роботи апаратів сприяє підвищенню ефективності масопереносу та пиловловлення за рахунок утворення розвинутої поверхні контакту фаз та її безперервного оновлення.

Висновки. Захист атмосферного повітря і довкілля в цілому неможливий без модернізації існуючих систем пилогазоочищення. Правильний вибір й впровадження високоефективного газоочисного устаткування, здатного здійснювати комплексне очищення газів, можливий тільки при врахуванні факторів технологічного процесу та характеристик газів, що викидаються промисловими підприємствами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища України у 2007 році//http://www.menr.gov.ua/content/article/6004

2. Потапов А.Д. Экология. – М. Высшая школа, 2000. – 444 с.

3. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control // Official Journal L 257, 10/10/1996 p/ 0026 – 0040.

4.Тарат Э.Я., Мухленов И.П., Туболкин А.Ф. Пенный режим и пенные аппараты. - Л., Химия, 1977. – 304 с.

5. Алиев Г.М. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов: Справочное издание.- М.: Металургія, 1986. – 544 с.

6. Сугак Е.В. Моделирование и интенсификация процессов очистки промышленных газовых выбросов в турбулентных газодисперсных потоках - Автореф. дис. докт. техн. наук. 11.00.11 – Красноярск, 1999. - 46 с.

7. Шарыгин М.П. Закономерности осаждения пыли в слое подвижной насадки и разработка интенсивных пылеуловителей.- Автореф. дис. канд. техн. наук. 05.17.08 – Іваново, 1982. - 21 с.

8. Николаев А.Н. Комплексная очистка промышленных газовых выбросов в апаратах вихрового типа: теоретические основы и методология расчета. - Автореф. дис. докт. техн. наук. 11.00.11 – Казань, 1999. - 42 с.

УДК 661.666.2

Гутніченко О .А, Мельник О. Л., Ярош Я. Д. (Україна, Житомир)

КАРБОНІЗАЦІЯ ТА ГРАФІТАЦІЯ – ЕФЕКТИВНИЙ СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Значна кількість публікацій за останні роки присвячена дослідженню структурних особливостей та фізико-хімічних властивостей різноманітних вуглецевих матеріалів виготовлених шляхом карбонізації та графітизації різних природних (зокрема рослинного походження) матеріалів, які являються потенційним джерелом вуглецю різних алотропних модифікацій. Як правило, у якості вихідної сировини рослинного походження для подальшої карбонізації використовуються деревину, солому, шкаралупи різних горіхів, оболонки зерен злаків та ін., тобто такі матеріали, що, у більшості випадків, класифікуються як такі, що не використовуються у технологічному процесі та/або є відходами виробництва. Таким чином подальша карбонізація вказаних матеріалів є альтернативним, ефективним, екологічно чистим способом для їх утилізації, з однієї сторони, а з іншої – з'являється можливість виробництва штучних графітів шляхом графітизації отриманих вуглецевих матеріалів.

Основними напрямками використання карбонізованих та/або графітизованих матеріалів це виробництво сорбентів, так званих ПВМ (пористих вуглецевих матеріалів), зокрема активованого вугілля, завдяки особливостям їх мікроструктури та високим сорбційним характеристикам. Наприклад, при карбонізації деревини (японський кедр) при температурах 600-1600 °С, при різних схемах карбонізації, питома площа поверхні коливалась у межах від 26,5 до 639 $м^2$/г, загальний об'єм пор від 0,017 до 0,3 мл/г, середній діаметр пор від 2,86 до 1,7 нм [1]. В цій же роботі авторами визначено, що розроблені матеріали достатньо ефективно можуть використовуватись для адсорбції ртуті та йоду. При карбонізації суміші "целюлоза-лігнін-ксилан (геміцелюлоза)" у різних співвідношеннях авторами [2] розроблений активований вуглець із наступними характеристиками: питома площа поверхні – від 394 до 260 $м^2$/г, загальний об'єм пор від 0,195 до 0,116 мл/г (мезопори 0,043-0,008 мл/г, мікропори 0,152-0,108 мл/г), середній діаметр пор від 1,99 до 1,77 нм.

