

откуда с учетом формулы (3):

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \frac{\xi_1}{\xi_2} \left( \frac{d_{50C1}}{d_{50C2}} \right)^{8/3} \left( \frac{\rho_{vC1} \mu_{C2} D_{C2} w_{C1}}{\rho_{vC2} \mu_{C1} D_{C1} w_{C2}} \right)^{4/3} \quad (9)$$

Выражение во второй скобке правой части формулы (9) служит для приведения значений  $d_{50C1}$  и  $d_{50C2}$  к одним условиям очистки. Если в справочнике эти параметры приводятся при одних и тех же условиях (как правило, это так [1–3]), то он равен 1.

Как следует из полученного уравнения замена другим циклоном будет энергетически выгодна при условии уменьшения комплекса  $\xi d_{50}^{8/3}$ . Данный комплекс можно рассматривать как характеристику энергетической эффективности циклона – чем меньше его величина, тем меньше затрат энергии при прочих равных условиях требуется для достижения заданных значений  $d_{50}$  и эффективности очистки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В.А. Циклоны и вихревые пылеуловители: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. Н. Новгород: Фирма ОЗОН-НН, 2006. 320 с.
2. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 1. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. 917 с.
3. Справочник по пыле- и золоулавливанию. Под общ. ред. А. А. Русанова. – Москва: Энергоатомиздат, 1983. – 312 с.

УДК 621.3

**Воробьёва А.Е., Шестаков А.А.,  
Баннов А.Г.**

(Новосибирский государственный технический университет)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА**

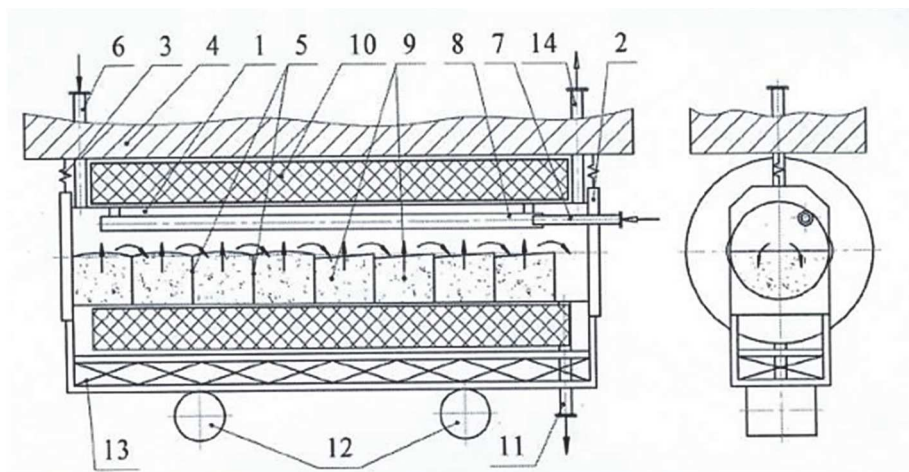
В последние годы нановолокнистый углерод (НВУ) всё чаще используется в исследованиях учёных. НВУ стал привлекателен благодаря проявлению уникальных сорбционных, механических, термических и электрических свойств. Также низкая стоимость делает его хорошим кандидатом для применения в катализе, полимерных композициях, электрохимических устройствах и других областях [1].

Изначально, НВУ содержит незначительное количество поверхностных функциональных групп, что делает его невыгодным для применения во многих областях промышленности. Для того, чтобы

расширить области применения НВУ, его подвергают функционализации. Функционализация – это присоединение к поверхности волокон различных функциональных групп. Функционализация бывает химической и электрохимической [2]. В первом случае используются ковалентные химические реакции, такие как окисление, фторирование, амидирование и другие виды. Во втором случае НВУ можно использовать как катод или анод электрохимической ячейки. Это позволяет провести окисление или восстановление молекул на поверхности волокна, а также обеспечить ковалентную связь образовавшихся радикалов с поверхностью НВУ. Мы использовали электрохимическое модифицирование поверхности НВУ. В процессе электрохимической обработки углеродных волокон протекают сложные физико-химические процессы, приводящие, в частности, к травлению поверхности и образованию продольных каналов и сшивок между волокнами.

В данной работе проводилось исследование электрохимической модификации (функционализации) поверхности нановолокнистого углерода (структура вложенных конусов, маркировка образца далее «НВУ-1») работки.

Образец НВУ-1 синтезировали в горизонтальном пилотном реакторе, схема которого приведена на рисунке 1. Пилотный реактор непрерывного действия создан в Новосибирском государственном техническом университете. Производительность составляет 0,5 кг/час [3]. Продолжительность синтеза НВУ-1 составляла 26,75 ч при 600°C, при этом расход метана равнялся 100 л/(ч·г кат), а вибрация реактора – 40 Гц.



**Рисунок 1 – Принципиальная схема горизонтального пилотного реактора [3]:**

- 1 – горизонтальный реактор; 2 – фланец; 3 – пружина растяжения; 4 – внешняя рама; 5 – перегородки; 6 – патрубок ввода катализатора; 7 – патрубок подачи газа;
- 8 – труба циркуляции; 9 – слой катализатора; 10 – электронагреватель;
- 11 – патрубок выгрузки НВУ; 12 – вибратор (ИВ-98Б); 13 – рама реактора;
- 14 – патрубок отвода газообразных продуктов.

