

## ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ

© 2009 Шмалько В.М., к.т.н., Зеленский О.И.,  
Толмачев Н.В., Шульга И.В., к.т.н. (УХИИ)

*Представлены результаты определения содержания углеродных наноструктур (УНС) в различных целевых и побочных продуктах коксования (кокс, пироуглерод, смола, пек, пековый кокс, пыль УББК и УСТК). Сделан вывод о том, что УНС образуются в коксовой печи (возможно, в подсвдовом пространстве).*

*The results of carbon nanostructure (CNS) detections in the various coking plant products (coke, coal tar and pitch, dusts from dust-free coke pushing and dry coke quenching) are given. It was stated that CNS were formed in the coke oven (probably in the upper part of coke oven chamber).*

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, твердые продукты коксования, диспергирование, суспензии.

Уникальная способность углерода принимать, наряду с основными ( $sp^3$ -алмаз,  $sp^2$ -графит и  $sp$ -карбин), также «смешанные» электронные конфигурации (типы гибридизации) приводит к возможности существования, практически, бесконечного числа его конденсированных форм. Хорошо известны такие «гибридные» материалы (включающие  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -атомы) как углеродные волокна, коксы, сажи и другие. Структура этих материалов далека от совершенства, а соотношение атомов  $sp^3/sp^2/sp$  варьируется в широком диапазоне. Открытие новых аллотропных модификаций углерода – фуллеренов и нанотрубок – привело к необходимости исследований, направленных как на увеличение эффективности методов их синтеза, так и на расширение ассортимента материалов-прекурсоров, используемых в качестве сырья для производства углеродных наноструктур (УНС) – в т.ч. за счет использования в этих целях угля и продуктов его термической переработки.

За рубежом интенсивно ведутся работы по получению нанотрубок из угля в дуговом разряде [1] и методом CVD (осаждение из газовой фазы) [2], нанотрубок и фуллеренов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) из бурого угля [3], двухстенных [4] и одностенных нанотрубок [5]. Установлено, что свойства органической части угля и его минеральной части играют важную роль при формировании нанотрубок [6].

В работе [7] исследуется возможность получения одностенных углеродных нанотрубок (single wall nanotubes – SWNT) путем лазерной абляции с использованием графита, пека и кокса в качестве исходного сырья. Было установлено, что из пека и кокса можно получать одностенные нанотрубки, правда, в количествах меньших, чем из графита. В работе [8] сообщается об обнаружении УНС в пробах доменного кокса, отобранного из зоны фурм доменной печи.

В то же время совсем не уделяется внимание возможности получения УНС при коксовании угля. Если сопоставить температурные границы синтеза и существования фуллеренов и распределение температур в камере коксовой печи, то можно предположить, что в коксовой камере может осуществляться синтез УНС. Как известно, температура коксового пирога перед выдчей составляет 1273-1373 К, а температура в подсвдовом пространстве коксовой камеры и температура прямого коксового газа, выходящего из камеры коксования 923-1123 К [9]. В то же время в [10] указывается, что собирающая фуллерены поверхность должна иметь  $T < 800$  К для  $C_{60}$  и  $T < 900$  К для  $C_{70}$ . Для недопущения конденсации фуллеренов необходимы температуры поверхности  $T > 1100$  К для  $C_{60}$  и  $T > 1200$  К для  $C_{70}$ . Авторы [10] считают, что температура в реакторе для синтеза  $C_{60}$  должна быть в пределах 1600-

1700 К для предотвращения распада  $C_{60}$ . Несмотря на то, что наивысшая температура в коксовой печи ниже 1600-1700 К, уровень температур в коксовой камере по нашему мнению достаточен для существования в ней

углеродных кластеров и синтеза УНС. Доказательством тому может служить образование в коксовых камерах углеродных депозитов (пироуглерода) – т. наз. «заграфичивание» кладки печи.



Мы провели оптические исследования образцов пироуглерода из коксовой камеры и образцов катодного депозита,\* образующегося при дуговом методе получения фуллереновой сажи. Как оказалось, оптическая структура этих углеродных образований достаточно сходна (рис.1).

Используя стандартную методику выделения нанотрубок из катодного депозита [11] для пироуглерода из коксовой камеры, мы получили результаты, представленные в табл. 1. В качестве дисперсионной среды использована дистиллированная вода.

Таблица 1

**Содержание УНС в различных углеродных отложениях**

Наименование образца	Содержание УНС, % от массы образца**
Катодный депозит	1,7
Пироуглерод коксовый	1,8
Пироуглерод пекокосовый	2,0

\*\* содержание УНС определяли упариванием суспензии.