Наступним перспективним напрямком використання продуктів карбонізації та графітизації природних матеріалів – розробка вуглецевих наповнювачів для електропровідних композитів з різними матеріалами матриць. Ефективність використання карбонізованої сировини, зокрема деревини, у якості електропровідного наповнювача підтверджується швидким спаданням електричного опору у межах температур карбонізації вище 600°С. Згідно з даними представленими у [3] у межах температур від 600 до 800°С електричний опір зменшується від 10^{12} до ~10^{1} Ом·см. При подальшому підвищенні температури карбонізації до 1200°С електричний опір зменшується до $10^{0} – 10^{-1}$ Ом·см. Зростання електричної провідності супроводжується і безпосередньо пов'язане із зростанням вмісту як аморфного, так і мікро- та нанаструктурованого вуглецю, наприклад, мікро- та нановолокна, оніони (onion) [4], елементи графітових та алмазних структур [5, 6], які формуються при карбонізації у межах температур 600-800°С.

Таким чином, наступною, надзвичайно актуальною та перспективною на сьогодні, задачею є дослідження технологічних параметрів проведення процесів карбонізації та графітизації сировини природного походження, зокрема деревини, а також структурних особливостей та характеристик отриманих матеріалів. Особливу увагу варто приділити умовам проходження процесу графітації похідних целюлози, які відносяться до матеріалів, що

важко графітуються.

Матеріали та методи дослідження

Сировина та отримання карбонізованих та графітизованих матеріалів

У представленій роботі у якості вихідної сировини використовувалась тирса сосни звичайної (Pinus sylvestris). Після висушування при температурі ~100°C протягом 24 годин у сушильній шафі, сировина піддавалась помелу у млині протягом 0,5-2 год. Карбонізація та графітизація отриманого матеріалу проводилась у електричній лабораторній печі при температурах 800, 2000 та 2200°C у атмосфері аргону. При досягненні необхідної температури сировина витримувалася у печі протягом 30 хвилин і потім самостійно охолоджувалась.

Рентгенофазовий аналіз та електронно-мікроскопічні дослідження. Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою CuKα випромінення з режимами генератора рентгенівських променів – напруга 40кВ та струм 30 мА. Растрова електронна мікроскопія проводилась за допомогою ESEM Philips XL30-FEG.

Спостереження за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (TEM) проводилися за допомогою мікроскопів JEOL 2200 EX із напругою прискорення електронів 200 кВ.

Отримані результати

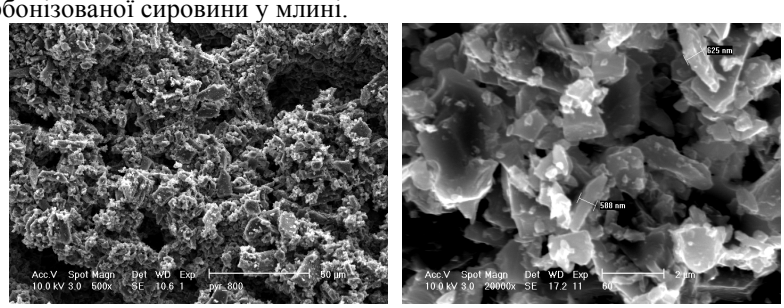
Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків.Отримані дифрактограми [7] показують, що при температурі карбонізації 800°C отриманий матеріал є фактично аморфним і спостерігаються лише незначна кількість графіту, про що свідчить наявність розмитих піків в околиці кутів 2θ – 26° та 43°. Поява строгих піків в діапазоні кутів 26,38-26,6° при обробці деревини з температурами 2000 та 2200°C свідчить про зростання кількості графіту при підвищенням температури карбонізації, подібні результати отримані авторами [3].

Наявність деякої кількості сполук заліза та кремнію, пов'язана із особливостями використовуваної сировини та методами її хімічної обробки.

Ступінь просторової впорядкованості кристалітів визначали як відношення висоти рефлексу (002) h до його півширини l. Результати розрахунків показали, що міжшарова відстань складає d_{002} = 0.337-0.338 нм, ступінь впорядкованості: h/l становить 15.5 та 41,3 для обробки при 2000 та 2200°C відповідно.

Растрова електронна мікроскопія. Результати спостережень зразків карбонізованих при 800 та 2000°C та помелу 2 год та 0,5 год відповідно представлені на рис. 1 та 2.

Аналіз отриманих мікрофотографій показав, що карбонізована при 800°C деревина має високопористу структуру з розмірами частинок близько 200-300 мкм. Такі частинки представляють собою високопористі агломерати з частинками аморфного вуглецю, що мають розміри близько 1-2 мкм (рис. 1). Утворення такої структури пов'язано, на нашу думку, із сумісним впливом як піролізу сировини, так і подрібнення карбонізованої сировини у млині.

