зии преобладают в основном частицы размером 0,1537 *10⁻⁴ м (рис. 3 A), тогда как в необработанной суспензии преобладают частицы размером 0,413*10⁻⁴ м (рис. 3 Б), что говорит о повышении агрегативной устойчивости обработанной системы, в суспензии из кека с добавлением керосина преобладают частицы с размером 0,035*10⁻⁴ м (рис. 3 В).

Таким образом, электроразрядная обработка водоугольной суспензии повышает седиментационную и агрегативную устойчивость дисперсной системы, что является важной технической характеристикой при транспортировке и хранении.

Литература

1. Сенчурова Ю.А., Мурко В.И., Федяев В.И., Дзюба Д.А., Пузырев Е.М. Результаты исследований распыления водоугольного топлива пневмомеханическими форсунками // Новости Томского политехнического университета. -2008. - С. 37-40

2. Журавлева Н.В., Мурко В.И., Федяев В.И., Дзюба Д.А., Сенчурова Ю.А., Заостровский А.Н. Вихревая технология сжигания суспензионного водоугольного топлива // Экология и промышленность России. 2009. С.6-9

3. Buyantuev S., Kondratenko A., Khmelev A. // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2014. V.9. №11. Indonesia. P.2102-2105.

4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. 511 с

УДК 62-63 doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-152-156

Исследование процессов фазовых превращений углей и получение углеродных наноматериалов в плазме электрического разряда в газе

С. Л. Буянтуев^{1, 2}, А. С. Кондратенко¹, С. Ю. Шишулькин¹, А. Б. Хмелев², И. В. Старинский², С. А. Благочинов²

¹Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,

670013, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, д. 40В, строение 1, 670047, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Аннотация

В статье приведены методика и результаты исследований изменений свойств Окиноключевского бурого угля до и после термической активации в электродуговой плазме. Исследования производились методами измерения плотностей, удельной и суммарной пористости, микроскопией пористой поверхности, а также нахождения удельной поверхности угля после плазменной обработки. В статье также рассмотрен вопрос образования сажи содержащей углеродные наноматериалы из графитовых электродов и из углей обработанных электродуговой плазмой. Изучение вопроса сажеобразования проведено с помощью программного комплекса термодинамических и фазовых превращений «ТЕРРА».

Ключевые слова: сорбент, пористость, плотность (действительная, кажущаяся, насыпная), объем пор, удельная поверхность, микроскопия поверхности, электродуговая плазменная обработка, сажа, углеродные наноматериалы, программный комплекс «ТЕРРА».

The Study of the Processes of Phase Transformations of Coals and Production of Carbon Nanomaterials in the Plasma Electric Discharge in Gas

S. L. Buyantuev^{1, 2}, A. S. Kondratenko¹, S. Y. Shishulkin¹, A. B. Khmelev², I. V. Starinskiy², S. A. Blagochinov²

¹Buryat state University, 670000, Russia, Ulan-Ude, Smolin Str., 24A, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

² East-Siberia State University of Technology and Management, 670013, Russia, Ulan-Ude, Klyuchevskaya Str., 40V, building 1, 670047, e-mail: buyantuevsl@mail.ru

Abstract

The article presents the methodology and results of the studies of changes of properties of Okinoklyuchevsky brown coals before and after thermal activation by electric arc plasma. The study was carried by methods of measurement of density, specific gravity and total porosity, microscopy of the porous surfaces, and finding the specific surface area of coal after plasma treatment. The article also cleared the issue of synthesis of soot, containing carbon nanomaterials from graphite electrodes and from coals processed by electric arc plasma. The study of soot formation was conducted using the program complex for thermodynamic and phase transformations "TERRA".

Keywords: sorbent, porosity, density (actual, apparent, bulk), pore volume, specific surface, surface microscopy, arc plasma treatment, carbon black, carbon nanomaterials, the software complex "TERRA.

Одной из перспективных технологий переработки низкосортных углей на сегодняшний день является термодеструкция с использованием энергии электродуговой плазмы в плазменно-топливных системах. Использование данных систем позволяет получать комплекс ценных продуктов углепереработки, а именно: синтез-газ, активированный уголь, а также углеродные наноматериалы, которые могут быть использованы в производстве строительных материалов в качестве модифицирующих добавок для управления их структурой и физико-механическими эксплуатационными свойствами [1].

