

УДК 66.088

В.Б. Антипов, Ю.В. Медведев, С.А. Фирсов, Ю.И. Цыганок

Получение наноуглеродных структур из природного газа в плазме СВЧ-разряда

Проведены эксперименты по конверсии углеводородного газа в плазме СВЧ-разряда. В числе полезных продуктов реакции – мелкодисперсный углерод, содержащий до 90% наноструктур, а также газообразный водород и ацетилен.

Ключевые слова: попутный газ, утилизация, СВЧ-плазмотрон, наноуглерод.

Наноуглерод в технике. Современные тенденции науки и техники связаны с широким распространением нанотехнологий и ресурсосбережения. Среди наноматериалов большое внимание уделяется нанодисперсному углероду, представленному такими формами, как нанотрубки, фуллерены, наноалмазы и т.п. Рынок наноуглерода устойчиво расширяется и по различным прогнозам достигнет в 2014 г. от 1 до 5 млрд евро, составляя в натуральном выражении до 200000 т. Одним из способов получения наноуглерода является плазменное разложение углеводородного газа, чаще всего метана, составляющего основу природного газа [1–3]. Вместе с углеродом при разложении газа образуется водород, который может служить экологически чистым топливом. Такой способ конверсии привлекателен с точки зрения утилизации попутного нефтяного газа, который массово сжигается на факелах или в лучшем случае в энергетических установках, с выделением в атмосферу гигантских количеств углекислоты, усиливающей парниковый эффект. Области применения наноуглерода охватывают все новые отрасли промышленности [4]. Россия существенно отстает от ведущих стран как по объемам производства углеродных наноматериалов, так и по масштабам их использования. Предлагаемая ниже СВЧ плазменная технология, отличающаяся максимальной простотой и малым ресурсопотреблением, способна обеспечить дешевым наноуглеродным сырьем целый спектр исследований по композиционным материалам.

Принцип плазменной конверсии углеводородного газа. В отличие от известных способов [см., напр., 5], предлагаемый способ СВЧ плазменного синтеза наноструктур из углеводородных газов, обходится без целого ряда усложняющих компонентов. Процесс проходит при атмосферном давлении, без катализатора, без плазмообразующего газа, без ферритовой развязки между генератором и плазменным реактором (плазмотроном). Структурная схема и фотография экспериментальной установки на базе магнетрона от микроволновой печи приведены на рис. 1. Установка содержит магнетрон с источником питания, резонансную систему с разрядным промежутком и системой подачи в него газа, а также систему сбора выходного продукта. Резонансная система обеспечивает устойчивую работу магнетрона при любых вариациях импеданса в разрядном промежутке, что исключает использование дорогостоящей ферритовой развязки.

Магнетронный генератор по существу представляет собой кольцевой резонатор, к электродам которого электронными «спицами» периодически и синхронно коммутируется высокое напряжение, приложенное к катоду. Благодаря высокому КПД, превышающему 70%, значительная часть мощности источника питания рассеивается во внешней нагрузке. В случае сильного рассогласования передача мощности в нагрузку уменьшается, что приводит к дополнительному разогреву анода магнетрона, для компенсации которого применяется интенсивное воздушное охлаждение. При этом магнетрон сохраняет работоспособность в большом диапазоне рассогласований.

Отсутствие ферритовой развязки между магнетроном и резонатором существенно снижает стоимость установки. Единственным усложняющим обстоятельством является необходимость предварительного подбора электрической длины волновода, чтобы исключить появление двух частот связи в совокупной резонансной системе. «Разрешенные» и «запрещенные» длины чередуются через четверть волны.

Резонансная система, подобно большинству конструкций ВЧ-плазмотронов, содержит разомкнутый на конце коаксиальный отрезок, возбуждаемый волноводом. Экспериментально установлено, что наилучшими условиями для возникновения разряда и эффективной передачи мощности объему

газа обладает конструкция, оканчивающаяся диафрагмой с отверстием для выхода газа. Подбором длины коаксиальной линии и величины емкости разрядного промежутка между центральным проводником и диафрагмой реализуется коэффициент трансформации напряжения к разрядному емкостному промежутку, обеспечивающий его пробой. В состоянии пробоя по мере увеличения амплитуды тока тлеющий разряд переходит в дуговой, что выражается в появлении отрицательной дифференциальной проводимости. «Рабочая точка» на разрядной характеристике определяется ее пересечением с нагрузочной линией источника. Наличие более чем одной точки пересечения приводит к возникновению нестационарностей гистерезисного типа.

