 100% в диапазоне температур 1500-3000 К.

Физико-химическое исследование получаемого технического углерода показало наличие в нем наноструктур в виде колоссальных (гигантских) углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани.

Литература

1. M.Gorokhovski, E.I. Karpenko, F.C. Lockwood, V.E. Messerle, B.G. Trusov, A.B. Ustimenko. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory. // Journal of the Energy Institute. 78 (4), 2005. - P. 1-15.
2. А. М. Ильин, В. Е. Мессерле, А. Б. Устименко. Формирование углеродных нанотрубок на медных электродах в условиях электродугового разряда. // Химия высоких энергий, 2010, том 44, № 4, С. 1–6
3. Huisheng Peng, Daoyong Chen, Jian-Yu Huang, S. B. Chikkannanavar, J. Hänisch, Menka Jain, D. E. Peterson, S. K. Doorn, Yunfeng Lu, Y. T. Zhu, and Q. X. Jia. Strong and Ductile Colossal Carbon Tubes with Walls of Rectangular Macropores // Phys. Rev. Lett. 101, 145501 (2008)
4. Yong Tang, Lipeng Zhou, Jiayi Li, Quan Luo Dr., Xin Huang Dr., Ping Wu, Yongguo Wang, Jiayun Xu, Jiacong Shen Prof., Junqiu Liu Prof. Dr. Giant Nanotubes Loaded with Artificial Peroxidase Centers: Self-Assembly of Supramolecular Amphiphiles as a Tool To Functionalize Nanotubes // Angewandte Chemie International Edition. V. 49, Issue 23, P. 3920–3924, May 25, 2010

FORMATION OF COLOSSAL (GIANT) CARBON NANOTUBES IN A PLASMACHEMICAL REACTOR

V.E. Messerle¹, A.B. Ustimenko²

¹Combustion Problems Institute, Almaty, Kazakhstan

²Research Institute of New Chemical Technologies and Materials of Kazakhstan National University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: ust@physics.kz

This paper presents the results of numerical and experimental study of colossal (giant) carbon nanotubes formation in plasmachemical reactor by propane-butane mixture pyrolysis. Physical and chemical investigation of the produced technical carbon showed presence of nanostructures in the form of colossal (giant) carbon nanotubes with high electric conductivity and mechanical strength which is 30 times more than one of aramid fiber (kevlar).

ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ РЕАКТОРДА АСА ҮЛКЕН (АЛЫП) КӨМІРТЕКТИ НАНОТҮТІКТІҢ ПАЙДА БОЛУЫ

Мессерле В.Е.¹, Устименко А.Б.²

¹Қазақстан, Алматы. Жану мәселелерінің институты

²Қазақстан, Алматы. Жаңа химиялық материалдар мен технологиялар ҒЗИ

*e-mail: ust@physics.kz

Мақалада пропанбутандық қоспаның пиролиз жолымен плазмохимиялық реакторда аса үлкен (алып) көмертекті нанотүтіктің пайда болуының сандық және эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген. Алынған техникалық көміртектің физика-химиялық зерттеуі оның ішінде жоғары электрөткізгіштік және механикалық беріктігі кеврал матадан 30 еседен асатын аса үлкен (алып) көміртектік нанотүтік тәрізді наноқұрылымдардың бар екендігін көрсетті.

УДК 541.128.49.35

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТИПА ЦИГЛЕРА - НАТТА.

А.Р.Бродский

АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»,
ул.Д.Кунаева,142, г.Алматы, Республика Казахстан, 050010. E-Mail: albrod@list.ru

Показаны возможности мессбауэровской спектроскопии в исследовании гомогенных каталитических систем. Выявлено влияние генезиса на состав систем типа Циглера-Натта. Предложена общая схема взаимодействия компонентов катализаторов в зависимости от условий их формирования. Обнаружены наноразмерные полядерные ассоциаты, играющие определяющую роль в каталитической активности изученных систем.

На гомогенные металлокомплексные каталитические системы приходится около 20% различных химических продуктов нефтехимических производств. Однако исследования этих катализаторов с помощью гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии (ГРС) практически не проводятся. Видимо, это связано с тем, что возможности использования эффекта Мессбауэра для исследования жидкофазных систем существенно ограничены необходимостью перевода этих систем в твердое состояние. Вместе с тем, известно, что быстрое замораживание растворов (со скоростью охлаждения свыше 15 град/с) приводит к образованию стеклообразного аморфного состояния, в котором непосредственное окружение растворенных ионов соответствует их окружению в исходном жидком растворе /1, 2/. При таком замораживании раствора равновесия в нем также "замораживаются", и поэтому исходное непосредственное окружение растворенных ионов (внутренняя координационная сфера) и молекул в растворе при переходе в твердое состояние сохраняется.