

УДК 62-63, ББК 31.353
DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-82-91

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЕЙ
В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЕНТОВ
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

© **Буянтуев Сергей Лубсанович**

доктор технических наук, профессор,
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления
670013, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В
E-mail: buyantuevsl@mail.ru

© **Могнонов Дмитрий Маркович**

доктор химических наук, профессор,
Байкальский институт природопользования СО РАН
670031, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Кондратенко Анатолий Сергеевич**

кандидат технических наук,
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Шишулькин Станислав Юрьевич**

кандидат технических наук, доцент,
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Бадмаев Саян Санжиевич**

кандидат технических наук, доцент,
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

© **Доржиев Дамби Вячеславович**

студент,
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

В статье приведены методика и результаты исследований изменений свойств Окино-ключевского 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. 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».

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 углеродной переработки, 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.

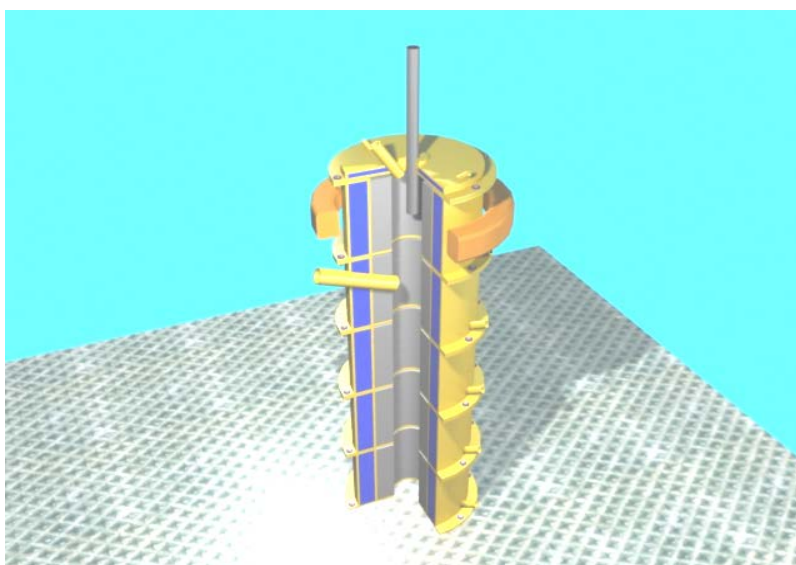


Рис.1. Общий вид установки

В процессе обработки реагент (уголь) поступает сверху через крышку реактора в межэлектродный промежуток, где дуга постоянного тока вращается с помощью внешней электромагнитной катушки. При равномерном вращении анодного пятна дуги между кольцевым катодом в реакторе образуется сплошная плазменная среда со средней температурой 2500-3000 К. За счет этого подаваемые сверху в реактор частицы проходят термохимическую обработку плазмой. Термоактивационная зона в камере электроплазменного реактора изучалась тепловизионным способом с последующим картированием и 3D-моделированием температурных полей (рис.2) с помощью высокотемпературного тепловизора модели mcs-640 фирмы LumaSpec. Время пребывания частиц в плазменной зоне зависит от размера фракции, скорости вращения дуги и составляет от 0,1 до 1сек (рис. 3). Температура и скорость вращения плазмы в общем случае регулировались изменением тока источника питания и катушки.

