

УДК 62-63

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРА- БОТКЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМОЙ

*Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С.*

*ВСУГТУ, г. Улан-Удэ*

Значение ископаемых углей как источника энергии и сырья для промышленности все более возрастает. Особое внимание уделяется бурым углям, добыча которых постоянно увеличивается. Бурые угли рассматриваются не только как энергетическое топливо, но также как сырье для химико-технологической переработки[1].

Основой процесса получения целевой продукции из угля, при любом его техническом оформлении является термодеструкция [2].

Большое значение имеет возможность получения на базе бурых углей сорбентов и углеродных наноматериалов (саж), состоящих из «луковичных» (глобулярных) и «нитевидных» (трубчатых) структур углерода, потребность в которых все более возрастает, что связано с использованием их в области материаловедения для разработок новых материалов и технологий, а также в связи с проблемой охраны окружающей среды [3].

В качестве нового способа обработки бурых углей, и получения угольных сорбентов и углеродных наноматериалов по сравнению с существующими технологиями, возможно использование низкотемпературной плазмы [4].

Для исследования природы углей, решения ряда прикладных задач большое значение имеют характеристики их адсорбционной способности. По величине адсорбции можно судить об удельной поверхности ( $S_{уд}$ ,  $m^2$ ) углей как не обработанных так и прошедших обработку в электродуговой плазме, используемой для получения угольных сорбентов [5].

При проведении экспериментов по термической деструкции в электродуговой плазме, с целью получения угольных сорбентов и углеродных наноматериалов применялся Окиноключевский бурый уголь (Республика Бурятия) со следующими характеристиками (табл. 1).

Таблица 1. Технический и элементный анализ угля месторождения «Окиноключевское»

Органическая масса угля, % на сухую массу					Минеральная масса угля, % на сухую массу			
C <sup>c</sup>	O <sup>c</sup>	H <sup>c</sup>	N <sup>c</sup>	S <sup>c</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O
68,3	8,45	3,4	0,7	1,52	10,43	4,16	1,33	0,42
A <sup>a</sup> 16,80		W <sub>a</sub> 6,40		V <sup>daf</sup> 45,40		Q <sub>i</sub> <sup>r</sup> 14,77		

где: A<sup>a</sup> – зольность аналитическая, %; W<sub>a</sub> – влагоемкость аналитическая, %; Q<sub>i</sub><sup>r</sup> – низшая теплота сгорания, МДж/кг; V<sup>daf</sup> – выход летучих веществ, %.

Качество угольных сорбентов в общем случае определяется характером пористой структуры, напрямую зависящей от следующих факторов: действи-

тельной плотности углей  $\rho_d$ , кажущейся плотности углей  $\rho_k$ , насыпной плотности углей  $\rho_n$  [6]. Результаты определений  $\rho_d$ ,  $\rho_k$  и  $\rho_n$  показаны в (табл. 2).

Таблица 2. Определение характеристик плотности окиноключевского бурого угля до и после электродуговой плазменной обработки

Образцы	$\rho_d$ , (г/см <sup>3</sup> )	$\rho_k$ , (г/см <sup>3</sup> )	$\rho_n$ , (г/см <sup>3</sup> )
до обработки	1,45	1,24	0,67
после обработки	1,66	0,78	0,42

Полученные данные позволяют судить об изменении пористой структуры сорбентов. По этим данным определяются такие важные показатели пористой структуры как: эффективная пористость  $P_{эф}$ , общий объем открытых пор  $V_o$ , а также одна из важнейших характеристик сорбентов – суммарная пористость  $V_{\Sigma}$ . Для слоя дисперсных углеродных материалов различают еще и межчастичную пористость ( $P_{мч}$ ) или объем межчастичных пор ( $V_{мч}$ ) [7]. Данные по определению  $P_{эф}$ ,  $V_o$ ,  $P_{мч}$ ,  $V_{мч}$  и  $V_{\Sigma}$  показаны в (табл. 3).

Таблица 3. Определение характеристик пористой структуры окиноключевского бурого угля до и после электродуговой плазменной обработки

Образцы	$P_{эф}$ , %	$V_o$ , (см <sup>3</sup> /г)	$P_{мч}$ , %	$V_{мч}$ , (см <sup>3</sup> /г)	$V_{\Sigma}$ , (см <sup>3</sup> /г)
до обработки	14,5	0,12	46	0,7	-
после обработки	53,0	0,70	46	1,10	0,70

В данной работе рассматривается вариант получения угольных сорбентов из угля месторождения «Окиноключевское» обработанного электродуговой плазмой в модульном реакторе совмещенного типа.