Синтез проводился в присутствии катализатора 82% (масс.) Ni / 8% (масс.) Cu / 10% (масс.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы были приготовлены методом соосаждения. Концентрированная азотная кислота добавлялась к псевдобемиту при непрерывном перемешивании до достижения кислотного модуля равного 0.1. Затем добавляли Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и смесь измельчали до получения однородной пасты. Далее добавляли Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, при этом пасту снова гомогенизировали и концентрировали. Следом добавляли концентрированный водный раствор аммиака до значения pH=10. Пасту помещали в керамическую чашку и отправляли в муфельную печь для прокаливания при температуре 550°C. Прокаленный материал был частично измельчен и усреднен по объему. Полученный катализатор снова прокаливался при 750°C и измельчался в керамической ступке. Фракция 0,5-1,0 мм была взята для последующих экспериментов [4].

Электрохимическую обработку поверхности НВУ-1 проводили в разбавленной кислоте H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 н). Перед активацией образцы НВУ-1 просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм (для обработки использовали фракцию с частицами <100 мкм). Начальная температура раствора активации составляла ±23°C, в процессе температура раствора возрастала, но не превышала 80°C. Исходный образец находился в ячейке из сетки (нержавеющая сталь AISI 316), которая выступала в качестве анода, а пластина из свинца в качестве катода. В процессе обработки сила тока поддерживалась постоянной и варьировалась от 0,5 до 2,5 А. Время обработки НВУ-1 составило 1 ч. После электрохимической обработки образцы НВУ-1 фильтровали и промывали дистиллированной водой, далее сушили при 100 °С в течение 12 ч.

Обсудим результаты эксперимента. Потеря массы вещества является важнейшим параметром для определения экономической составляющей в технологии производства любого продукта. Результаты потери массы образцов, полученных в эксперименте, представлены на рисунке 2.

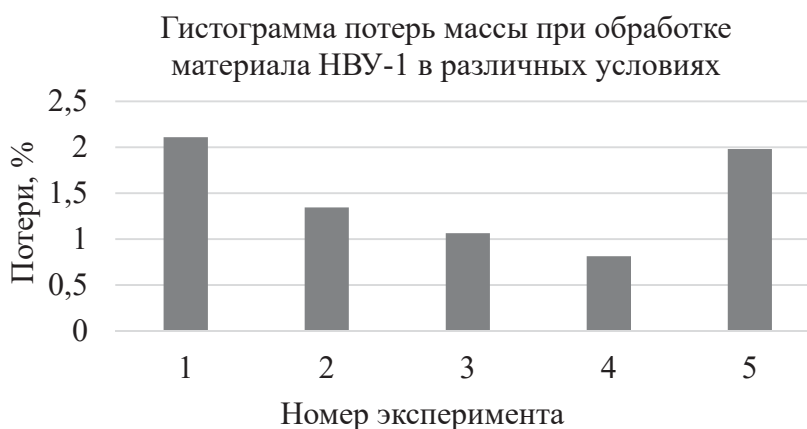


Рисунок 2 – Зависимость потери массы углеродного материала от силы тока

Максимальные потери массы были получены при силе тока 0,5 и 2,5 А. Это связано с тем, что при малой и большой силе тока электрохимическая модификация образца происходит сильнее, при этом дефектные частицы на поверхности образца «вытравливаются» и переходят в раствор с выделением углекислого газа.

Температуры растворов серной кислоты до и после электрохимической обработки НВУ-1 приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Изменение температуры**

Номер эксперимента	Сила тока, А	Температура до обработки, °С	Температура после обработки, °С
1	0,5	23	30
2	1		36
3	1,5		46
4	2		52
5	2,5		79

Наибольшее нагревание раствора происходит при силе тока 2,5 А. Это связано с тем, что в растворе возрастает сопротивление при увеличении силы тока. Сопротивление раствора пропорционально его тепловыделению. В результате этого раствор нагревается.

Таким образом, в настоящей работе произведена функционализация образцов нановолокнистого углерода электрохимическим методом в 0,1 н растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Приведены потери массы и изменения температуры раствора серной кислоты до и после электрохимической модификации. Стоит отметить, что данный способ является более экономичным, быстрым и менее токсичным за счет использования низких концентраций растворов окислителей по сравнению с химическими методами обработки, что делает его более предпочтительным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou, J.H. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR / J.H. Zhou, Z.J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.C. Dai, W.K. Yuan // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 785–796.
2. Yoon, C.M. Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers / C.M. Yoon, D. Long, S.M. Jang, W. Qiao, L. Ling, J. Miyawaki, C.K. Rhee, I. Mochida, S.H. Yoon // *Carbon*. – 2008. – Vol. 49. – P. 96–105.
3. Курмашов, П.Б. Горизонтальный пилотный реактор с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода / П.Б. Курмашов, В.В. Максименко, А.Г. Баннов, Г.Г. Кувшинов // *Химическая технология*. – 2013. – №14. – С. 635 – 640.
4. Popov, M.V. Effect of pressure on the production of hydrogen and nanofilamentous carbon by the catalytic pyrolysis of methane on Ni-containing catalysts / M.V. Popov, V.V. Shinkarev, P.I. Brezgina, E.A. Solov'eva, G.G. Kuvshinov // *Kinetics and Catalysis*. – 2013. – Vol. 54. - №4. – P. 481-486.