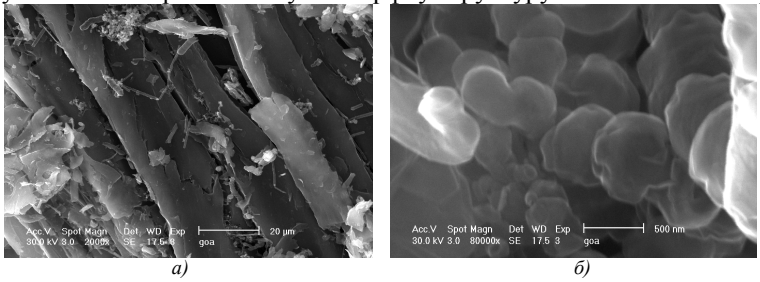


а) *б)*

Рис. 1. Мікрофотографії деревини після помелу протягом 2 год та карбонізації при 800 °C.

При тривалості помелу 0,5 год карбонізована сировина, як показали результати досліджень, у значній мірі зберігає структуру деревини. На рис. 2 при збільшенні у 100 разів спостерігається пластинчаста структура частинок порошку із характерною для деревини фактурою. Товщина пластинок варіюється у межах від 20 до 150 мкм. При збільшенні у 4000 та 8000 разів помітна значна кількість мікроволокон діаметр яких приблизно рівний 1 мкм.

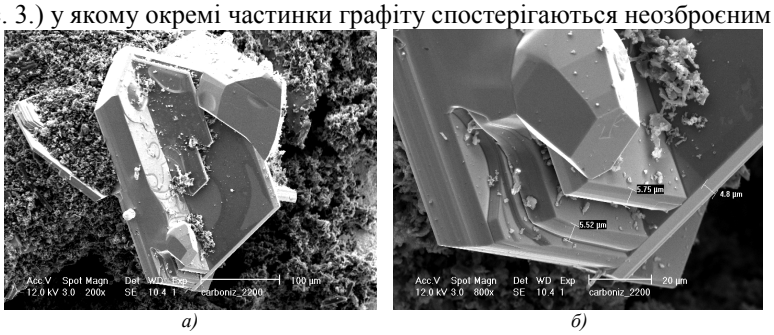
При подальшому збільшенні до 64000 разів вказаних мікроволокон можна побачити, що вони складаються із зміщених однин відносно одного ланок довжиною близько 1 мкм, які, в свою чергу, мають лускоподібну структуру (рис. 2. б). Форма луски у певній мірі нагадує графітові пластівці, хоча таке ствердження потребує додаткового дослідження. Хоча дифрактограми показують наявність кристалів графіту у матеріалі, швидше за все розмір кристалів занадто малий, щоб їх побачити при такому збільшенні. Таким чином і волокна, і оточуючий їх матеріал матимуть аморфну структуру із включеннями кристалітів графіту з розмірами до 400 нм.



а) *б)*

Рис. 2. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 2000°C та помелу протягом 0,5 год.

Картина різко змінюється при розгляді мікрофотографій матеріалів графітизованих при температурі 2200°С (рис. 3.) у якому окремі частинки графіту спостерігаються неозброєним оком і мають розміри до 1 мм.



а) *б)*

Рис. 3. Мікрофотографії деревини після карбонізації при 2200 °С.

Зауважимо, що окрім кристалів графіту, графітові "пластівці" спостерігаються на мікрофотографіях при збільшеннях аж до 60000 разів (мікрофотографія із збільшенням в 4000 разів представлена на рис. 3, б), що підтверджує рентгеноструктурні дані, які представлені вище.

Частинки графіту мають пластинчату структуру, товщина пластинок 2 – 6 мкм, та форму неправильних многогранників грані яких характеризують базові площини кристалів графіту.

Просвічувальна електронна мікроскопія

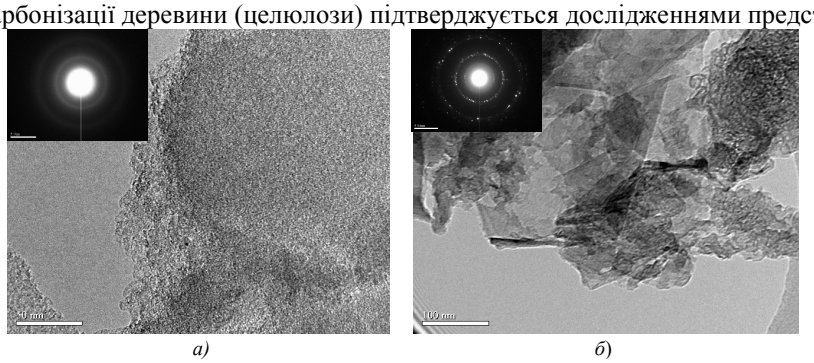
Результати просвічувальної електронної мікроскопії дозволяють підтвердити зроблені вище висновки. Зокрема на рис. 4 представлені мікрофотографії, що отримані за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії, зразків оброблених при 800 (а, шкала 50 нм) та 2200°С (б, шкала 100 нм). З іншої сторони, аморфна структура карбонізованої при 800°С деревини підтверджується електронограмами (selected area diffraction pattern (SADP)), що представлені у верхньому лівому куті рис. 4, а.