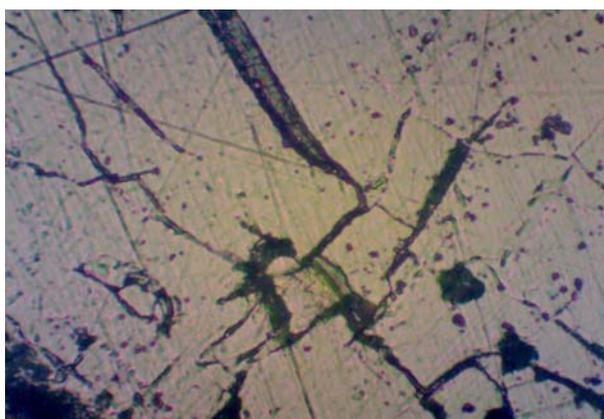
Размеры фракций составляли от 0,1 до 1мм. Уголь пропускается через плазмохимический реактор с вращающейся магнитным полем дугой. В реакторе образуется сплошная плазменная среда со средней температурой 2500-3000<sup>0</sup>К. Время пребывания частиц угля в плазменной зоне зависит от размера фракции, и составляет от 0,1 до 1сек. При прохождении через плазменную зону все угольные частицы подвергаются кратковременной обработке плазмой, при этом происходит частичный пиролиз и газификация. Твердые частицы падают в нижнюю часть плазменного реактора - камеру активации. Образовавшийся синтез-газ, а также углеродные наноматериалы как спутные продукты полученные возгонкой-десублимацией обрабатываемого угля, удаляются из зоны реакции вытяжным устройством [4, 8].

Изучение влияния электродуговой плазмы на изменение удельной поверхности после обработки углей, производилось с помощью двух методов: методом воздухопроницаемости слоя угля до обработки при постоянстве режима расхода (метод Товарова) [9], а также методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [10] для исследования углеродных сорбентов прошедших плазменную обработку.

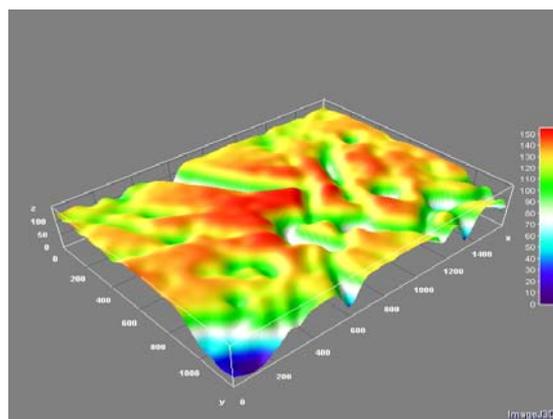
Результаты исследований показывают существенное увеличение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) угля прошедшего электродуговую плазменную обработку. Так до обработки  $S_{уд}$  угля, измеренная методом Товарова составляла  $800 \text{ см}^2/\text{г} \approx 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ; после же обработки  $S_{уд}$  измеренная с помощью сорбции азота (БЭТ) составила уже  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким образом, подводя итог нужно отметить тот факт, что термическая обработка угля электродуговой плазмой значительно увеличивает его внутреннюю удельную поверхность, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

Также исследование поровой поверхности угля проводилось с помощью компьютерного 3D-моделирования [11].

При анализе поровой поверхности угля методом 3D-моделирования использовались образцы как исходного, так и прошедшего термическую деструкцию в плазме. Анализ проводился с помощью оптического металлографического микроскопа Альтами МЕТ 2. На (рис.1, а) видна ровная поверхность, образованная сетью трещин, а на (рис. 2, а) видна поровая поверхность угольной частицы после термической обработки, а также (на рис. 1, б и 2, б) приведены объемные 3D интерпретирования данных поверхностей, полученных моделированием с помощью программной среды анализа сканов Image J.

