

УДК 662.741.3

В.М. Шмалько<sup>1</sup>, О.И. Зеленский<sup>1</sup>, А.М. Брагинский<sup>2</sup>

## ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ КОКСОВОЙ КАМЕРЫ

<sup>1</sup> ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)»

ул. Веснина, 7, Харьков, 61023, Украина, E-mail: v.shmalko@gmail.com

<sup>2</sup> Clarenberg 28, Dortmund, 44263, Germany, E-mail: alexbragin@gmx.de

Определены фрактальные характеристики углеродных отложений из камеры действующей коксовой печи. Поверхность сколов углеродных отложений исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии. Проведен анализ и измерения линейных размеров изображений фрактальных кластеров. Приведены данные по истинной плотности отложений и их удельному электросопротивлению. Сферические кластеры фрактальных образований являются слоистыми телами. Фрактальная размерность углеродного депозита, образующегося в камерах коксовых печей, равна 2.92.

**Ключевые слова:** фракталы, углеродные отложения, кластеры, слоистые структуры, сканирующая электронная микроскопия

### ВВЕДЕНИЕ

Фрактальные твердотельные тела формируются в условиях диссипации энергии в открытых самоорганизующихся системах. Движущей силой самоорганизации в диссипативных системах является стремление вещества к снижению энтропии [1]. Характерные признаки фрактальных структур – самоподобие, масштабная инвариантность, структурная иерархия, пористость нанометрового масштаба и фрактальная размерность [2]. Фрактальные структуры образуются из атомов, молекул, а также наноразмерных частиц и кластеров. Кластеры вещества формируют объемные образования с характерными признаками фрактальности. Считается, что практически все структуры материалов фрактальны [3].

Типичными примерами фрактальных структур являются отложения углерода (катодный депозит) при распылении графита в плазме электрической дуги при получении фуллеренов [2, 4, 5]. Кроме того, фрактальными структурами являются углеродные пленки, осажденные в термоядерных установках [6]. В начальной стадии формирования углеродного депозита образуются углеродные кластеры размерами 6–8 нм, из которых формируются сферические агрегаты размерами 0.3–0.6 мкм. Углеродный депозит имеет микротвердость,

намного большую, чем у графита, плотность 1.32 г/см<sup>3</sup>, в то время как плотность графита 2.3 г/см<sup>3</sup>. Малая плотность углеродного депозита свидетельствует о его пористости.

При фрактальном анализе предполагается, что изучаемому фрактальному объекту, независимо от масштаба его представления, присуще свойство самоподобия, которое заключается в том, что в любом масштабе его структуре присущи одни и те же геометрические особенности. Для реального природного фрактала, которым, безусловно, является структура углеродных отложений, длины  $l$ , такой, что при увеличениях несколько меньших или больших этого масштаба свойство самоподобия пропадает. Поэтому свойство самоподобия природных фракталов рассматривают [7] на масштабах

$$l_{\min} \leq l \leq l_{\max} . \quad (1)$$

В реальных естественных объектах и даже в некоторых модельных структурах самоподобие не может быть описано с помощью только величины фрактальной размерности. Для более полного описания неупорядоченных структур требуется использовать спектр фрактальных размерностей, что обуславливает необходимость использования мультифрактального формализма. Его сущность сводится к тому, что фрактальная мера может быть представлена

взаимосвязанными фрактальными подмножествами [8].

Фрактальная поверхность углеродных отложений, образующихся в неустойчивых режимах, имеет вид «цветной капусты» [9]. Авторы работы [9] вывели статистическую формулу, которая хорошо описывает рост фрактальных образований углерода во времени для различных масштабов измерений.

Ранее углеродные отложения из коксовых печей не рассматривались как фрактальные структуры. Целью данной работы является установление и оценка фрактальных характеристик этих отложений в микронном интервале размеров.