Для исследования процессов обработки углей в низкотемпературной плазме нами была создана экспериментальная установка, представленная на рис. 1. В процессе эксперимента угольный сорбент и сажа накапливаются в камере пиролиза и активации, а затем отбираются для определения структуры и свойств. В экспериментах использовались бурые угли Окиноключевского месторождения марки Б3, со следующими характеристиками (табл. 1):

Органич	неская масса	угля,	% на суху	Минеральная масса угля, % на сухую массу					
Cc	Oc	Hc	Nc	Sc	SiO2	Al2O3	CaO	Na2O	
64,3	8,45	3,4	0,7	1,52	10,43	4,16	1,33	0,42	
Aa	Aa Wa 6,80 6,40				Vdaf		Qi r 14,7		
6,80					45,40				
							7		

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

где: Аа – зольность аналитическая; Wa – влагоемкость аналитическая; Qi r – низшая теплота сгорания, МДж/кг; Vdaf – выход летучих веществ.

Эксперименты проводились при мощности реактора 18-50 кВт, силе тока 100-200А, напряжении 180-250 В. В ходе экспериментов были исследованы режимы работы при различных соотношениях угля, воздуха и водяного пара.



Рисунок 1. Плазменный модульный реактор: 1 – реактор; 2 – магнитная катушка; 3 – дозатор; 4 – бункер сырья; 5 – катод; 6 – эжектор; 7 – парогенератор; 8 – камера муфеля; 9 – камера разделения; 10 – труба вывода газа; 11 – сборник твердого остатка; 12 – скруббер; 13 – фильтр; 14 – ороситель.

Эксперимент проводился по следующей схеме: уголь засыпался в бункер подачи сырья; производилось включение установки и последующий ее прогрев в течение 5-7 мин. После прогрева в реактор подавался уголь совместно с перегретым паром. В дальнейшем паро-угольная смесь попадает в зону электродугового разряда, происходит ее нагрев вращающейся в магнитном поле электрической дугой, при этом происходит основной процесс переработки угля [2]. Твердая фракция, прошедшая обработку оседает в углесборнике. В дальнейшем проводились анализы угля прошедшего плазменную обработку. Данные анализов показали: эффективную пористость $\Pi = 53\%$, суммарную пористость V_{Σ} = 0,70 см³/г, общий объем открытых пор $V_0 = 0,70$ см³/г, межчастичную пористость и объем межчастичных пор $\Pi_{\rm мч} = 46\%$, $V_{\rm мч} = 1,10$ см³/г, сорбцию метиленового голубого (80 мг/г), удельную поверхность $S_{\rm уд} = 175,7$ м²/г; сопоставимые с промышленно получаемыми активными углями известных марок; из сажи, выделены глобулярные и нитевидные частицы, размер которых не превышает 100 нм, с помощью ИК-спектроскопии идентифицировано присутствие в саже молекул C₆₀ и C₇₀, что дает принципиальную возможность получения угольных сорбентов и саж содержащих углеродные наноматериалы при помощи электродуговой плазмы.

Исходя из полученных данных, проводились комплексные исследования угольных сорбентов, а также изучался вопрос образования сажи содержащей углеродные наноматериалы.

На первоначальном этапе проводились измерения действительной ρ_{π} , кажущейся ρ_{κ} и насыпной плотности ρ_{μ} угля, до и после обработки в плазме. Данные характеристики используются для определения таких важных показателей, как эффективная пористость $\Pi_{3\phi}$ (%), общий объем открытых пор

 V_o (см³/г), межчастичная пористость Π_{M^q} (%) и суммарный объем межчастичных пор V_{M^q} (см³/г). Метод оценки насыпной плотности ρ_{H} используемый в Великобритании [R.B. Sainbury, P.G. Hawksley. Combustion Note №825 BCURA. 1968] позволяет также определить ρ_{κ} находящегося в точном соответствии с ρ_{H} . Результаты определений показаны в таблице 2.

