

Исследование продуктов эрозии медного электрода плазмотрона переменного тока

© Д.И. Субботин,^{1,2} В.Е. Кузнецов,¹ А.И. Литвякова,^{1,2} И.А. Черепкова,² А.В. Суров,¹ Г.В. Наконечный,¹ В.А. Сподобин¹

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: subbotin1987@mail.ru

(Поступило в Редакцию 16 октября 2016 г. В окончательной редакции 6 марта 2017 г.)

Изучены продукты эрозии медного полого электрода плазмотрона переменного тока, работающего на воздухе. С помощью элементного анализа, ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциально-термического анализа показано, что основными компонентами продуктов эрозии являются тригидроксонитрат меди (II), оксид меди (II), оксид меди (I) и гидрокарбонат меди (II).

DOI: 10.21883/JTF.2017.11.45122.2064

Введение

Генераторы низкотемпературной плазмы (плазмотроны) могут быть использованы в различных областях химической промышленности, таких как синтез углеродных нанотрубок [1], синтез фуллеренов [2], получение ацетилена [3], газификация органосодержащих веществ [4], пиролиз и уничтожение отходов (медицинских, бытовых, биологических, токсичных и др.), конверсия природного газа [5] и других.

Основными преимуществами использования плазменных технологий в химической промышленности по сравнению с классическими методами являются: отсутствие катализатора, высокие селективность, конверсия сырья и чистота продуктов [6]. В качестве плазмообразующего газа могут выступать практически любые газы и их смеси.

Важнейшим узлом плазмотрона, который воспринимает тепловую нагрузку электрической дуги, является электродный блок. Материалы электродов подбираются в зависимости от свойств рабочей среды. В качестве материалов могут выступать: медь, железо, вольфрам, гафний, алюминий, а также их композиции. В случае окислительного плазмообразующего газа для электродов целесообразно применять материалы на основе меди, обеспечивающей высокие уровни теплопроводности и электропроводности [7]. Для снижения интенсивности испарения меди в процессе создания плазмы применяют медные сплавы с такими компонентами, как никель, хром, железо.

Эрозия материала электродов может оказывать влияние на режим работы плазмотрона и физико-химические процессы, протекающие в нем, а продукты эрозии могут загрязнять продукты плазменного синтеза, а также участвовать в химическом процессе в качестве сырья или катализатора. В связи с этим представляется актуальным исследование их состава, структуры и свойств.

Цель настоящей работы заключается в изучении продуктов эрозии медного электрода плазмотрона переменного тока, в котором в качестве плазмообразующего газа используется в воздух.

1. Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовались продукты эрозии полых электродов после работы в плазмотроне мощностью 450 kW, который генерирует плазму воздуха со среднемассовой температурой $\sim 3.2\text{--}3.3\%$ [8]. Это перспективная модель высоковольтного трехфазного плазмотрона переменного тока (50 Hz) с длинными дугами, горящими между полыми электродами, расположенными в отдельных цилиндрических каналах. Внутри каждого канала закрученный поток плазмообразующего газа стабилизирует положение дугового столба в осевой области, и, приобретая высокую температуру, истекает в окружающее пространство (диагностическую камеру), где за срезами каналов дуги замыкаются между собой. Достоинствами данной модели плазмотрона являются высокий термический КПД ($\sim 92\%$) и продолжительный ресурс непрерывной работы (~ 2000 h). Варьируя расход воздуха в широком диапазоне ($190\text{--}340$ Nm³/h), можно получить среднемассовую температуру рабочего газа $\sim (2.8\text{--}3.3) \cdot 10^3$ K. Удельная эрозия медных цилиндрических электродов составляет $\sim (1\text{--}3) \cdot 10^{-6}$ g/C [9]. Материалы для пробы были отобраны после 150 h работы плазмотрона.

Пробоотбор образцов осуществлялся после охлаждения продуктов эрозии на водоохлаждаемой поверхности из нержавеющей стали. Было проведено исследование состава и структуры продуктов эрозии следующими физико-химическими методами: элементный анализ (EDAX); сканирующая электронная микроскопия (SEM); ИК-спектральный анализ (FTIR); рентгенофазовый анализ (XRD); дифференциально-термический анализ (DTA).

1.1. Элементный анализ и сканирующая электронная микроскопия

Элементный анализ (рентгеноспектральный анализ) проводился с помощью приставки сканирующего электронного микроскопа на алюминиевой подложке на приборе Quanta 200 FEG Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) при следующих условиях: напряжение — 15 kV, вакуум, комнатная температура, скорость сканирования изображения — 36.48 s, рабочее расстояние — 10.3 mm.