Хорошо известно, что в процессе коксования наблюдается рост углеродных отложений в различных частях коксовой камеры. Наличие этих отложений может вызвать ряд серьезных проблем в ее работе. Они могут задерживать поток газа из печи, их удаление может привести к повреждению огнеупоров и коксовытравителя. Иногда углеродные отложения выжигают при пустой печи [10], и это, очевидно, приводит к потере производительности и повреждениям кирпичной кладки, что может привести также к экологическим проблемам [10, 11].

Углеродные отложения из камер коксовых печей являются неоднородными материалами, но значительная часть их состоит из сферических образований. Размер сфер углеродных отложений зависит от температуры крекинга компонентов коксового газа и увеличивается от 500 нм при 700 °С до 2500–4000 нм около 1100 °С [12]. Внешний вид отложений напоминает цветную капусту и очень похож на углеродные депозиты, получаемые при распылении графита в плазме электрической дуги [6].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбраны образцы углеродных отложений из подсводового пространства камеры действующей коксовой печи. Отбор образцов был проведен между загрузками камеры.

Для анализа использовали внешний слой углеродного отложения параллельный кладке печи. Участки для исследования (блоки размерами 20×20 мм) вырезали при помощи алмазного резака. Углеродные отложения из камеры коксовой печи на поверхности со

стороны коксуемой загрузки имеют вид шарообразных кластеров, видимых даже невооруженным глазом.

Поверхность депозита со стороны камеры коксования исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Jeol JSM 5800LV. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Для исследования готовили сколы углеродного депозита размером 3×3 мм, на которые в вакууме напыляли слой графита, а потом слой золота. Анализ и измерения линейных размеров изображений проводили с использованием программы Altami Studio 2.1.

Для образцов углеродных отложений определяли выход летучих веществ на сухую и сухую обеззоленную массу, зольность, истинную плотность (пикнометрическим методом) и удельное электрическое сопротивление (двухзондовым методом).

В качестве образца сравнения использовали электродный графит марки ГЭ. Для графита также определяли плотность и электрическое сопротивление.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход летучих веществ на сухую массу углеродного депозита  $V^d$  составил 1.63 %, на сухую обеззоленную массу  $V^{daf}$  – 1.69 %. Зольность депозита  $A^d$  составляла 3.42 %.

Наши эксперименты показали, что плотность материала углеродных отложений на 12 % меньше плотности графита, а удельное электрическое сопротивление приблизительно в 2.6 раза больше, чем у графита. Различия в плотности и электропроводности материала отложений и графита (см. таблицу), на наш взгляд, обусловлены структурными различиями и пористостью отложений и графита.

