

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ КЕРОСИНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Н.И. Кускова, А.П. Малюшевская, С.В. Петриченко, А.Н. Ющишина

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

Анализ состояния и тенденций развития объектов наноиндустрии в настоящее время показывает, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов (УНМ), представляющих собой новые аллотропные формы углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных структур.

Большое практическое значение имеют физические методы получения углеродных наноматериалов, при которых образование наночастиц происходит в экстремальных условиях (высокие температуры и скорость процесса). В первую очередь обращают на себя внимание технологии, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы. Один из перспективных путей получения углеродных материалов является реализация электроразрядных методов в виде дуги между графитовыми электродами для получения фуллеренов и углеродных нанотрубок [1], электровзрыва графитовых проводников в однородном режиме, обеспечивающего целенаправленные фазовые превращения углерода [2, 3], высоковольтной электроразрядной обработки органических жидкостей, в ходе которой возникают пробой и условия, необходимые для деструкции молекул углеводородов [4, 5].

Основными достоинствами электроразрядной обработки органических жидкостей по отношению к другим физическим методам получения углеродных наноматериалов являются:

а) высокий КПД передачи энергии – при реализации электроразрядной обработки энергия импульсно вводится непосредственно в объем плазмы, при этом расход энергии на нагрев окружающей среды относительно низок;

б) возможность гибкого регулирования параметров процесса и соответственно характеристик получаемых наноматериалов;

в) универсальность метода – электроразрядная обработка позволяет получать широкий спектр наноразмерных углеродных материалов.

В случае использования метода высоковольтной электроразрядной обработки органических жидкостей к этому перечню добавляются простота обслуживания технологической части оборудования, его малые массогабаритные показатели и возможность организации циклического технологического процесса, что служит весомым аргументом для промышленного внедрения метода.

Цель настоящей работы – сравнение эффективности различных технологических схем реализации электроразрядной обработки органических жидкостей: повторно-периодической и непрерывной циклической.

**Методика проведения эксперимента** по повторно-периодической обработке керосина марки ТС-1 (ГОСТ 10227-86) с дальнейшей фильтрацией и сушкой до постоянного веса полученного порошкообразного материала на воздухе при температурах 295 и 400 К подробно изложена в [4]. Керосин ТС-1 – это продукт перегонки нефти, представляющий собой смесь углеводородов смешанного типа с невысокими зольностью и массовым содержанием общей серы, массовая доля ароматических углеводородов в нем составляет около 0,22. Выбор такого исходного материала обусловлен обнадеживающими данными предшествующих исследований и соображениями техники безопасности.

Экспериментальные исследования по непрерывной электроразрядной обработке того же исходного сырья проводились на опытной установке для получения углеродных наноматериалов [6] с проточной системой циркуляции органической жидкости. В соответствии с предложенной нами схемой обработки (рис. 1) органическая жидкость из напорного бака (НБ) по трубопроводу 1, сочленен-

ному с НБ и электроразрядной камерой (РК), при помощи резьбовых муфт 2 подавалась в РК. Объемная скорость потока жидкости изменялась запорно-регулирующим клапаном 3. В РК жидкость поступала через днище и поднималась, проходя сквозь кольцевой зазор, образованный дисковым электродом-анодом 4 и внутренней цилиндрической стенкой РК. В кольцевом зазоре дозированные за счет варьирования скорости потока порции жидкости обрабатывались разрядными импульсами, следующими с определенной частотой.

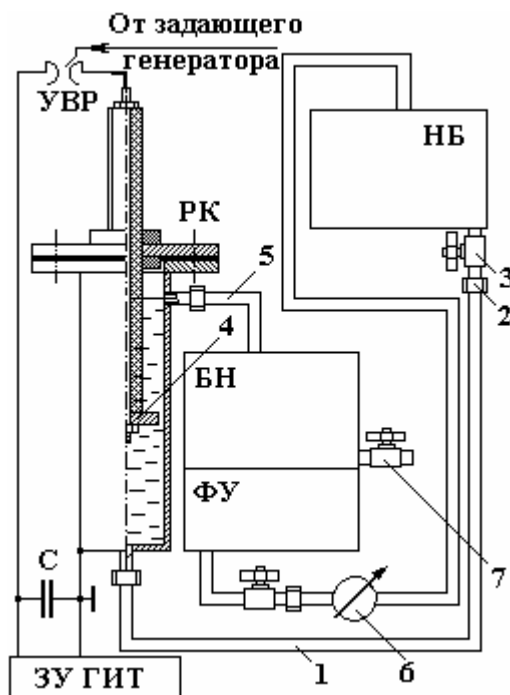


Рис. 1. Схема непрерывной электроразрядной обработки органической жидкости для получения углеродных наноматериалов

Обработанная жидкость, содержащая УНМ, через трубопровод 5 поступала в бак-накопитель (БН), совмещенный с фильтровальным устройством (ФУ).