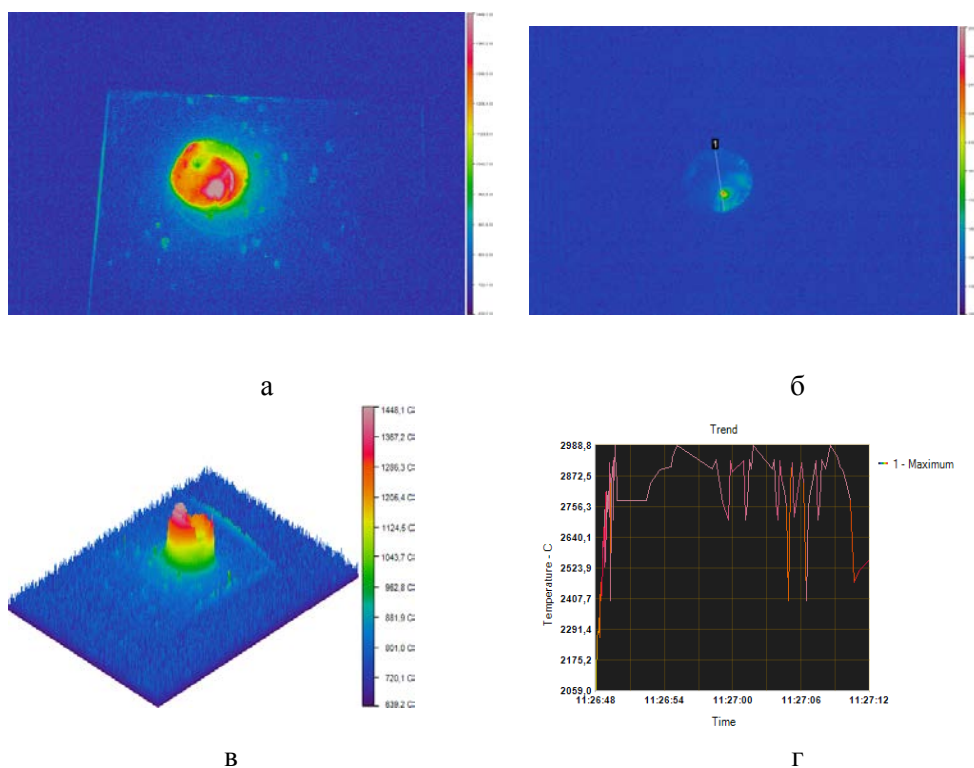


Рис. 2. Температурные поля реактора в диапазоне 1500-3000 0С (а, б) с картой характеристических линий (в) и построением температурного профиля (г)

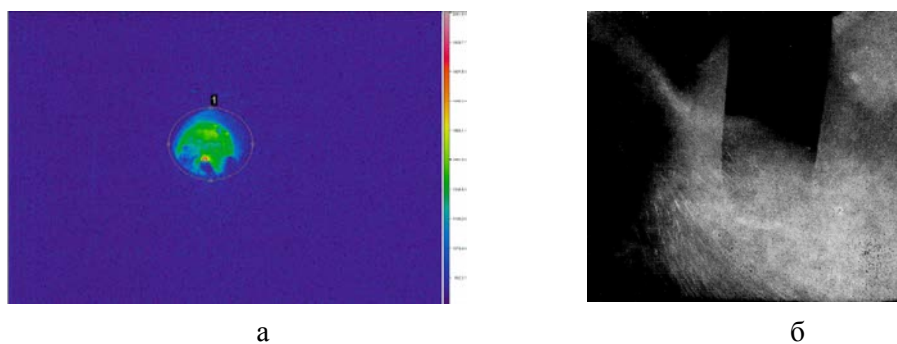


Рис. 3. Момент подачи угольного кека в реактор, виден полный профиль плазменнодуговой зоны (а) с захватом кековой пыли и ее вращением (б) в магнитном поле

Тепловая энергия генерируется в зоне вращающейся дуги под влиянием течений газа (плазмы), получающегося при термическом воздействии на угольную пыль, с распределением по всему его объему. Поэтому мощность зоны генерирования определялась из условия равномерного ее распределения. При этом в расчетах диаметр камеры реактора принимался за определяющий размер, и все основные закономерности электродуговой зоны выражались через него. Это дает возможность распространить результаты эксперимента, полученные на реакто-

рах малой мощности, на геометрически подобные реакторы большой мощности и, следовательно, больших диаметров камер [2].

Ток реактора I_p выражается через плотность тока, отнесенную к площади сечения камеры:

$$I_p = \Delta i_p \pi D_k^2 / 4. \quad (1.1)$$

Соответственно плотность тока $\Delta i_p = 4I_p / \pi D_k^2 = 1,132 \text{ А/см}^2$

Напряжение реактора U_p представляется через градиент напряжения межэлектродного промежутка:

$$U_p = E_p D_k / 2. \quad (1.2)$$

Здесь $D_k/2$ – межэлектродный промежуток, к которому относят напряжение дуги, для определения градиента напряжения (при реакторе со стержневым катодом).