F1-													
№ п/п	ρ _д , (г/см ³)	ρ _к , (г/см ³)	р _н , (г/см ³)	П _{эф} , %	V_{Σ} (cm ³ /г)	П _{мч} , %	V ₀ , (см ³ /г)						
1. до обработки	1,45	1,24	0,67	14,5	0,20	46	0,12						
2. после обработки	1,66	0,78	0,42	53,0	0,70	46	0,70						

Табл. 2. Определение характеристик Окиноключевского бурого угля до и после электродуговой плазменной обработки

Общий объем открытых пор V_o вычисленный по действительной ρ_{d} и кажущейся ρ_{κ} плотностям совпадает с вычислением суммарной пористости по воде V_{Σ} = m_{в.у.} - m_{c.y.}/ m_{c.y.}* ρ , см³/ Γ . Суммарная или открытая пористость является одной из наиболее важных характеристик угольных сорбентов, при вычислении получено V_{Σ} = 0,7 см³/ Γ [3].

Проводилось исследование пористой поверхности угля методом 3D-моделирования с помощью программной среды анализа сканов Image J. Использовались образцы угля как исходного, так и прошедшего термическую деструкцию в плазме. На рис. 2, 3 представлены микрофотографии поверхности угольной частицы до и после термической обработки, а также приведены объемные 3D интерпретирования данных поверхностей [4].





Рисунок 2. Пример 3D-модели угля до термической обработки (увеличение X200):. a - необработанный уголь, видна ровная поверхность образованная сетью трещин, б - модель представления объемной структуры скана



Рисунок 3. Пример 3D-модели угля прошедшего термическую обработку (увеличение X200). а - термически обработанный уголь, видна поровая поверхность, б - модель представления объемной структуры скана

Анализы шлифов Окиноключевского бурого угля до и после термической деструкции были осуществлены с помощью спектрального элементного анализа на сканирующем растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV. При количественном определении элементов методом энергодисперсионного спектрального анализа получали информацию о природе вещества и о его процентном весовом количестве (рис. 4 a, б).



до (а) и после (б) термической деструкции (с указанием весового % найденных элементов)

По приведенным данным можно видеть, как изменяется элементный состав вещества угля до и после термического преобразования в плазме. Происходит увеличение весового содержания углерода и снижение содержания кислорода в образцах после плазмы. Это объясняется термическими преобразованиями вещества угля (выходом летучих горючих, смол, обгаром и др.), поликонденсацией структуры, увеличением ее степени ароматичности и ростом упорядоченности ароматических сеток в макромолекуле (графитацией структуры) [5,6].

В дальнейшем изучался вопрос сажеобразования в совокупности с пиролизом и термической деструкцией в специфических условиях электроплазменной активации. Для нахождения равновесного состава, степени термического воздействия на обрабатываемый материал, прогнозирования состава газообразных и конденсированных фаз применяется программный комплекс «TEPPA», состоящий из программы-компилятора и исполняемых подпрограмм [7].

Методическую основу расчета данной программной среды составляют фундаментальные законы термодинамики совместно с законами сохранения массы, энергии и электрического разряда. Это позволяет для закрытых термодинамических систем построить математическую модель для общего случая образования в равновесии газообразных и конденсированных веществ, электронейтральных и ионизированных компонентов.

Расчет осуществляется автоматически в пределах имеющегося в программе банка данных. В банке данных термодинамических систем записаны свойства более 2 000 индивидуальных веществ и их соединений, образованных 65 элементами, в интервале температур 300 – 10 000 К.

Каждому индивидуальному веществу, находящемуся в базе данных программного комплекса ТЕРРА, соответствует один или несколько комплектов свойств, в которые помимо перечисленных термодинамических функций входят параметры функций Леннарда-Джонса для расчета теплофизических констант (коэффициенты теплопроводности, вязкости, диффузии) многокомпонентных газовых смесей.

Модифицированный программный комплекс ТЕРРА позволяет проводить термодинамические исследования процесса термической деструкции Окиноключевского угля. Удельные энергозатраты на процесс термообработки будут состоять из затрат энергии на нагрев угля и окислителя до заданной температуры и осуществление химических превращений, приводящих к установлению термодинамического равновесия в системе.

В процессе плазменной обработки изменяется соотношение между парогазовой фазой и конденсированным продуктом; между ними происходит взаимодействие, которое выявляется при изменении технологических условий, в основном – скорости нагрева, механического и газового давления и крупности частиц угля. Эти факторы отражают также влияние температуры, времени и плотности контакта, оказываемое на процесс в дисперсной угольной массе. В результате взаимодействия фаз изменяются коксуемость углей, выход и качество сорбента.