Полученные после центрифугирования суспензии при пропускании луча лазера с длиной волны 405 нм (лазерная указка) опалесцировали (эффект Тиндаля) за

счет светорассеяния на частицах УНС. Учитывая, что светорассеяние наблюдается на частицах размерами 0,1-0,2 длины волны света [12], то размер полученных частиц УНС должен быть порядка 40-80 нм.

Предположив, что УНС могут образовываться не только в подсводовом пространстве, но и в коксовой загрузке, а кроме того, уноситься с пылью и прямым коксовым газом, мы исследовали следующие материалы: кокс, пыль из установки беспылевой выдачи кокса (УБВК), пыль из установки сухого тушения кокса (УСТК), смолу, пек, пековый кокс. Методика выделения УНС была аналогичной методике выделения нанотрубок из катодного депозита [11] и пироуглерода, включая ультразвуковое диспергирование в дистиллированной воде или толуоле и центрифугирование на высокооборотной центрифуге. Результаты определений приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 1 и табл. 2 позволяет сделать следующие предположения.

УНС образуются, главным образом, в подсводовом пространстве. Об этом свидетельствует более высокое содержание УНС в подсводовом пироуглероде и пыли УБВК. Более высокое содержание УНС в пыли УСТК, чем в коксе, может свидетельствовать о том, что УНС в коксе преимущественно содержится в поверхностном слое. Часть УНС уносится с коксовым газом и попадает в смолу и пек. При получении пекового кокса образуются дополнительные количества УНС, о чем свидетельствует повышение выхода их из пекового кокса и пекококсового депозита.

\* Образцы любезно предоставлены научным физико-техническим центром МОН и НАН Украины (г. Харьков)



Таблица 2

Содержание УНС в различных продуктах коксования

Наименование образца	Содержание УНС, % от массы образца
Доменный кокс	0,1
Смола каменноугольная	1,4
Каменноугольный пек среднетемпературный	1,0
Пековый кокс	1,3
Пыль УБВК	1,2
Пыль УСТК	0,4





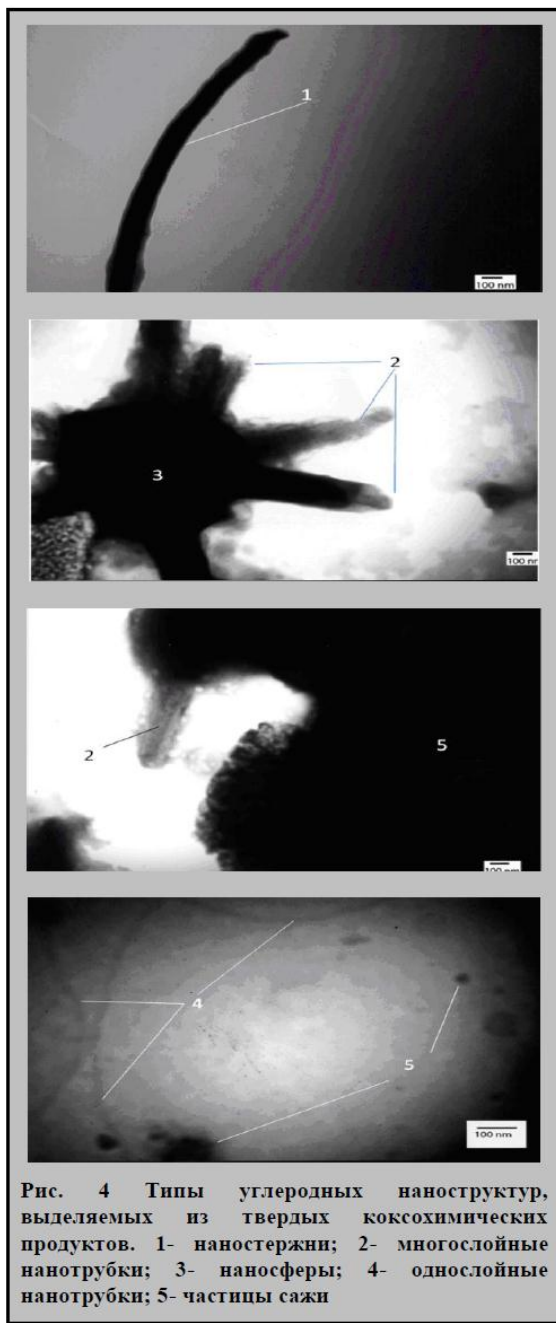


Рис. 4 Типы углеродных наноструктур, выделяемых из твердых коксохимических продуктов. 1- наностержни; 2- многослойные нанотрубки; 3- наносферы; 4- однослойные нанотрубки; 5- частицы сажи

Пыль УБВК была выбрана для исследований, т.к. при оптических наблюдениях было обнаружено, что она, в отличие от пыли УСТК, содержит фрагменты, сходные по структуре с пироуглеродом (рис. 2) и, как нам представляется, может содержать кластерные структуры.

