

УДК 662.749

НАНО- И МИКРОВОЛОКНА, ВЫДЕЛЯЕМЫЕ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКОВОГО КОКСА

В.М. Шмалько

Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт
ул. Веснина, 7, Харьков, 61023, Украина, v.shmalko@gmail.com

С целью определения механизма зарождения и роста наноструктур при коксовании каменноугольного пека выполнены экспериментальные исследования по извлечению наночастиц из образцов промышленного пекового кокса. Наночастицы исследованы методами электронной и оптической микроскопии (в водной среде и в сухом виде). Установлено, что при хранении суспензий происходит образование спиральных, зигзагообразных микроволокон. Обнаружены микроленгты (предположительно имеющие внутренний канал) и сростки («ежи»). Структуры, образующиеся при самоорганизации наночастиц, могут достигать 10 мкм в длину. Предполагается, что рост плоских микроволокон происходит при коксовании каменноугольного пека, а волокна приводят к возникновению анизотропии пекового кокса.

ВВЕДЕНИЕ

Поиски дешевого сырья для получения наночастиц заставляют исследователей обращать внимание на уголь как перспективный источник наночастиц. Впервые получение из углей фуллеренов [1], а затем и нанотрубок [2] было осуществлено электродуговым методом. Затем фуллерены и углеродные нанотрубки были получены из углей различной степени метаморфизма (от бурого до полуантрацита) и кокса [2]. В большинстве случаев уголь или другие заменители графита спекали со связующим и катализатором и прокаливали для получения анодного материала. В некоторых экспериментах дуговой синтез фуллеренов и нанотрубок проводили с графитовыми электродами, в которых высверливали цилиндрические отверстия, в которые затем помещали измельченные графит, уголь и мезофазные материалы с катализатором [3]. При получении наночастиц электродуговым методом угли предварительно подвергают термической обработке – их спекают со связующим (иногда с катализатором) и прокаливают при 900–1200 °С [1–3].

Углеродные наночастицы различной морфологии обнаружены в донецких углях и практически во всех твердых продуктах, получаемых при их коксовании. Эксперимен-

тально показано, что наночастицы присутствуют в коксе, пыли, улавливаемой при выгрузке кокса установками беспылевой выдачи кокса, коксовой пыли из установок сухого тушения кокса, пековом коксе и пироуглеродных отложениях в камерах коксовых и пекококсовых печей [4, 5]. Однако нитевидные наноструктуры были выделены только из пыли УБВК, пироуглеродных отложений и пекового кокса (структуры в форме спиральных жгутов были извлечены только из пекового кокса).

Наиболее вероятной причиной появления наночастиц в коксовой камере является синтез из газовой фазы на поверхности кокса и огнеупорной кладки коксовой камеры. Доказательством такого предположения служит наличие наибольшего количества наночастиц в пироуглеродных отложениях на поверхности огнеупорной кладки коксовой камеры (таблица). Кроме того, содержание наночастиц в коксе почти в четыре раза меньше, чем в коксовой пыли, улавливаемой в установке сухого тушения кокса, то есть наночастицы, содержащиеся в поверхностном слое кокса, при его истирании переходят в пыль. В поверхностном слое наночастицы могут находиться в том случае, если их образование происходит из газовой фазы.

В пекококсовой камере, кроме синтеза из газовой фазы, как нам представляется, существует вероятность образования наночастиц и в жидкопластическом состоянии при коксовании каменноугольного пека. Такое предположение можно сделать, анализируя содержание наночастиц в коксах по отношению к пироуглероду. Эта величина для наночастиц из коксовой камеры равна 5.6 %, а из пекококсовой камеры – 65.1 %.

Таблица. Содержание наночастиц в различных продуктах коксования

Продукты коксования	Выход, %
доменный кокс	0.3
пироуглерод из камеры коксования углей	5.7
пековый кокс	4.1
пироуглерод из пекококсовой печи	6.3
каменноугольная смола	4.4
каменноугольный пек	3.2

Такое высокое содержание наночастиц в каменноугольном пековом коксе по сравнению с пироуглеродными отложениями возможно, по нашему мнению, если наночастицы образуются не только на поверхности, но и в объеме пекового кокса.

Представляет интерес механизм зарождения и роста наноструктур в каменноугольном пековом коксе, а также роль наночастиц в формировании областей упорядоченного углерода, образующего анизотропную составляющую.