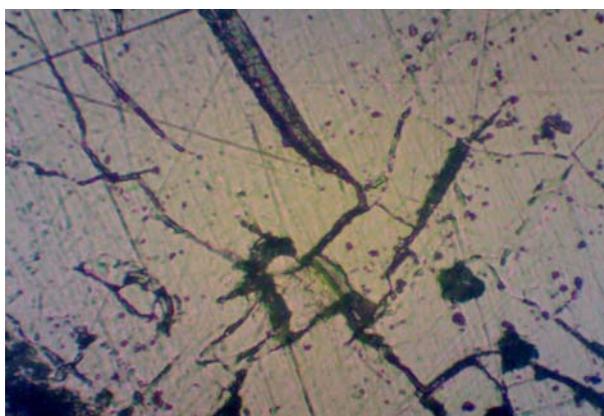


*а*

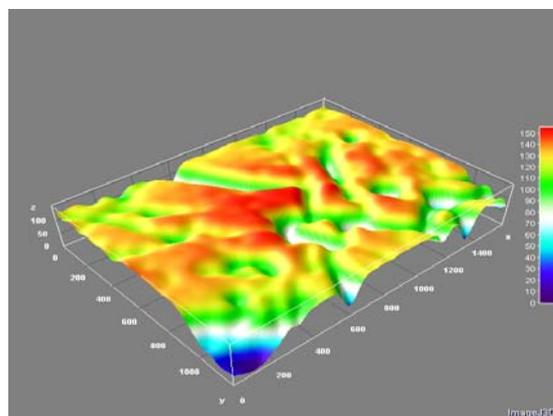


*б*

Рис. 1 Пример 3D-модели угля до термической обработки (увеличение X200).  
а) необработанный уголь; б) модель представления объемной структуры скана



*а*



*б*

Рис. 2 Пример 3D-модели угля прошедшего термическую обработку (увеличение X200).  
а) термически обработанный уголь; б) модель представления объемной структуры скана

Трехмерная модель образующая объемную поверхность имеет ряд дополнительных функций, что позволяет вращать поверхность, рассекать ее в разных направлениях, оттенять ее особенности цветовыми градиентами. Используя эти данные, можно реконструировать и визуализировать поверхность, имеющую рельеф (рис.3) [12].

При количественной оценке степени обработки, а также суждения о термическом преобразовании поверхности угля прошедшего деструкцию в плазме, применялся расчет определения общей пористости для нахождения среднего диаметра пор.

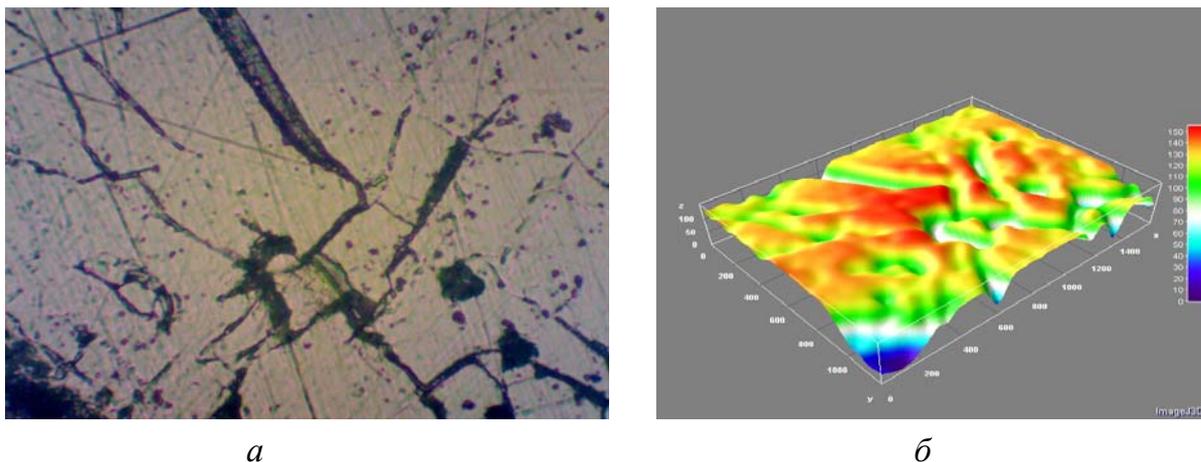


Рис. 3 Реконструированная 3D-поверхность угля прошедшего термическую обработку в плазме. а) – изолинии; б) – реконструкция

Анализ пористой структуры и определение среднего (приведенного) диаметра пор угольных сорбентов проводился по методу А.И. Беляева [13].

В ходе анализа проводилась серия сканирований поверхности, подсчитывались характерные размеры и количество пор, далее проводился математический расчет полученных зависимостей характеризующих поверхность для нахождения наиболее характерных для данного образца пор, их общей площади, и среднего (приведенного) диаметра. По результатам проведенных вычислений средний диаметр пор составил:  $d_{cp} = 0,000656 \text{ мм} = 0,656 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ .

Плазмохимические технологии прочно занимают свои позиции в процессах синтеза наноразмерных частиц. Речь в первую очередь идет о синтезах углеродсодержащих наноматериалов – фуллеренах, нанотрубках. Данные материалы получают преимущественно в виде ультрадисперсной сажи [14]. В рассматриваемом процессе плазменной обработки сажа накапливается на водоохлаждаемых поверхностях и в камере очистки газа. Процесс образования сажи заключается в возгонке-десублимации угля и электродного графита, а также в процессе неполного сгорания части горючего газа, образующегося в результате термообработки.