На рис. 4, б чітко видні графенові площини поряд із оніон-подібними структурами (рис. 4, б справа). Наявність кристалічної ґратки графіту підтверджується зображенням SADP.

На основі отриманих результатів можна зробити певні висновки, щодо механізмів проходження процесів карбонізації та графітизації досліджуваних матеріалів.

Згідно [8] процес карбонізації деревини при температурах нижчих від 800°С відбувається наступним чином. Спочатку проходить термічне руйнування целюлози і при досягненні температури значення 300°С утворюються карбонільні групи, що є ранньою стадією карбонізації. Наступним етапом є зникнення карбонільних груп за рахунок утворення подвійних зв'язків та ароматичних кілець. В подальшому, при підвищенні температури до 600°С, відбувається дегідратація та, як свідчать рентгеноструктурні дані, збільшення вмісту вуглецю одночасно із поступовим зменшенням ароматичних кілець.

За допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії авторами [8] виявлено, що з підвищенням температури в межах від 800-1000°С до 1800°С вміст "ароматичного" вуглецю зростає. Це підтверджується зокрема результатами рентгеноструктурного аналізу наприклад в роботах [8, 9] та інших, а саме наявністю рефлексу значної інтенсивності при температурах вище 1800°С. Отримані дані передбачали, що зменшення ароматичних кілець розпочиналося при температурах вище 800°С та була сформована структура системи π-електронів, хоча це не призводить до покращення графітизації коксу. При температурах вище 1800°С ущільнені ароматичні кільця у коксі змінювалися утворюючи структуру графіту. Описаний механізм піролізу та карбонізації деревини (целюлози) підтверджується дослідженнями представленими у [10, 11].



а) *б)*

Рис. 4. ТЕМ мікрофотографії та відповідні дифракційні зображення (SADP).

Відносно ж процесу графітизації такої однозначності на сьогодні немає. Автори ряду робіт вважають, що у матеріалах, які піддаються графітизації, на початковій стадії піролізу виникають відносно великі області впорядкованості, які можуть мати мозаїчну структуру [12].

Фактично більшість наявних моделей процесу графітизації передбачають видалення специфічних дефектів у просторі між недосконалими елементарними шарами та перетворення їх внутрішньої структури. Таким механізмом цілком можна пояснити шарувату структуру кристалів графіту, що представлена на рис. 4.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Polido-Novicio L., Hata T., Kurimoto Y. et al. Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process. Journal of Wood Science 47, 48-57 (2001).
2. Khemazi L., Chetouani A., Taouk B., Capart R. Production and characterization of activated carbon from wood

components in powder: Cellulose, lignin, xylan. Powder Technology 157, 48-56 (2005).
3. Nishimiya K., Hata T., Ishihara Sh. Mechanism and clarification of electrical conduction through wood charcoal. Wood Research 82, 34-36 (1995).
4. Hata T., Imamura Y., Kobayashi E., Yamane K., Kikushi K. Onion-like graphitic particles observed in wood charcoal. Journal of Wood Science 46, 89-92 (2000).
5. Ishimaru K., Vystavel T., Bronsveld P., Hata T., Imamura Y., De Hosson J. Diamond and pore structure observed in wood charcoal. Journal of Wood Science 47, 414-416 (2001).
6. Hata T., Vystavel T., Bronsveld P., De Hosson J., Kikushi H. et al. Catalytic carbonization of wood charcoal: graphite or diamond. Carbon 42, 961-964 (2004).
7. Вишняков Л.Р., Переселенцева Л.М., Гутніченко О.А. Електронномікроскопічні дослідження мікроструктур них сосбливостей карбонізованої та графітизованої деревини. //Вісник ЖДТУ, Технічні науки. – 2010. – №1. – С. 10-16.
8. Nishimiya K., Hata T., Imamura Y. Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Wood Science 44, 56-61 (1998).
9. Saito Y., Arima T. Growth of cone-shaped carbon material inside the cell lumen by heat treatment of wood charcoal. Journal of Wood Science 48, 451-454 (2002).
10. Tang M.M., Bacon R. Carbonization of cellulose fibers – I Low Temperature pyrolysis. Carbon 2, 211-220 (1964).
11. Tang M.M., Bacon R. Carbonization of cellulose fibers – II Physical properties study. Carbon 2, 221-225 (1964).
12. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.