1.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU xrd-7000 и полученные данные обрабатывались в программном комплексе PDWin с базой данных порошковых дифрактограмм PDF 2. Для определения соотношений кристаллических фаз в образце использовался метод Ритфелда.

Условия измерения: напряжение — 35 kV, ток — 30 mA, комнатная температура, время выдержки в точке — 8 s, изменение угла Брегга (2θ) в интервале от 10° до 80° , шаг — 0.02° .

1.3. ИК спектральный анализ

Измерение ИК спектров проводилось на ИК Фурье-спектрометре SHIMADZU IRTTracer-100 под вакуумом при комнатной температуре.

ИК спектры пропускания измерялись в диапазоне от 350 до 4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} , скорость перемещения подвижного зеркала интерферометра — 2.8 mm/s . Исследуемый твердый образец для проведения ИК спектральных измерений растирали с порошком сухого бромида калия и на прессе изготавливали прозрачный диск ($200 \pm 0.05\text{ mg KBr} + 1 \pm 0.05\text{ mg}$ образца).

1.4. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ проводился на приборе SHIMADZU DTG-60A при следующих условиях: навеска $19.944 \pm 0.005\text{ mg}$, эталон — Al_2O_3 , атмосфера — воздух, скорость нагрева при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 3 deg/min , на остальных интервалах — 10 deg/min . Погрешность прибора -0.00005 mg .

Совокупность вышеперечисленных методов позволила определить фазовые состояния веществ и их концентрации в исследуемом материале.

2. Результаты и обсуждения

Продукты эрозии медного электрода представляют собой светло-зеленый порошок с частицами разного размера.

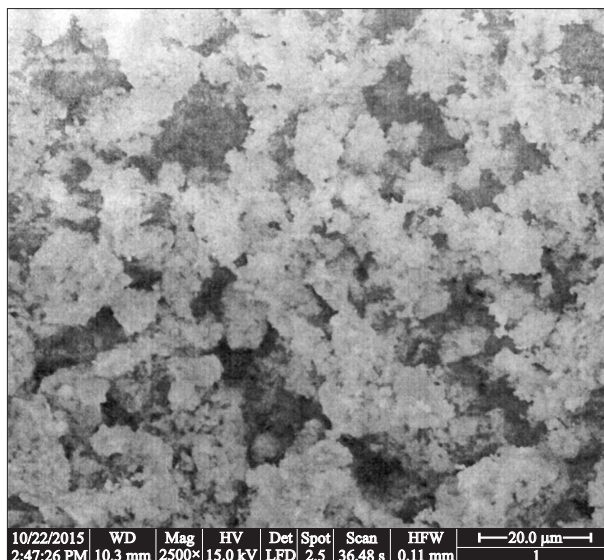


Рис. 1. Микрофотография образца продуктов эрозии медного электрода.

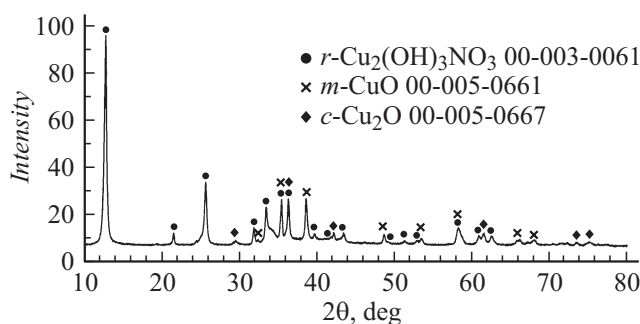


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма порошка продуктов эрозии.

С помощью сканирующего электронного микроскопа было получено изображение образца с увеличением 2500 (рис. 1), из которого видно, что частицы исследуемого образца имеют разные размеры и пористость.

Элементный анализ показал, что образец состоит из кислорода ($47.04\text{ mol.}\%$), меди ($32.8\text{ mol.}\%$), азота ($10.47\text{ mol.}\%$), углерода ($8.11\text{ mol.}\%$), а также небольшого количества железа ($1.58\text{ mol.}\%$). Наличие железа свидетельствует о том, что электрическая дуга взаимодействует не только с материалом электрода, но и с корпусом плазматрона, изготовленного из нержавеющей стали (AISI 321). Особо вероятен унос материала корпуса плазматрона в момент его запуска, когда электрическая дуга одной из своих привязок движется по внутренней поверхности электродного канала. Наличие углерода в образце объясняется присутствием диоксида углерода в воздухе, используемом для генерации плазмы.