Измерялась удельная поверхность полученной сажи, для этого брались пробы в разных участках ее образования. Анализ проводился методом адсорбции метиленового голубого [15] по формуле:

$$S_{y\partial} = (V * C * N_a * A_m) / m * M \text{ или } S_{y\partial} = 6,0 * V, \text{ м}^2/\text{г},$$

где:  $V$  – объем раствора метиленового голубого, израсходованный на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $C$  – концентрация метиленового голубого, израсходованного на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $N_a$  – постоянная Авогадро, равная  $6,023 * 10^{23}$ , 1/моль;  $A_m$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного метиленового голубого в плотноупакованной пленке на поверхности сажевых частиц, равная  $106 * 10^{-20}$ ,  $\text{м}^2$ ;  $m$  – масса навески сажи, г;  $M$  – молекулярная масса метиленового голубого, равная 319,9 г.

Результаты измерений приведены в (табл. 4).

Таблица 4. Результаты измерения  $S_{y\partial}$  сажи

$S_{y\partial}$ сажи с катода, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{y\partial}$ сажи с анода, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{y\partial}$ сажи с водоохлаждаемой крышки, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{y\partial}$ сажи со вставки-муфеля, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{y\partial}$ сажи со скруббера газоочистки, $\text{м}^2/\text{г}$
10,8	17,4	6,0	9,0	21,0

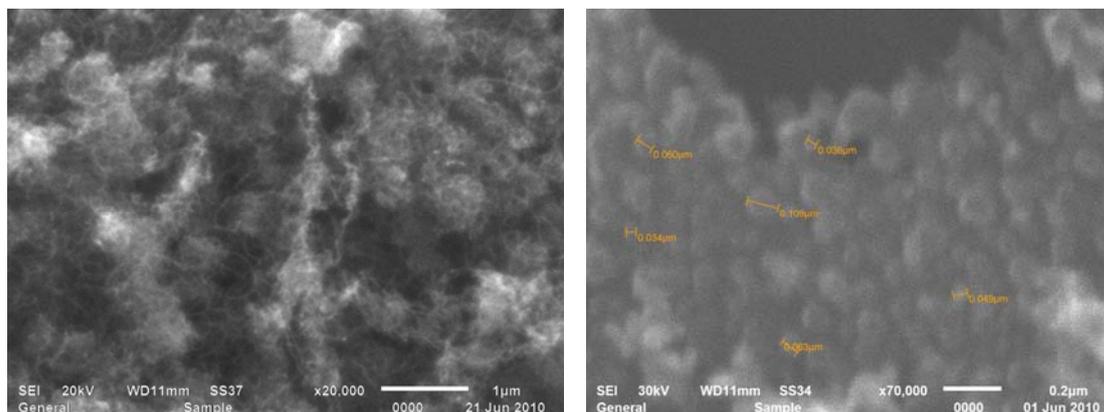


Рис. 4. Микрофотографии нитевидных и сферических частиц углерода (X 20 000- 70000)

Изучение полученной сажи также проводилось физико-химическими методами экстрагирования в неполярных растворителях (бензол, толуол), с целью выделения углеродных наноматериалов. Далее проводилось исследование выделенных частиц с помощью электронного микроскопа. При увеличении микроскопа в 20 000 – 100 000 раз наблюдались частицы, состоящие из «луковичных» (глобулярных) и «нитевидных» (трубчатых) структур углерода (рис. 4).

По разработанной методике из компактного сажевого образования в неполярном растворителе (толуол, бензол) были извлечены углеродные наноматериалы в аппарате Сокслета.

Основную долю публикаций по изучению строения производных фуллеренов методами колебательной спектроскопии составляют данные по ИК-спектрам. Достоинством ИК-спектрального метода является возможность качественной идентификации фуллеренов с целью их обнаружения в исследуемом объекте. Это относится и к сложным смесям соединений, содержащих молекулы фуллеренов, т. е. для обнаружения фуллеренов при помощи данного метода не

требуется предварительной очистки образца. Были получены ИК – спектры образцов выделенных после экстракции, ИК-спектрометрия проводилась на приборе Nicolet-380 FT-IR и идентифицированы частоты колебаний, относящихся к  $C_{60}$  и  $C_{70}$ : 1419, 1169, 807, 600 и 533  $cm^{-1}$  что согласуется с данными, приведенными в [16].