УДК 551.525.2

Капочкін Б. Б. (Україна, Одеса), Доля В. Д. (Україна, Вінниця)

ВПЛИВ ГЕОФІЗИЧНИХ ПОЛІВ НА АТМОСФЕРНІ ПРОЦЕСИ

Характеристика загальної проблематики. На протязі останніх двадцяти років на планеті відбуваються суттєві зміни, які проявляються як в кліматичних так і в геофізичних (зміна швидкості та напрямку руху магнітного полюсу, напруженості магнітного поля, зміна швидкості обертання Землі навколо своєї осі, мінливість сейсмічності планети, тощо) показниках одночасно. На даний момент ведеться пошук механізмів взаємодії геофізичних та кліматичних змін [9]. Глобальна атмосферна циркуляція – один з основних механізмів перерозподілу тепла по планеті. В результаті дослідження зв'язку атмосферних процесів з геофізичними процесами можна очікувати поліпшення якості прогнозу погодних умов та клімату.

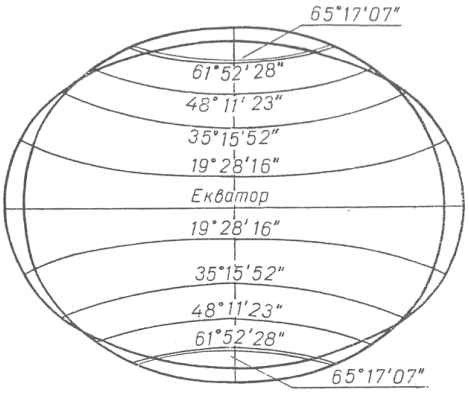


Рис. 1. Критичні паралелі еліпсоїду, що обертається [7]

Основні дослідження та публікації. Ще в першій половині двадцятого століття Лічковим Б.Л. [2] були виявлені співпадіння широтного розподілу структур земної кори та широтного розподілу кліматичних поясів Землі.

Він показав, що широтні кліматичні зони Землі повністю співпадають з широтною мінливістю гравітаційного поля планети [3]. Стовас М. В. математично показав, що тангенціальні напруження всередині еліпсоїда, під час його нерівномірного обертання, проявляються в гравітаційному полі широтною нерівномірністю. Ним було введене поняття «критичних паралелей», рис. 1 [7]. Тобто в умовах змін форми Землі в чітко визначених широтних зонах форма буде змінюватись, а в інших буде залишатися незмінною. Питання механізму впливу аномалій гравітаційного поля на поле атмосферного тиску досліджено Руткевичем П.Б [6].

Ним було доказано, що короткочасна зміна гравітаційного поля на величину 10^{-7} формує в атмосфері вертикальні рухи швидкістю 2 см/с., а це відповідає середнім швидкостям вертикальних рухів повітря в баричних атмосферних утвореннях [5].

В березні 2002 року був розпочатий міжнародний проект Gravity Recovery and Climate Experiment (GRACE) [14]. За його даними було виявлене циклічне підняття поверхні геоїду в центрі Північної Америки, де на той час спостерігались аномальні посухи, навіть часткове пересихання р. Амазонка. Також була виявлена тенденція прогинання геоїду (зменшення значень гравітаційної постійної регіону) у західній Антарктиді, де відбуваються найпомітніші в порівнянні з іншими регіонами, кліматичні зміни. За останні 30 років в цьому районі зафіксовано підвищення середньої температури повітря на 2,7 °С.

Європейське космічне агентство на весні 2009 року запустило супутник GOCE (Gravity field and steady-state Ocean Circulation Explorer з метою отримання найдетальніших карт сили тяжіння Землі спрямованих на дослідження глобальної циркуляції океану та змін клімату [11]. Отриманий за допомогою системи GOCE матеріал показує, що широтна зональність гравітаційного поля на планеті формує головні океанічні течії [12], які як і загальна атмосферна циркуляція є одним з основних механізмів перерозподілу тепла на Землі.