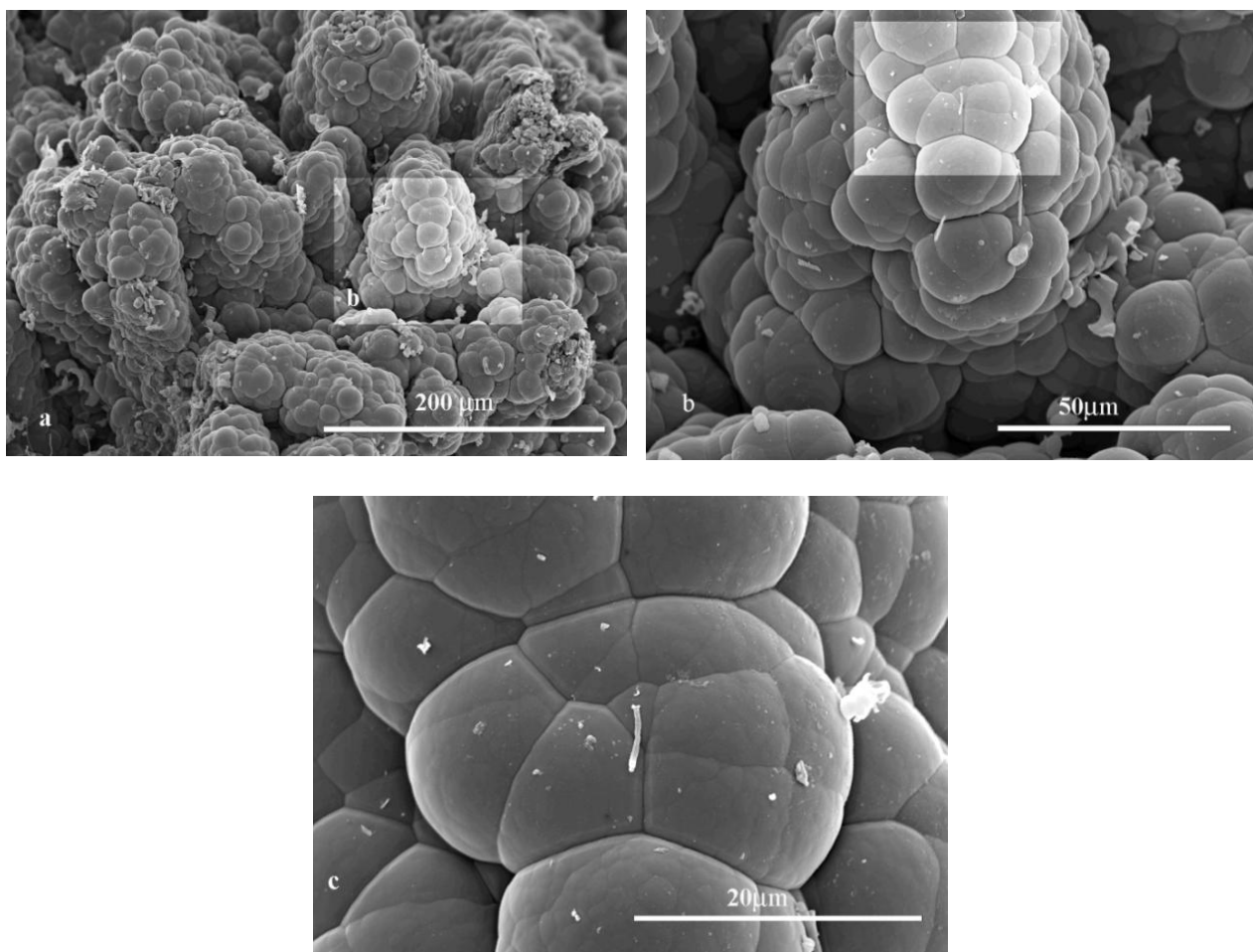
Есть все основания определить углеродный депозит из коксовой камеры как фрактальную структуру по признакам самоподобия, масштабной инвариантности, структурной иерархии. Результаты, электронно-микроскопического исследования подтверждают фрактальность исследованных образцов углеродного депозита из камеры коксовой печи (рис. 1 а–с). На рис. 1 с видно, что сферические кластеры, в свою очередь, являются фракталами и содержат поверхностные кластеры. Размеры поверхностных кластеров лежат в пределах 0.5–2.8 мкм. Точные размеры трудно определить, так как поверхностные

кластеры не являются плоскими фигурами, а представляют собой выпуклости разной

высоты на сферической поверхности.

**Таблица.** Характеристики образцов углеродного депозита и электродного графита

Наименование образца	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Электрическое сопротивление, 10 <sup>-4</sup> Ом·м
углеродный депозит	1.982	9.7
графит	2.250	3.8



**Рис. 1.** Фрактальная структура углеродных отложений из коксовой печи при различных увеличениях

Внешний вид кластеров углеродных отложений напоминает пену, однако шарообразные кластеры не являются полыми, а представляют собой многослойные образования по типу луковичного углерода. Слоистость кластеров хорошо видна в местах отрыва кластеров друг от друга (рис. 2).