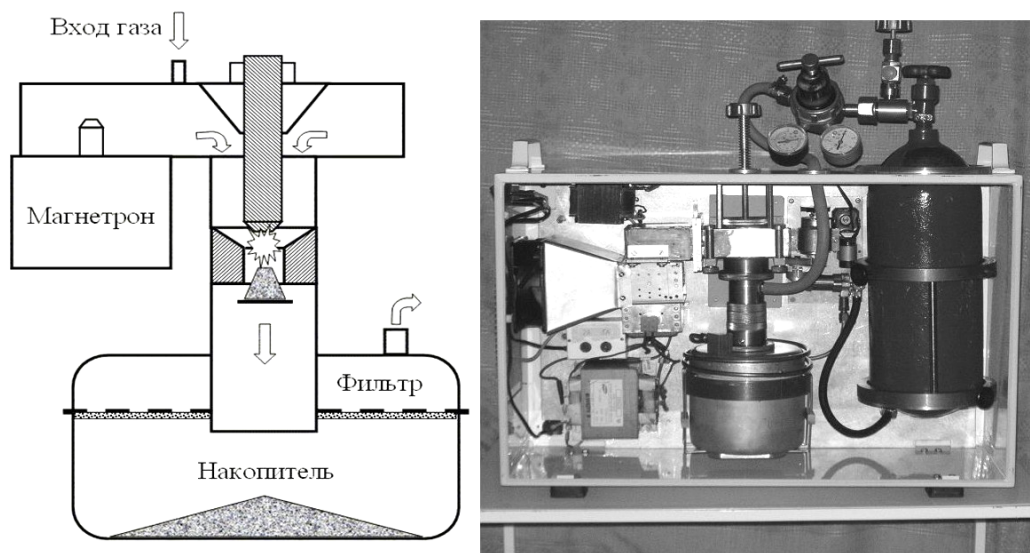


Рис. 1. Структурная схема и внешний вид установки

Реакторная зона образована концом резонансного штыря и диафрагмой с каналом. Единственным рабочим веществом в предлагаемой конструкции служит сам конвертируемый углеводородный газ. Решающим элементом, обеспечивающим относительно высокий выход углерода, является мишень, установленная на выходе канала. Под действием скачков давления, обусловленных нестационарностью разряда в газе, углеродные наночастицы по преимуществу коагулируются на мишени, и только малая часть их выносится потоком газа.

Экспериментальные результаты. Лабораторная установка для получения нанодисперсного углерода из природного газа (метана) реализована с использованием магнетрона фирмы «Samsung» со средней выходной мощностью 800 Вт. Производительность по углероду составляет от 8 до 12 г/ч при коэффициенте утилизации до 20%. Углеродный продукт обладает высокой чистотой (99,9%), содержит до 90% наноструктур. Получаемый продукт содержит многослойные нанотрубки диаметром до 50 нм, а также еще более мелкомасштабные чешуйчатые структуры (см. фото, рис. 2).