С увеличением скорости нагрева существенно изменяется механизм деструкции углей, т.е. при скоростном нагреве нарушается последовательность этапов термического превращения углей. Этап испарения влаги накладывается на этап начальной термической деструкции угля, а процесс интенсивной деструкции приобретает лавинообразный характер, захватывает более широкий температурный интервал и непосредственно примыкает к этапу образования кокса.

Для характеристики состояния угля при сверхвысоких температурах на рис. 5 представлена мо-

дель – диаграмма равновесия системы углерод – водород под давлением 0,1 МПа. Диаграмма показывает зависимость молярной концентрации образующихся ионов от температуры. Так в частности видно, что при температуре выше 2000 К вместо насыщенных углеводородов образуются оксид углерода, водород и ацетилен. С повышением температуры концентрация этих газов проходит через максимум. Непрерывно уменьшается концентрация молекулярного водорода, но увеличивается концентрация атомарного водорода и углерода. Поэтому по законам химической термодинамики при нагреве угля до высоких температур должны получаться газы в основном оксид углерода, водород и ацетилен, а также углерод в виде сажи [8].



Рис.5. Диаграмма равновесия системы C/H2 при давлении 0,1 МПа

С повышением температуры плазмы концентрация этих компонентов возрастает. В незначительном количестве обнаруживаются метан и азот. Содержание азота в газах соответствует содержанию азота в угле. Кислород и водород полностью выделились из частиц < 100 мкм при нагреве выше 4000 К и времени пребывания угля в плазме 20-50 мс. [9]

Получаемый в плазменных процессах ацетилен рассматривается как продукт вторичного пиролиза углеводородов газовой фазы [5, 10].

Сажеобразование представляет собой ступенчатый свободнорадикальный процесс возникновения зародышей из углеводородных радикалов, их роста и коагуляции возникших частиц [11, 12].

Таким образом, плазменная обработка угля при высоких температурах приводит к тому предельному состоянию расщепления и преобразования его органической массы, которое достигается при подавлении процесса поликонденсации вследствие чрезвычайного ускорения термической деструкции. Характер термохимического преобразования углей зависит от свойств газовой среды, размера угольных частиц, смешения и времени пребывания в газовом потоке, а также от условий закалки метастабильных продуктов реакции.

Литература

1.Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С. Структура и свойства угольных сорбентов и углеродных наноматериалов, полученных при обработке электродуговой плазмой // материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива» Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 13–16 ноября 2012 г. С. 251 – 257

2.Буянтуев С.Л., Старинский И.В. Патент РФ на изобретение №2314996 «Способ получения активированного угля и установка для его осуществления», опубликован 20.01.2008 Бюл.№2.МПК С01В31/08

3.Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С. Сорбционные свойства углей после термодеструкции в электродуговой плазме // Известия высших учебных заведений, сер. «Физика», том 57 №3/3 С. 65-70.

4.Пантелеев В.Г., Егорова О.В., Клыкова Е.И. Компьютерная микроскопия М., Техносфера, 2005. 304 с.

5. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. М., Металлургия, 1983. 184 с.

6. Тайц Е.М., Андреева И.А., Антонова Л.И. Окускованное топливо и адсорбенты на основе бурых углей М., Недра, 1985. 160 с.

7. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. - Плес, 2002. - С. 217-218.

8. Жуков М.Ф., Калиненко Р.А., Левицкий А.А., и др. Плазмохимическая переработка угля. – М.: Наука, 1990. – 201 с.

9. Старинский И.В. Расчет баланса мощности плазменного реактора для комплексной переработки углей// Вестник БГУ, Серия 9. Физика и техника. Выпуск 4. – Улан-Удэ, 2005. – С. 60-66.

10. Мак Таггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. Перев. с англ. Под ред. И.А. Маслова. М., Атомиздат, 1972, 256 с.

11. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены// М.2006, 376 с.

12. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С. Селективные свойства плазмы при комплексной переработке углей// Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: сборник докладов IV Всероссийской конференции. 22 – 25 марта 2011 г. Новосибирск: Изд-во Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, 2011. – С. 42-46.