Одной из разновидностей спектроскопии поглощения в видимом диапазоне излучения является колориметрия [17]. Проводился колориметрический анализ сажевого экстракта на присутствие в нем фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  растворенных в толуоле. Основанием для проведения исследований послужил тот факт, что растворы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  окрашены. Кроме того, колориметрический анализ является более простым в аппаратном оформлении, доступным и распространенным методом исследования веществ в растворах.

Из литературных данных известно, что градуировочные зависимости оптической плотности растворов фуллеренов от их концентрации имеют удовлетворительные линейные корреляции ( $R= 0,97$ ) во всех исследованных растворителях. В растворах толуола и  $CCl_4$  получены аналитические зависимости для расчета концентраций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в двухкомпонентных смесях  $C_{60}+C_{70}$  неизвестного состава (рис. 5). Анализы подобного рода необходимо проводить при получении экстрактов смесей фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи, произведенной в результате термического испарения графита и угля.

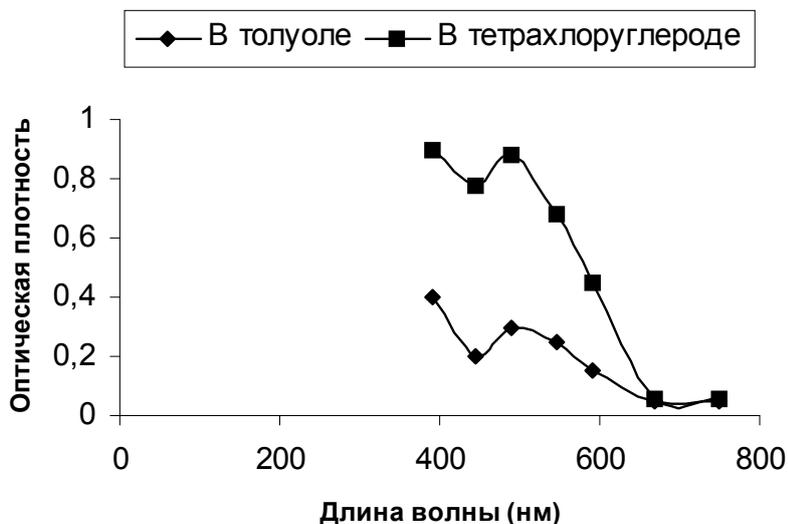


Рис. 5 Электронные спектры поглощения смесей  $C_{60}+C_{70}$  в УФ/видимой области, полученные на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Таким образом, использование электродуговой плазмы позволяет значительно интенсифицировать процесс термообработки угля, заключающийся в значительном увеличении пористости, увеличении удельной поверхности, и появлении сажевых образований, содержащих нитевидные и сферические углеродные наноматериалы.

## Литература

1. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей М., Недра, 1983. 301 с.
2. Тайц Е.М., Андреева И.А., Антонова Л.И. Окускованное топливо и адсорбенты на основе бурых углей М., Недра, 1985. 160 с.
3. Лозовик Ю.В., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов//УФН, т. 167 (7), с. 151, 1997
4. С.Л. Буянтуев, И.В. Старинский. Патент РФ на изобретение №2314996 «Способ получения активированного угля и установка для его осуществления», опубликован 20.01.2008 Бюл.№2.МПК С01В31/08
5. Кольшшин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли свойства и методы испытаний. Справочник. Изд-во «Химия», Л., 1972. 56 с.
6. Менковский М.А., Флодин А.А. Аналитическая химия и технический анализ углей М., Недра, 1973. 368 с.
7. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы М., Химия, 1976. 192 с.
8. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С. Исследование удельной поверхности углей, обработанных электродуговой плазмой, с помощью модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера // Вестник Бурятского Госуниверситета., №3, 2012, С. 226-230
9. Товаров В. В. Измерение удельной поверхности порошкообразных материалов // Заводская лаборатория. — 1948. — Вып. 14. — С. 68—76.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с., ил.
11. Пантелеев В.Г., Егорова О.В., Клыкова Е.И. Компьютерная микроскопия М., Техносфера, 2005. 304 с.
12. Niederost M., Niederost J., Scucka J. Automatic 3D reconstruction and visualization of microscopic object from a monoscopic multifocus image sequence // International Archives of Photogrammetry, remote Sensing and Spatial Information Sciences. Vol. XXXIV – 5/W10, 2002
13. Беляев А.И., Жемчужина Е.А. Микроскопический анализ углеродистых материалов и электродов М., ГНТИ, 1957. 78 с.
14. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены// М.2006, 376 с.
15. ГОСТ 13144 – 79 ГРАФИТ Методы определения удельной поверхности
16. Золотухин И.В. Фуллерит - новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51-56.
17. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Там же. 1998. № 3. С. 65-71.