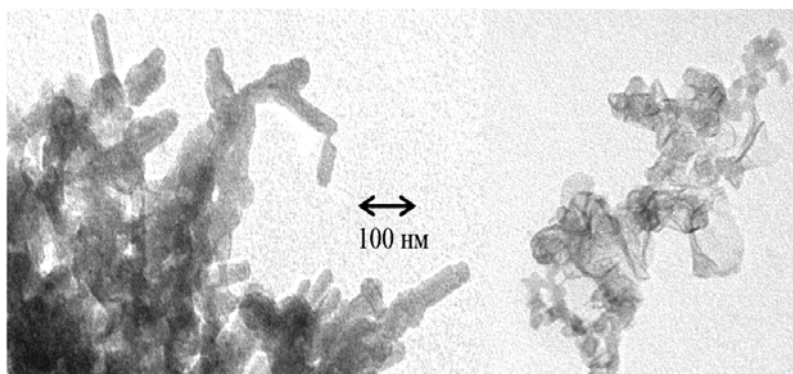


Рис. 2. Микрофотографии углеродного продукта

Рентгенофазный анализ показывает преимущественно кристаллический (до 90%) характер углеродного продукта, при этом область когерентного рассеяния варьируется от 10 до 20 нм. Удельная поверхность проб материала составляет от 70 до 170 м²/г, что также свидетельствует о наличии структурных элементов, имеющих величину порядка 10–20 нм. Упорядоченная структура углеродного наноматериала придает ему термостойкость до 900 °С на открытом воздухе (для сравнения: термостойкость аморфного углерода – 450 °С, наноалмазов – 600 °С).

В соответствии с молекулярной формулой на каждый килограмм полученного углерода в выходной газовой смеси приходится около 2 кубометров водорода. Еще примерно такое же количество водорода образуется при попутной реакции разложения метана на водород и ацетилен. Высокий выход углеродного продукта – более 20% – делает данную технологию перспективной для промышленного применения, поскольку практический интерес представляют процессы с выходом углерода более 10%. Следует отметить, что наряду с углеродом товарной ценностью обладают также водород и ацетилен.

Заключение. Предложенная технология уже на достигнутом этапе обеспечивает получение углеродных наноструктур в количествах, достаточных для проведения всесторонних исследований в области композиционных материалов. Малая ресурсоемкость и себестоимость продукта позволяют рекомендовать предложенную технологию к промышленному внедрению как альтернативный способ утилизации углеводородных газов.

Литература

1. Пат. 2 317 943 РФ, МПК С 01 В 3/26. Способ получения углерода и водорода из углеводородного газа и устройство для его осуществления / Ю.В. Медведев, А.Г. Жерлицын и др. (РФ). – № 2 005 139 640/15; заявл. 20.12.2005; опубл. 27.02.2008. Бюл. № 2. – 6 с.
2. Получение углерода и водорода из природного газа под действием СВЧ-излучения / А.Г. Жерлицын, В.П. Шиян, Ю.В. Медведев, С.И. Галанов, О.И. Сидорова // Изв. вузов. Физика. – 2009. – № 11/2. – С. 356–360.
3. Пат. 2 390 493 РФ, МПК С 01 В 31/02. Устройство для получения углерода и водорода из природного газа / А.Г. Жерлицын, В.П. Шиян, Ю.В. Медведев (РФ). – № 2 008 144 433/15; заявл. 10.11.2008; опубл. 27.05.2010. Бюл. № 6. – 9 с.
4. Ким С. От углеродных волокон – к нанотрубкам [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tcj.ru/2009/10/nano.pdf>, свободный (дата обращения: 17.10.2011).
5. Пат. 2 393 988 РФ, МПК С 01 В 31/00. Устройство для плазмохимической конверсии углеводородного газа / А.Г. Жерлицын, Ю.В. Медведев, В.П. Шиян (РФ). – № 2009112928/15; заявл. 06.04.2009; опубл. 10.07.2010. Бюл. № 4. – 7 с.

Антипов Владимир Борисович

Канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией электроники ОСП СФТИ
при Национальном исследовательском Томском государственном университете (НИТГУ)
Тел.: 8 (383-2) 41-38-34
Эл. почта: antipov50@mail.ru

Медведев Юрий Васильевич

Д-р физ.-мат. наук, директор НТЦ «Конверсия» НИТГУ
Тел.: 8 (383-2) 41-38-34
Эл. почта: medvedev@mail.tsu.ru.

Фирсов Сергей Андреевич

Студент НИТГУ

Цыганок Юрий Иванович

Канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник ОСП «СФТИ»
Тел.: 8 (383-2) 41-38-34

Antipov V.B., Medvedev Yu.V., Firsov S.A., Tziganok Yu.I.

Nanocarbon Structures acquisition from Hydrocarbon Gas in Microwave Discharge Plasma

The experiments are held on hydrocarbon gas conversion in microwave discharge plasma. Among useful products fine-dispersed carbon with more than 90% nanostructures, gaseous hydrogen and acetylene are obtained.

Keywords: associated gas, utilization, microwave plazmotrone, nanocarbon.