Рентгеновская дифрактограмма исследуемого образца приведена на рис. 2. Сопоставление пиков дифрактограммы с картотеккой порошковых дифрактограмм PDF 2

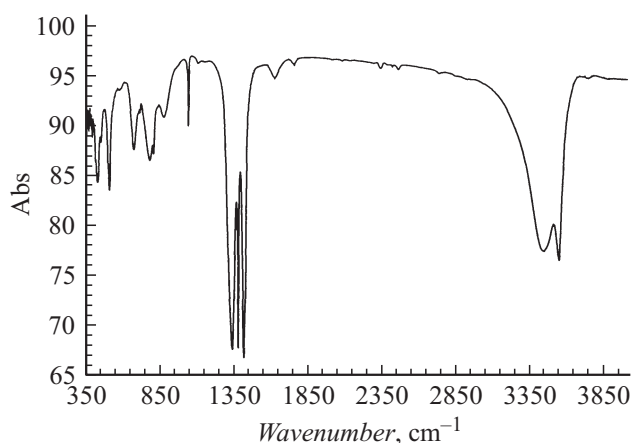


Рис. 3. ИК спектр исследуемого образца.

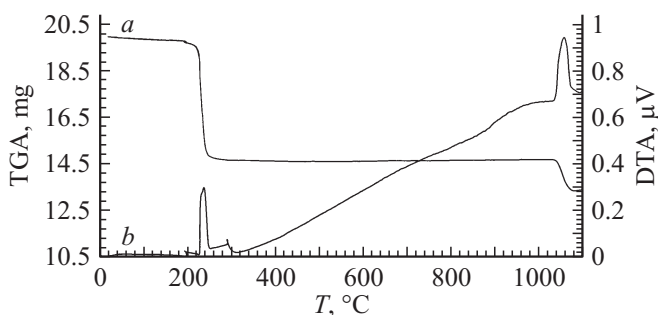


Рис. 4. Термограмма продуктов эрозии медного электрода.

показывает наличие нескольких кристаллических фаз: гидроксонитрата меди (II) (76.33 mass.%), оксида меди (II) (18.34 mass.%) и оксида меди (I) (5.33 mass.%).

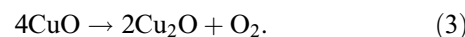
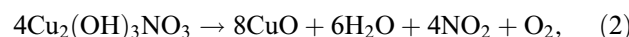
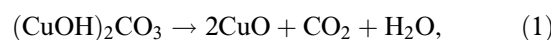
ИК спектр образца продуктов эрозии медного электрода представляет собой сложную картину с целым рядом пиков поглощения (рис. 3). Пики с волновыми числами 3544, 3443, 1631, 1384, 1344, 1047, 785 cm^{-1} подтверждают наличие групп OH^- и NO_3^- в образце, очевидно, в виде соединения $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [10].

Пики с волновыми числами 1422, 1047, 880, 676 cm^{-1} свидетельствуют о наличии в образце веществ с колебаниями атомов в группе CO_3^{2-} [11]. Однако карбонаты не были обнаружены рентгенофазовым анализом. Из этого можно сделать вывод, что карбонаты в продуктах эрозии находятся в виде аморфной фазы.

Пики с волновыми числами 785, 590, 511, 457, 430 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям атомов связей $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ в молекуле Cu_2O [12]. Пики с волновыми числами 590, 457 cm^{-1} — к валентным колебаниям атомов связи $\text{Cu}-\text{O}$ в молекуле CuO [10,13]. Пик с волновым числом 590 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи $\text{Fe}-\text{O}$ в молекуле Fe_3O_4 [12,14].

На рис. 4 представлена дериватограмма образца: изменение массы (*a*), изменение энтальпии (*b*) при нагревании от 24 до 1100 °C.

Вертикальный уступ на кривой *a* при температуре 200 °C свидетельствует о химическом разложении материала. Исходя из кривой *b*, можно предположить, что при температуре около 200 °C разложилось небольшое количество гидрокарбоната меди (II) (реакция 1) [15] (изменение массы $\Delta m_1 = 0.084038 \text{ mg}$), а затем при температуре 232 °C последовало высвобождение структурной воды из тригидроксонитрата меди (II) и его дальнейшее разложение с образованием CuO (реакция 2) [11,16,17] ($\Delta m_2 = 4.894071 \text{ mg}$). В области температур 300–1040 °C кривая *a* имеет вид плато, что свидетельствует об устойчивости химических соединений в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений. Пик, наблюдающийся при 1054 °C, предположительно соответствует разложению оксида меди (II) на оксид меди (I) и кислород (реакция 3) [15] ($\Delta m_3 = 1.296537 \text{ mg}$)



Таким образом, использование совокупности физико-химических методов исследования позволяет определить основной состав продуктов эрозии медного электрода с учетом аморфной фазы гидрокарбоната меди (II): $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ — 76.01 mass.%; CuO — 18.26 mass.%; Cu_2O — 5.31 mass.%; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — 0.42 mass.%.