Принято считать, что возникновение анизотропии в каменноугольном пековом коксе обусловлено образованием мезофазы при карбонизации каменноугольного пека. При нагревании каменноугольного пека выше 350–360 °С плоские ароматические макрорадикалы конденсируются. В результате линейные размеры плоскостей увеличиваются. При достижении макромолекулами определенных размеров они начинают образовывать пакеты, подобные кристаллитам сажи и пироуглерода. Происходит двумерное упорядочение атомов углерода в жидкой фазе и переход вещества в жидкокристаллическое состояние – мезофазу [6].

Коалесценция мезофазы за счет межмолекулярных сил приводит к расширению конденсированной системы и к образованию ориентированных областей. Выше 500 °С реакционная масса затвердевает, образуется полукокс, а при дальнейшем повышении температуры – кокс. Мезофаза составляет не всю массу расплава, ей сопутствует неупорядоченная часть в аморфной фазе. Поэтому образующийся пековый кокс имеет два типа структуры – изотропную и анизотропную.

Принято считать, что к появлению струйчатой (волоконистой) анизотропии приводят сдвиговые деформации мезофазы, сохраняющиеся, если материал охлаждается быстрее, чем происходят релаксационные процессы. Размеры ориентированных областей составляют от 3 (для весьма мелковолоконистой) до 600 мкм и более (для крупноигольчатой с толщиной волокон более 3 мкм) [7].

Были получены водные суспензии наночастиц из каменноугольного пекового кокса с целью определения видов микрочастиц, образующихся в результате самопроизвольной агрегации наночастиц.

Результаты наблюдений, как нам представляется, могут дать информацию о принципах организации нитевидных микрокристаллов, которые, возможно, применимы для описания роста упорядоченного углерода в жидкопластическом состоянии при коксовании каменноугольного пека. Кроме того, изучение процесса самоорганизации наночастиц открывает возможности для промышленного производства упорядоченных 2D и 3D структур, которые могут обладать новыми свойствами, отличающимися от свойств изолированных наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были проведены эксперименты по наблюдению за самоорганизацией частиц в водных суспензиях наночастиц, выделенных из промышленного каменноугольного пекового кокса с содержанием углерода 97.8 %, серы 0.5 % и зольностью 0.6 %.

Извлечение наночастиц из образцов пекового кокса проводили следующим образом. Пробы анализируемых образцов с

размером зерен < 0.2 мм обрабатывали ультразвуком с частотой 22 кГц в течение 30 мин в дистиллированной воде. На высокоскоростной центрифуге отделяли крупные частицы и аморфный углерод. Центрифугаты дополнительно фильтровали через плотный бумажный фильтр и получали суспензии наночастиц. Выход наночастиц, определенный после упаривания суспензий гравиметрическим методом, составлял 4.0 % от массы образца каменноугольного пекового кокса.

Суспензии исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе «ПЭМ 125К». Суспензию пипеткой наносили на графитовую микроскопическую сетку диаметром 6 мм и высушивали. Далее сетку помещали в прибор и проводили электронно-микроскопические исследования. Все изображения получены в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. На этом же микроскопе снимали дифрактограммы проб для проверки их кристаллического строения.

При хранении суспензий наблюдается агрегирование наночастиц до видимых невооруженным глазом сгустков серого цвета. Эти сгустки исследовали методом оптической микроскопии при боковом освещении образца лучом красного лазера ($\lambda = 630$ нм) и белого света (светодиод).

Оптический микроскопический анализ суспензий и их высушенных остатков проводили на приборе «OLYMPUS BX51M». В качестве источника света для ультрамикроскопа использовали красный лазер с длиной волны 645 нм. Кроме того, хранившиеся суспензии и их высушенные остатки исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Jeol JSM 840» с энергодисперсионной рентгеновской приставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки наночастиц, полученных из каменноугольного пекового кокса, снятые в день получения наночастиц при полном отсутствии осадка на дне сосуда, в котором суспензия хранилась.

Кроме частиц с винтовой конформацией, в суспензии присутствовали сrostки наностержней, в том числе и выходящих по размерам за пределы нанодиапазона.

После месяца хранения, в суспензиях за счет агрегации частиц на дне сосуда образуется гелеобразный серый осадок. В пробах, отобранных со дна сосуда, обнаруживали все те же обычные и винтовые нанотрубки, а также агрегаты в виде спиралей и зигзагообразных микрочастиц (рис. 2). В поле зрения ультрамикроскопа, кроме микрочастиц, было зарегистрировано светорассеяние от наночастиц.