Соответственно градиент напряжения $E_p = 2U_p / D_k = 26,7 \text{ В/см}$

В итоге с учетом выражений для I_p и U_p выводится формула для мощности реактора:

$$P_p = U_p * I_p = \pi/4 * 1/2 E_p \Delta i_p D_k^3 \approx 0,39 E_p \Delta i_p D_k^3. \quad (1.3)$$

Которая равна: $P_p \approx 0,39 E_p \Delta i_p D_k^3 = 0,39 * 26,7 \text{ В/см} * 1,132 \text{ А/см}^2 * (15)^3 \text{ см}^3 = 40 \text{ кВт}$.

В результате преобразований делается вывод, что выделяемая в объеме зоны генерирования тепловая мощность, равная вводимой электрической мощности, пропорциональна кубу диаметра камеры, она же пропорциональна плотности тока Δi_p и градиенту напряжения E_p или иначе объемной мощности P_p , выделяемой в зоне.

Величину $\Delta i_p \equiv I_d / D_k^2$ определяют с помощью моделей [3] из условий технологических показателей при высокой производительности установки. Затем при заданном диаметре реактора ее величину обеспечивают выбором тока.

В экспериментах использовались бурые угли Окиноключевского месторождения марки БЗ, 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			
Сс	Ос	Нс	Нс	Sc	SiO2	Al2O3	CaO	Na2O
64,3	8,45	3,4	0,7	1,52	10,43	4,16	1,33	0,42
Aa		Wa		Vdaf		Qir		
6,80		6,40		45,40		14,77		

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

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 [4]. Твердая фракция,

прошедшая обработку оседает в углесборнике. В дальнейшем проводились анализы угля прошедшего плазменную обработку. Данные анализов показали: эффективную пористость $\Pi = 53\%$, суммарную пористость $V_{\Sigma} = 0,70$ см³/г, общий объем открытых пор $V_o = 0,70$ см³/г, межчастичную пористость и объем межчастичных пор $\Pi_{мч} = 46\%$, $V_{мч} = 1,10$ см³/г, сорбцию метиленового голубого (80 мг/г), удельную поверхность $S_{уд} = 175,7$ 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_d , кажущейся ρ_k и насыпной плотности ρ_n угля, до и после обработки в плазме. Данные характеристики используются для определения таких важных показателей, как эффективная пористость $\Pi_{эф}(\%)$, общий объем открытых пор V_o (см³/г), межчастичная пористость $\Pi_{мч}(\%)$ и суммарный объем межчастичных пор $V_{мч}$ (см³/г). Метод оценки насыпной плотности ρ_n используемый в Великобритании [R.V.Sainbury, P.G. Hawksley. CombustionNote №825 BCURA. 1968] позволяет также определить ρ_k находящегося в точном соответствии с ρ_n . Результаты определений показаны в таблице 2.

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

№ п/п	ρ_d , (г/см ³)	ρ_k , (г/см ³)	ρ_n , (г/см ³)	$\Pi_{эф}$, %	V_{Σ} (см ³ /г)	$\Pi_{мч}$, %	V_o , (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

Общий объем открытых пор V_o вычисленный по действительной ρ_d и кажущейся ρ_k плотностям совпадает с вычислением суммарной пористости по воде $V_{\Sigma} = m_{в.у.} - m_{с.у.} / m_{с.у.} \cdot \rho$, см³/г. Суммарная или открытая пористость является одной из наиболее важных характеристик угольных сорбентов, при вычислении получено $V_{\Sigma} = 0,7$ см³/г [5].

Проводилось исследование пористой поверхности угля методом 3D-моделирования с помощью программной среды анализа сканов ImageJ. Использовались образцы угля как исходного, так и прошедшего термическую деструкцию в плазме. На рис. 4, 5 представлены микрофотографии поверхности угольной частицы до и после термической обработки, а также приведены объемные 3D интерпретирования данных поверхностей [5, 6].