Заключение

В ходе настоящей работы был использован комплекс методов анализа по определению состава продуктов эрозии медного электрода плазмотрона переменного тока, генерирующего плазму воздуха. Было установлено, что продукты эрозии состоят из меди, углерода, кислорода, азота. Выявлено небольшое количество железа в элементном анализе, что говорит о взаимодействии электрической дуги с корпусом плазмотрона и косвенно может характеризовать режим работы плазмотрона при непрерывном анализе в ходе его работы. Результаты выполненной работы показали, что метастабильные частицы, образующиеся в воздушной плазме, активно взаимодействуют с материалом медного электрода в зоне горения электрической дуги, что приводит к образованию ряда соединений меди. Основным продуктом эрозии медного электрода плазмотрона, работающего на воздухе, является тригидроксонитрат меди (II), который образуется по мере охлаждения потока газа. В меньших количествах образуются оксиды меди (II) и (I) и аморфный гидрокарбонат меди (II).

Знание состава и структуры продуктов эрозии электродов плазмотрона важно при разработке новых плазмохимических методов, поскольку большинство соединений меди обладают каталитической активностью в широком круге окислительно-восстановительных реакций.

Например, образующийся тригидроксонитрат меди (II) может воздействовать на скорость протекания процессов горения при высокотемпературной переработке органических соединений [11].

Список литературы

- [1] *Chen C., Perry W.L., Xu H., Jiang Y., Phillips J.* // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 2555–2560.
- [2] *Wang C., Imahoria T., Tanakaa Y., Sakutaa T., Takikawab H., Matsuoc H.* // Thin Sol. Films. 2001. Vol. 390. P. 31–36.
- [3] *Binhang Y., Pengcheng X., Cliff Yi.G., Yong J., Yi C.* // Chem. Eng. J. 2012. Vol. 207–208. P. 109–116.
- [4] *Rutberg Ph.G., Bratsev A.N., Kuznetsov V.A., Popov V.E., Ufimtsev A.A., Shtengel S.V.* // Biomass and Bioenergy. 2011. Vol. 35. N 1. P. 495–504.
- [5] *Rutberg Ph.G., Kuznetsov V.A., Popov V.E., Popov S.D., Surov A.V., Subbotin D.I., Bratsev A.N.* // Appl. Energy. 2015. Vol. 148. P. 159–168.
- [6] *Narengerile Saito H., Watanabe T.* // Thin Sol. Films. 2009. Vol. 518. P. 929–935.
- [7] *Szente R.N., Munz R.J., Drouet M.G.* // Plasm. Chem. Plasm. Processing. 1992. Vol. 12. N 3. P. 327–343.
- [8] *Rutberg P.G., Kuznetsov V.A., Popov V.E., Bratsev A.N., Popov S.D., Surov A.V.* // Green Energy Technol. 2013. Vol. 115. P. 261–287.
- [9] *Surov A.V., Popov S.D., Serba E.O., Nakonechny G.V., Spodobin V.A., Ovchinnikov R.V., Kumkova I.I., Shabalina S.A.* // J. Physics: Conf. Series. 2012. Vol. 406. N 1. P. 1–7.
- [10] *Zhan Y., Zhou X., Fu B., Chen Y.* // J. Hazardous Materials. 2011. Vol. 187. P. 348–354.
- [11] *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A. Hoboken. Wiley, 2009. Ed. 6. 419 p.
- [12] *Ma C., Li C., He N., Wang F., Ma N., Zhang L., Lu Z., Ali Z., Xi Z., Li X., Liang G., Liu H., Deng Y., Xu L., Wang Z.* // J. Biomed. Nanotechnol. 2012. Vol. 8. P. 1000–1005.
- [13] *Korshunov A.V., Il'in A.P.* // J. Appl. Chem. 2009. Vol. 82. N 7. P. 1164–1171.
- [14] *Du G.H., Liu Z.L., Chu Q., Zhang S.M.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2006. Vol. 39. P. 285–291.
- [15] *Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / Под ред. Н.К. Скворцова. СПб: АНО НПО Мир и Семья, 2002. 1280 с.*
- [16] *Ryu S.K., Lee W.K., Park S.J.* // Carbon Science. 2004. Vol. 5. N 4. P. 180–185.
- [17] *Biswick T., Jones W., Pacula A., Serwicka E.* // J. Sol. Stat. Chem. 2006. Vol. 179. P. 49–55.