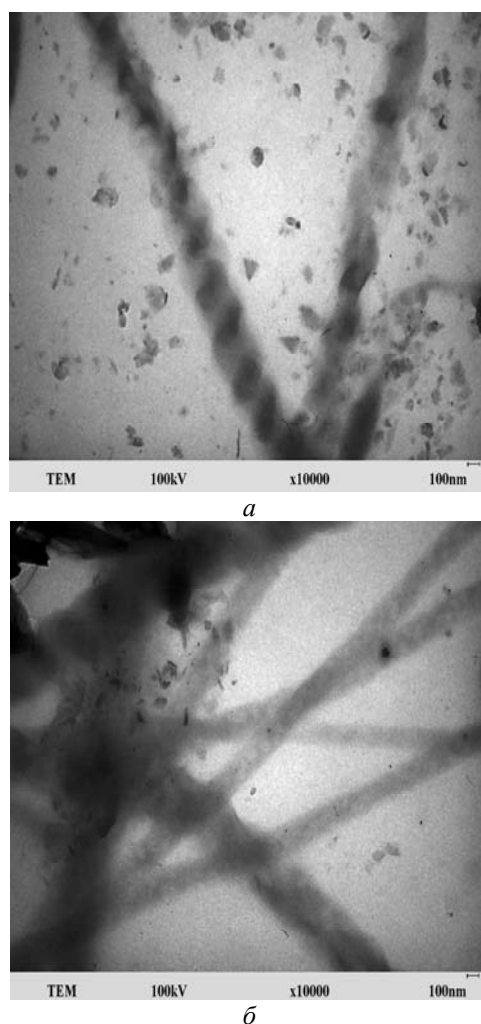


Рис. 1. Наночастицы, выделенные из пекового кокса: *а*- спиралевидные; *б* — нанонити (метод просвечивающей электронной микроскопии)

Спиральные структуры имели следующие размеры: диаметр нити ~ 3 мкм, диаметр

спирали 12–20 мкм, шаг спирали ~ 12–15 мкм, количество витков от 2 до 8.

Зигзагообразные частицы имели толщину ~ 3 мкм, шаг зигзага ~ 8 мкм.

Все частицы в жидкости находились в движении, направление которого периодически изменялось. В жидкости наблюдались ассоциаты спиральных структур – отдельные спирали имели тенденцию группироваться в пачки.

На рис. 3 представлены снимки, полученные при электронно-микроскопическом исследовании сухих остатков после упаривания суспензий наночастиц, выделенных из каменноугольного пекового кокса.

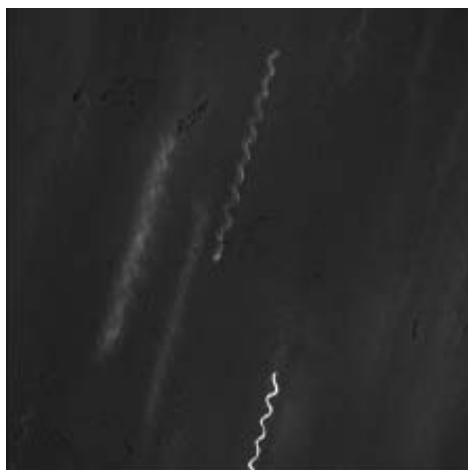
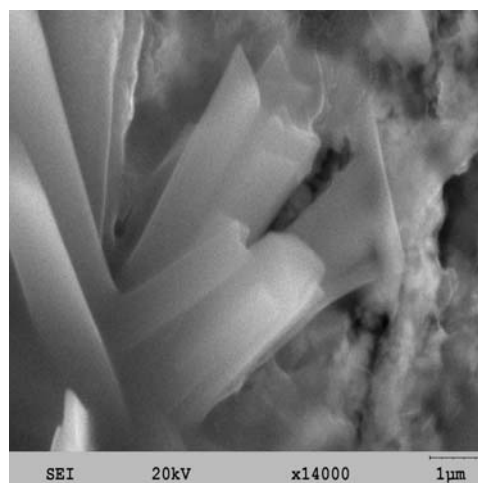


Рис. 2. Микроспирали и зигзагообразные частицы в суспензии из пекового кокса. Оптическая микроскопия x150