Средний диаметр кластеров углеродного депозита составляет 18.5 мкм, но встречаются открытые или «разрушенные» кластеры диаметром 100–200 мкм. Один из таких кластеров углеродного депозита из камеры

коксовой печи представлен на рис. 3. В центре этого кластера видна зародышевая структура, размеры которой ненамного отличаются от среднего размера кластеров фрактала. Видна слоистая структура углеродного кластера. Толщина слоев 0.5–1.0 мкм. Часть слоев «сплавлена». Слои по фактуре напоминают капустный лист. Каждый такой «капустный лист» имеет фрактальную структуру такого же типа, как и поверхность сферических кластеров на рис. 1 с.

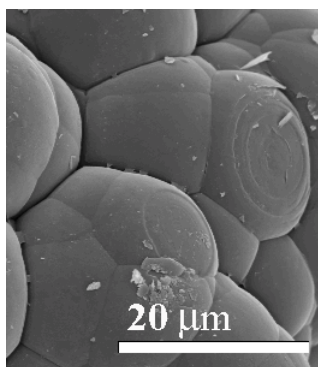


Рис. 2. Слоистая структура кластера углеродных отложений из коксовой печи

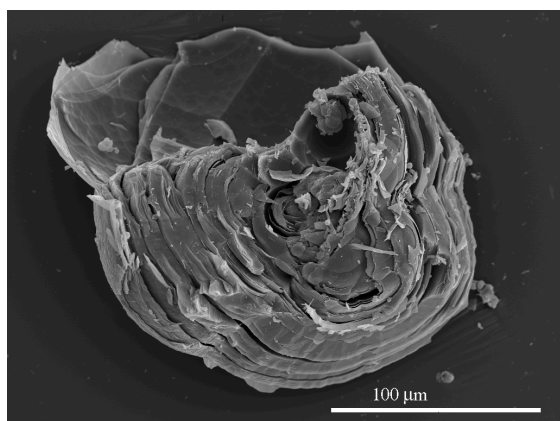


Рис. 3. Разрушенный кластер углеродных отложений из камеры коксовой печи

Толщина слоев кластеров углеродного депозита, по-видимому, не связана с периодами коксования, т.к. за период коксования угольной загрузки, судя по литературным данным, собранным авторами [12], на поверхности огнеупоров может образоваться слой углеродного депозита от 100 до 500 мкм и более.

Для расчета фрактальной размерности воспользуемся моделью фрактальных агрегатов, состоящих из кластеров радиуса  $r_0$  и имеющих плотность графита  $\rho_0$ . При радиусе фрактального агрегата  $R \gg r_0$ , число кластеров в нем определяется как [4]

$$N(r) = (R / r_0)^D, \quad 1 < D < 3, \quad (2)$$

где  $D$  – фрактальная размерность (размерность по Хаусдорфу).

Из (2) следует выражение для определения плотности вещества в сфере радиуса  $R$

$$\rho = \rho_0 (r_0 / R)^{3-D}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность углеродного депозита. При среднем значении  $r_0 = 9.25 \cdot 10^{-3}$  см  $\rho = 1.982$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_0 = 2.250$  г/см<sup>3</sup> и  $R = 50 \cdot 10^{-3}$  см получаем значения фрактальной размерности  $D = 2.92$ .

Фрактальные структуры углеродного депозита из камеры коксовой печи не являются сферическими телами в чистом виде, поэтому величина  $R$  является оценочной. Тем не менее, полученная величина фрактальной размерности, по нашему мнению, очень близка к реальности.

Для того, чтобы уйти от конкретных размеров кластеров и фракталов, нами были проведены расчеты фрактальной размерности депозита для достаточно широкого интервала соотношений радиусов кластеров и фрактальных структур. Соответствующая зависимость хорошо описывается нелинейным уравнением (коэффициент детерминации  $R^2 = 0.99$ ) вида:

$$D = \ln(a - bx). \quad (4)$$

При увеличении  $R/r_0$ , т.е. при уменьшении относительного размера отдельных кластеров, величина фрактальной размерности  $D$  асимптотически стремится к 3, что может означать рост плотности заполнения пространства углеродными кластерами.