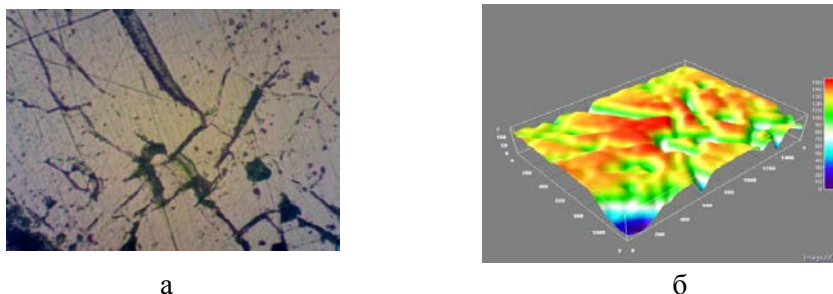


Рис. 4. Пример 3D-модели угля до термической обработки (увеличение X200).
а — необработанный уголь, видна ровная поверхность образованная сетью трещин
б — модель представления объемной структуры скана

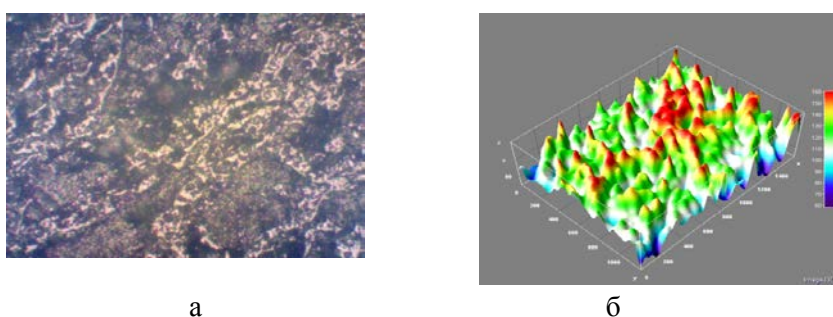


Рис. 5. Пример 3D-модели угля прошедшего термическую обработку (увеличение X200).
а — термически обработанный уголь, видна поровая поверхность
б — модель представления объемной структуры скана

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 энерго-дисперсионного спектрального анализа получали информацию о природе вещества и о его процентном весовом количестве (рис. 6 а, б).

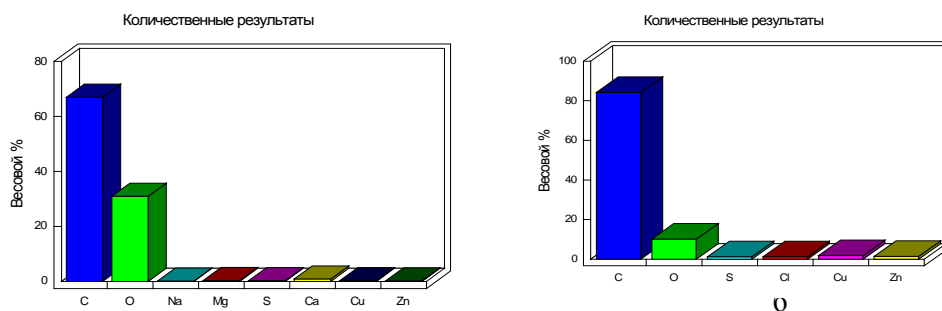


Рис. 6. Диаграмма распределения элементов Окиноключевского бурого угля до (а) и после (б) термической деструкции (с указанием весового % найденных элементов)

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) [7, 8].

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 «ТЕРРА», состоящий из программы-компилятора и исполняемых подпрограмм [9].

Методическую основу расчета данной программной среды составляют фундаментальные законы термодинамики совместно с законами сохранения массы, энергии и электрического заряда. 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 коксуюемость 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. 7 представлена модель — 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 [10].

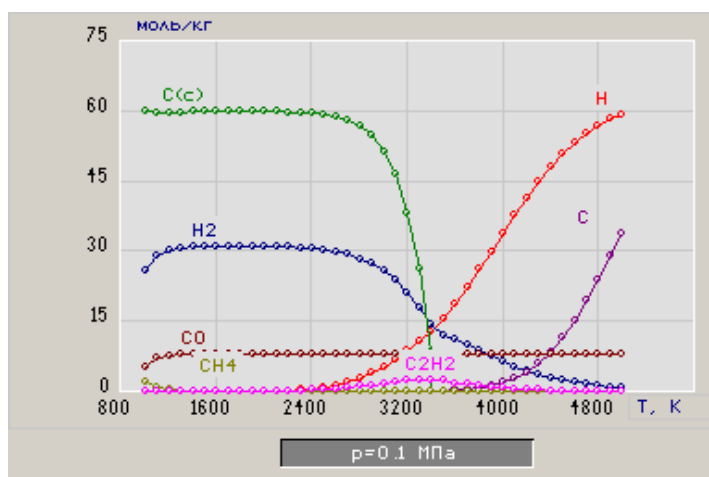


Рис. 7. Диаграмма равновесия системы C/H₂ при давлении 0,1 МПа

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. [11, 12]

Получаемый в плазменных процессах ацетилен рассматривается как продукт вторичного пиролиза углеводородов газовой фазы [7, 13].