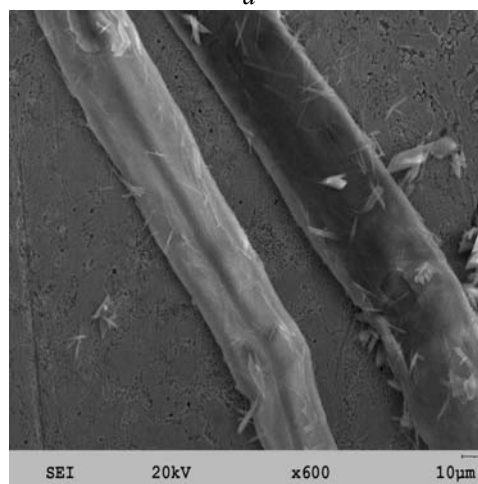
На снимках СЭМ наблюдаются два типа микроструктур – иглообразные сростки («ежи») (рис. 3 а) и ленты (рис. 3 б). Игообразные структуры имеют одно основание с отростками различной длины (от 5 до 25 мкм); имеются также отдельные отростки длиной до 50 мкм. Диаметр отростков составляет 1.25–6 мкм. Аспектное отношение (длина к диаметру) составляет от 4 до 20.

Сростки нанотрубок расположены хаотически; у некоторых из них нарушена целостность – концы трубок срезаны под углом 45°. Иглы в сростках расположены под острым углом по отношению одна к другой. Судя по полученным нами на электронном микроскопе снимкам, сростки имеют слоистую структуру, и, скорее всего, являются многослойными трубками.

В сухом остатке не наблюдаются спиралевидные микрочастицы правильной формы. Микроскопически зафиксированы изогнутые под различными углами структуры, основой которых были плоские лентообразные волокна, имеющие внутренний канал (рис. 3 б). Длина микролент варьирует от нескольких микрон до 10–15 мкм. Ширина ленты 30–37 мкм, толщина – 5–6 мкм, диаметр канала (в предположении, что он цилиндрический) – 5 мкм. На поверхности ленты присутствуют различные растущие структуры – ленточные и игольчатые, размер которых не превышает нескольких микрон. Имеются также дефекты, доказывающие слоистое строение микролент (рис. 3 б).



а



б

Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия: а – сростки; б – микроленты

Оптическая микроскопия с боковой подсветкой позволяет рассмотреть рельеф

микролент (рис. 4). В некоторых участках лент просматриваются многочисленные растущие структуры.

Энергодисперсионные спектры (рис. 5) упаренных суспензий свидетельствуют о том, что сухие остатки представляют собой углерод с небольшими примесями фосфора, серы и хлора, которые, могут быть в исходных углях и, соответственно, в исходном пеке [8].

Углеродные наноструктуры играют существенную роль в возникновении анизотропной структуры углерода, полученного из каменноугольного сырья [9]. Общепринятая точка зрения – ее формирование происходит через жидкокристаллическое состояние (мезофазу) [6, 9].

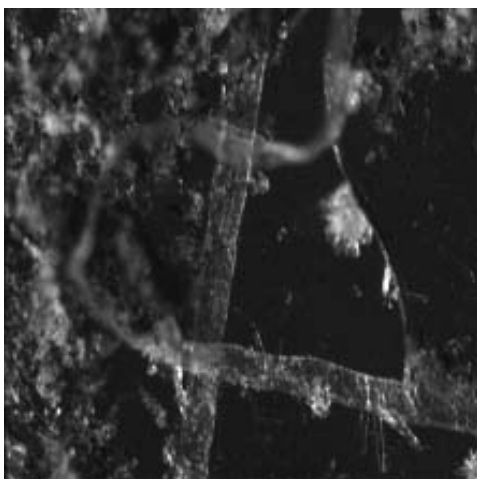


Рис. 4. Углеродные микроленты. Оптическая микроскопия (увеличение $\times 150$, боковая подсветка светодиодным источником света)

Полученные результаты показывают, что самоорганизация наночастиц в суспензии позволяет получать микроструктуры кристаллического углерода с высоким аспектным отношением без прохождения жидкокристаллического состояния. Такие структуры также могут обуславливать анизотропию пекового кокса. Механизм роста кристаллического углерода путем самоорганизации углеродных наночастиц, возможно, реализуется и в жидком пеке при его коксовании, однако для внесения ясности в этот вопрос требуется проведение дополнительных исследований.