Очищенное сырье после ФУ при помощи бензонасоса 6 подавалось в напорный бак, замыкая, таким образом, систему рециркуляции жидкости.

Силовая часть зарядного устройства (ЗУ) опытной электроустановки состояла из выпрямителя-трансформатора установочной мощностью 5 кВ·А и сменного блока токоограничивающих элементов в зарядной цепи конденсатора. Замена блоков позволяла регулировать длительность зарядного процесса и обеспечивала необходимую частоту следования разрядных импульсов, а возможность использования в установке реакторов разного типа обеспечивала определение необходимых для сравнительного анализа геометрических параметров электродных систем и величины разрядного промежутка.

Основные энергетические характеристики обработки органической жидкости в обеих технологических схемах сохранялись одинаковыми. Обработанная жидкость после фильтрации исследовалась фотоколориметрическим методом с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2-УХЛ4.2 (ТУ 3-3.1766-82).

**Результаты и их обсуждение.** Несомненный практический интерес представляют исследование таких показателей технологического процесса обработки, как массовый выход твердого углеродного порошкообразного материала, полученного в результате деструкции и разложения молекул углеводородной жидкости, а также проверка предположения о растворении части продуктов электроразрядного синтеза в исследуемой органической жидкости.

Оказалось, что массовый выход сухого твердого углеродного материала, полученного в результате порционной обработки керосина ТС-1 при количестве импульсов в одном цикле обработки, равном 1000, достигает максимальных значений (около 4,5%) в ходе первых циклов обработки, а затем снижается и к концу девятого цикла уменьшается до постоянных значений около 2% (рис. 2).

Такой характер изменения массовых показателей выхода имеют многие химико-технологические процессы, что обусловлено термодинамическими свойствами систем.

Непрерывная циклическая обработка того же исходного материала позволяет увеличить массовый выход твердофазного углеродного материала в несколько раз (рис. 3) при отсутствии условий для графитизации вновь образованных алмазных форм углерода, что способствует увеличению массовой доли наноалмаза и лонсдейлита в получаемом твердом углеродном материале.

Особый интерес представляло изучение свойств жидкости, прошедшей электроразрядную обработку с целью получения наноуглеродного материала. Предварительные исследования позволили предположить, что часть продуктов электроразрядного синтеза образует истинный раствор в керосине.

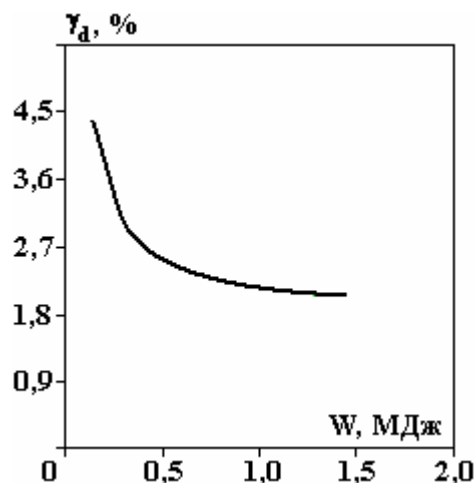


Рис. 2. Характер изменения массового выхода наноуглерода при повторно-периодической обработке в зависимости от введенной энергии

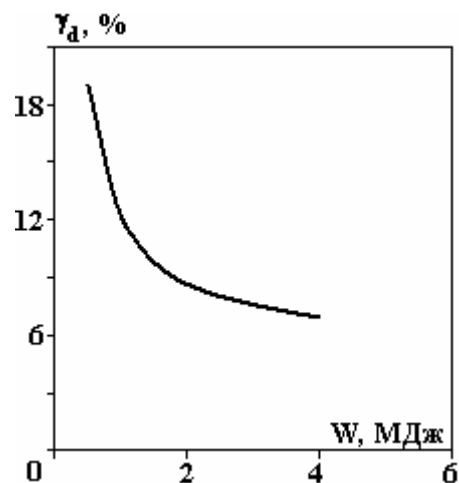


Рис. 3. Характер изменения массового выхода наноуглерода при непрерывной циклической обработке в зависимости от введенной энергии

В исследуемом растворе обнаружено поглощение, характерное для фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , в области 440 и 540 нм [7] притом, что сам "растворитель", пройдя обработку, не содержит иных жидких углеводородов, кроме исходного, как следует из измерений показателя преломления жидкости до и после обработки [5]. Исследование изменения оптической плотности раствора фуллеренов в ходе обработки данной углеводородной жидкости показало её увеличение с ростом величины энергии, введенной в обрабатываемый объем, то есть концентрация раствора фуллеренов растет. Следует особо отметить, что при повышении величины введенной энергии до определенных значений рост концентрации растворенной в керосине фазы прекращается – кривая оптической плотности входит в насыщение (рис. 4).