Сажеобразование представляет собой ступенчатый свободнорадикальный процесс возникновения зародышей из углеводородных радикалов, их роста и коагуляции возникших частиц [13–16].

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 // Горение твердого топлива: материалы VIII Всерос. конф. с межд. участием (13–16 ноября 2012 г.). Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2012. С. 251–257.
2. Buyantuev S. L., Kondratenko A. S., Shishul'kin S. Yu., Stebenkova Y. Y., Khmelev A. B. Study of sorption properties of coal cake treated by plasma arc for sewage treatment // Изв. высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59, № 9-3. С. 188–191.
3. Buyantuev S. L., Shishulkin S. Yu. and al. Thermal Processing of Coal in the Plasma Pulverized-Coal Burner // Oriental journal of chemistry. 2017. V. 33, № 4. P. 1774–1780.
4. Буянтуев С. Л. Старинский И. В. Патент РФ № 2314996. Способ получения активированного угля и установка для его осуществления. Опубликовано 20.01.2008. БИ. № 2.
5. Буянтуев С. Л., Кондратенко А. С. Сорбционные свойства углей после термодеструкции в электродуговой плазме // Изв. высших учебных заведений, Серия «Физика». Т. 57, № 3/3. С. 65–70.
6. Buyantuev S.L., Urkhanova L.A., Kondratenko A.S. and al. Processing of ash and slag waste of heating plants by arc plasma to produce construction materials and nanomodifiers // XII Intern. conf. radiation-thermal effects and processes in inorganic materials, Tomsk. 2017. Т. 168. С. Р. 1–6. (IOP Conference Series-Materials Science and Engineering)
7. Буянтуев С. Л. Исследование процессов фазовых превращений углей и получение углеродных наноматериалов в плазме электрического разряда в газе / С. Л. Буянтуев [и др.] // Наноматериалы и технологии-VI. 2016. С. 152–156.
8. Buyantuev S. L., Kondratenko A. S., Starinsky I. V., Khmelev A. B. Industrial testing and analysis of activated carbons derived from electric arc plasma // J. of Physics: Conference Series 652. 2016. С. 11–14.
9. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Материалы 3 Междунар. симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Плес, 2002. С. 217–218.
10. Buyantuev S. L., Shishul'kin S. Yu., Kondratenko A.S., Khmelev A. B., Bazarsadaev E.T. The study of specific surface of coal treated by electric arc plasma according to the air permeability data of the layer and the coloring agent sorption // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2016. № 7 (3). P. 2498.
11. Теснер П. А. Образование углерода из углеводов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.
12. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Наука, 2006. 376 с.
13. Буянтуев С. Л., Кондратенко А. С. Селективные свойства плазмы при комплексной переработке углей // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: Сб. докл. IV Всерос. конф. 22–25 марта 2011 г. Новосибирск: Изд-во Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 2011. С. 42–46.

STUDY OF THE THERMAL ACTIVATION PROCESSES OF COAL IN THE
ELECTRIC DISCHARGE PLASMA WITH THE PRODUCTION OF SORBENTS AND
CARBON NANOMATERIALS

Sergei L. Buyantuev

Doctor of Technical Sciences, Professor
East-Siberian State University of Technology and Management
40V Klyuchevskaya str., Ulan-Ude, 670013, Russia
E-mail: buyantuevsl@mail.ru

Dmitry M. Mogonov

Doctor of Chemical Science, Professor
Baikal Institute of Natural Management
6 Sakhyanovoy str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Anatoly S. Kondratenko

candidate of Technical Sciences
Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude, 670000, Russia

Stanislav Yu. Shishulkin

candidate of Technical Sciences
Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude, 670000, Russia

Sayan S. Badmaev

candidate of Technical Sciences
Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude, 670000, Russia

Dambi V. Dorzhiev

candidate of Technical Sciences
Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude, 670000, Russia

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

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