При увеличении 500× в пыли УБВК просматриваются фрагменты типа лент, стержней и иных структурированных вытянутых образований (рис. 3). Эти фрагменты могут иметь длину до 10 мкм при поперечном размере не более 0,2 мкм. Наличие пироуглеродных элементов в пыли УБВК, как нам представилось, может свидетельствовать о наличии в этой пыли и УНС. Это предположение подтвердилось (табл. 2).

Для идентификации УНС использовали электронную просвечивающую микроскопию\*. На рис. 4 приведены микрофотографии УНС. Как видно из снимков, выделенные УНС являются смесью наночастиц различных типов – наносфер, наностержней, многослойных и однослойных нанотрубок. Кроме того, зафиксированы частицы сажи.

**Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие основные выводы:**

1. Впервые в продуктах коксования угольных шихт обнаружены УНС.

2. УНС предположительно образуются в подсвдовом пространстве коксовой печи. Об этом свидетельствует более высокое содержание УНС в подсвдовом пироуглероде и пыли УБВК. Более высокое содержание УНС в пыли УСТК может свидетельствовать о том, что УНС в коксе преимущественно содержатся в поверхностном слое. Часть УНС уносится с коксовым газом и попадает в смолу и пек. Нагрев пека при его коксовании приводит увеличению содержания УНС.

3. Полученные результаты дают предпосылки для оптимизации процесса коксования с целью увеличения выхода УНС, а также для разработки промышленной технологии выделения УНС из продуктов коксования (стоимость одного грамма одностенных нанотрубок достигает 200 долларов США, а многослойных – до 35 долларов США).

**Библиографический список**

1. Qiu J., Li Y., Wang Y., Li W. Production of carbon nanotubes from coal // *Fuel processing technology*. – 2004. – Vol. 85. – № 15. – P. 1663-1670/
2. Kiyama Yuuma, Kidena Ko, Miura Masahiro. Direct Synthesis of Carbon Nanotube from Coal // *Nippon Enerugi Gakkai Sekitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu*. – 2005. – Vol. 42. – P. 105-106.
3. Pang L.S.K., Wilson M.A. Nanotubes from coal, *Energy Fuels*, 1993, 7 (3), pp 436-437
4. Qiu J., Lia Y., Wang Y., Wu F., Cheng H., Zheng G., Uchiyama Y. Large-scale synthesis of high-quality Double-walled carbon nanotubes from Coal-based

\* Электронно-микроскопические исследования выполнены О.М.Вовк (Институт монокристаллов НАН Украины)

- carbon rods in vacuum by arc discharge // *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* – 2004. – № 49(2). – P. 874-875.
5. **Williams K.** Single-wall carbon nanotubes from coal // *Chemical Physics Letters.* – Vol. 310. – Iss. 1-2. – P. 31-37.
6. **Yu J., Lucas J., Strezov V., Wall T.** Coal and carbon nanotube production // *Fuel.* – 2003. – Vol. 82. – Iss. 15-17. – P. 2025-2032.
7. **Maser W.K., Benito A.M., Muñoz E., Marta de Val G., Martínez M.T., Larrea A. and de la Fuente G.F.** Production of carbon nanotubes by CO<sub>2</sub>-laser evaporation of various carbonaceous feedstock materials // *Nanotechnology.* – 2001. – № 12. – P. 147-151.
8. **Gornostayev S.S., Härkki J.J.** Carbon Tubular Morphologies in Blast Furnace Coke // *Research Letters in Materials Science.* Vol. 2008 (2008), Article ID 751630, 4 pages, doi:10.1155/2008/751630/
9. **Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий.** – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.
10. **Сысун В.И.** Фуллерены. Синтез, методы получения. Петрозаводск, 2002. <http://plasma.karelia.ru/>
11. **Золотухин И.В.** Углеродные нанотрубки // *Соросовский образовательный журнал.* – 1999. – № 3. – С. 11-115.
12. **Воюцкий С.С.** Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 495 с.

Рукопись поступила в редакцию 22.02.2009