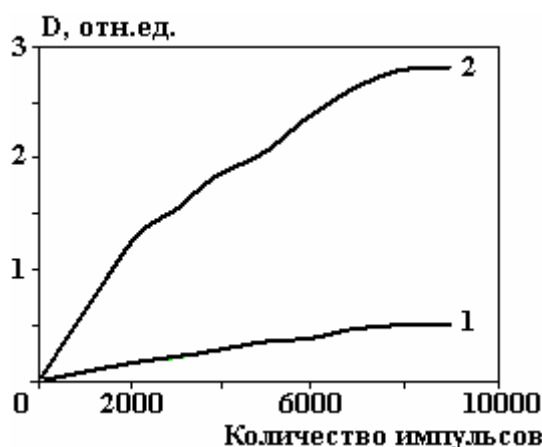


Рис. 4. Зависимость оптической плотности обработанного электрическим разрядом керосина от количества импульсов  $\lambda$ , нм: 1 – 540; 2 – 440

Была предпринята попытка определить содержание фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворе керосина, используя молярные коэффициенты поглощения  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в толуоле при длинах волн 440 и 540 нм [8]. Однако проведенные расчеты показали, что, по-видимому, использовать значения молярных коэффициентов экстинкции растворов фуллеренов в толуоле для аналогичных в керосине нельзя. Оче-

видно, при растворении в толуоле молекулы фуллеренов и растворителя взаимодействуют друг с другом сопряженными  $\pi$ -связями, тогда как в керосине такой тип взаимодействия отсутствует, что, вероятно, и влияет на значения молярных коэффициентов поглощения фуллеренов в этих растворителях.

Знание характера изменения концентрации фуллеренов в обрабатываемой высоковольтными электрическими импульсами жидкости в зависимости от степени обработки следует учитывать при разработке конкретных электроразрядных технологических процессов получения нанокуглеродных материалов из органических жидкостей. Технологический процесс повторно-периодической обработки необходимо оптимизировать по показателю максимально возможной концентрации получаемого раствора фуллеренов  $C_{60}$  при минимальной величине введенной энергии, а также при естественной одновременной оптимизации технологического процесса по максимальному массовому выходу твердого углеродного материала, который образуется наиболее активно в начальной стадии электроразрядной обработки углеводородной жидкости. Возможность такой оптимизации технологического процесса одновременно по нескольким показателям является преимуществом повторно-периодической электроразрядной обработки жидкости. В случае непрерывной обработки такая оптимизация технологического процесса представляется более сложной инженерной задачей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. Успехи физических наук. 1993, **163**(2), 33–60.
2. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Иващук Л.И., Бакларь В.Ю. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электрического взрыва. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(9), 57–62.
3. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.
4. Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение нанокуглеродных материалов методом электроразрядной обработки органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(4), 46–52.
5. Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyshevskaya A.P., Tsolin P.L. and Petrichenko L.A. *et al.* Production of carbonic nanomaterials in the course of electrodischarge treatment of organic liquids. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. **46**(2), 149–153.
6. Пат.55578 Украина. (2009) C01B31/00. Установка для одержання вуглецевих наноструктур. Малушевська А.П., Петриченко С.В., Цолін П.Л., Кускова Н.І., Зубенко О.О., Баклар В.Ю. № 201006257, Заявл. 25.05.2010, Опубл. 10.12.2010, Бюл. №23.
7. Kroto H.W., Prassides K., Taylor R. Walton D.R.M. Separation and spectroscopy of fullerenes. *Physica Scripta*. 1992, **45**, 314.
8. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В., Щур Д.В. Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  спектрофотометрическим методом. *Материалы VIII Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов"*, г. Судак (Крым, Украина), 14–20 сентября 2003 г. Киев, 2003, С. 620–621.

Поступила 09.02.11

## Summary

Various technological schemes of processing of liquid hydrocarbons to synthesize nanocarbon materials by high-voltage electrical discharge in organic liquids are analyzed. The advantages and disadvantages of re-periodic and continuous cyclic processing schemes were studied.