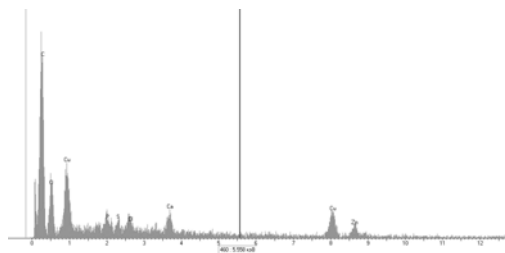


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр сухого остатка, полученного при упаривании суспензий пекового кокса

ВЫВОДЫ

В водной суспензии наночастиц каменноугольного пекового кокса образуются сростки углеродных волокон и микролент. Зарождение и рост упорядоченного углерода при коксовании каменноугольного пека может происходить путем самоорганизации углеродных наночастиц без участия мезофазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pang L.S.K., Vassalo A.V., Wilson M.A. Fullerenes from coal // *Nature*. – 1991. – V. 352. – P. 480.
2. Pang L.S.K., Wilson M.A. Nanotubes from coal // *Energy Fuels*. – 1993. – N 7. – P. 436–437.
3. Wilson M.A., Patney H.K., Kalman J. New developments in the formation of nanotubes from coal // *Fuel*. – 2002. – V. 81, N 1. – P. 5–14.
4. Шмалько В.М., Зеленский О.И., Толмачев Н.В., Шульга И.В. Образование углеродных наноструктур при коксовании углей // *Углеким. журнал*. – 2009. – № 3–4. – С. 37–41.
5. Shmalko V.M., Zelensky O.I. Determination of carbon nanoparticles in coals and carbonization products // *Karbo*. – 2010. – N 3. – P. 130–134.
6. Каменев В.П., Иванов С.А. Технология получения композиционных материалов для хранения и транспортировки РАО и ОЯТ, повышения безопасности обращения с ними // *Новые промышленные технологии*. – 2009. – № 3. – С. 20–23.
7. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. ГОСТ 26132-84. – [Действующий от 1985-07-01]. – Москва: Государственный комитет СССР

- по стандартам, 1984. – 48 с. (Межгосударственный стандарт).
8. Топливо твердое минеральное. Методы определения химического состава золы. ГОСТ 10538-87. – [Действующий от 1988-01-01]. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1987. – 34 с. (Межгосударственный стандарт).
9. Hurt R., Calo J., Hu Y. Nanostructures in coal-derived carbons. Division of Engineering Brown University Providence, RI 02912.– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pdfbook4u.com/CARBONS.html>.

Поступила 17.05.2011, принята 18.01.2012

Нано- та мікріволокна, вилучені з кам'яновугільного пекового коксу

В.М. Шмалько

*Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут
вул. Весніна, 7, Харків, 61023, Україна, v.shmalko@gmail.com*

З метою визначення механізму зародження і зростання наноструктур при коксуванні пеку виконано експериментальні дослідження з вилучення наночастинок із зразків промислового пекового коксу. Наночастинки досліджено методами електронної та оптичної мікроскопії (у водному середовищі та в сухому вигляді). Встановлено, що при зберіганні суспензій відбувається утворення (спіральних та зигзагоподібних) микроволокон. Виявлено мікрострічки (які, імовірно, мають внутрішній канал) та зростки («їжаки»). Структури, які утворюються при самоорганізації наночастинок, можуть досягати 10 мм у довжину. Припускається, що зростання плоских микроволокон відбувається при коксуванні пеку, а волокна призводять до виникнення анізотропії пекового коксу.

Nano- and microfibres from coal tar pitch coke

V.M. Shmalko

*Ukrainian State Research Institute of Carbochemistry
7 Vesnina Str., Kharkiv, 61023, Ukraine, v.shmalko@gmail.com*

In order to determine the mechanism of nucleation and growth of nanostructures under coking pitch, experimental studies have been carried out on extraction of nanoparticles from the samples of industrial pitch coke. The nanoparticles have been examined using electron (TEM, SEM) and optical microscopy (in water and in dry form). It has been found that when suspensions are stored, spiral and zigzag microfibres are formed. The microbends (probably having internal channels) and intergrowths ("hedgehogs") are found. The structures formed due to self-organization of nanoparticles may reach up to 10 mm in length. The growth of flat microfibres is happened under coking pitch whereas fibres lead to arise of pitch coke anisotropy.