Сферические кластеры имеют довольно узкое распределение по размерам. Практически отсутствуют мелкие сферические кластеры диаметром до 10–12 мкм. Кроме того, можно отметить почти полное отсутствие на микроснимках углеродного депозита отдельных сфер. Отсутствие мелких сферических кластеров дает основание предполагать, что кластеры на поверхности сфер по мере накопления массы углеродного депозита увеличиваются и превращаются в сферические кластеры. Кластеры углеродного депозита «вырастают» один из другого, образуя фрактальную структуру.

Возможно, это объясняется разностью температур коксового газа в печи, содержащего углеродные конгломераты, как, например, это описано в работе [10], и стенки камеры, в результате чего происходит интенсивное осаждение и рост, в основном, уже имеющихся «зародышевых» кластерных структур. Скорость их роста ожидаемо максимальна в направлении, совпадающем с направлением максимума градиента «концентраций», т.е.

перпендикулярно к стенке камеры, что также объясняет «конусность» образований.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность профессору института химии

университета им. Яна Кохановского в г. Кельце (Польша) Валентине Зубковой за неоценимую помощь в организации электронно-микроскопических исследований углеродного депозита.

## Фрактальні властивості вуглецевих відкладень з коксової камери

В.М. Шмалько, О.І. Зеленський, О.М. Брагинський

ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»  
вул. Весніна, 7, Харків, 61023, Україна, v.shmalko@gmail.com  
Clarenberg 28, Dortmund, 44263, Germany, alexbragin@gmx.de

Визначено фрактальні характеристики вуглецевого депозиту з камери діючої коксової печі. Поверхню вуглецевого депозиту досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Проведено аналіз і вимірювання зображень фрактальних кластерів. Наведено дані відносно дійсної густини депозиту і його питомого електроопору. Сфероподібні кластери фрактальних утворень є шаруватими тілами. Фрактальна розмірність вуглецевого депозиту, що утворюється в камерах коксових печей, дорівнює 2.92.

**Ключові слова:** фрактали, вуглецеві відкладення, кластери, шарові структури, скануюча електронна мікроскопія

## Fractal properties of carbon deposits from coke camera

V.M. Shmal'ko, O.I. Zelensky, A.M. Braginsky

SE "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)"  
7 Vesnina Str., Kharkiv, 61023, Ukraine, v.shmalko@gmail.com  
Clarenberg 28, Dortmund, 44263, Germany, alexbragin@gmx.de

Fractal characteristics of carbon deposits from coke oven chamber have been defined. The surface of carbon deposit was examined by scanning electron microscopy. Analysis and measurements of fractal clusters imaging have been performed. The data on the actual density of the deposit and its electrical resistance are given. Sphere-like clusters of fractal structures are layered bodies. The fractal dimension of carbon deposit formed in the coke ovens is 2.92.

**Keywords:** fractals, carbon deposits, clusters, layered structures, scanning electron microscopy

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. – Москва: Наука, 1994. – 384 с.
2. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Калинина В.И. Твердотельные фрактальные структуры. Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики. Наносистемы: синтез, свойства, применение // Альтернативная

- энергетика и экология. – 2005. – № 9 (29). – С. 56–66.
3. Федер Е. Фракталы. – Москва: Мир, 1991. – 196 с.
  4. Золотухин И.В., Соколов Ю.В. Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, № 13. – С. 71–75.
  5. Золотухин И.В., Соколов Ю.В., Иевлев В.П. Структура, внутреннее трение и модуль упругости фрактального депозита // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 3. – С. 584–586.
  6. Будаев В.П., Химченко Л.Н. О фрактальной структуре осажденных пленок в токомаке // ЖЭТФ. – 2007. – Т.131. вып. 4. – С. 711–728.
  7. Большаков В.И., Волчук В.Н., Дубров Ю.И. Особенности применения мультифрактального формализма в материаловедении // Доповіді НАН України. – 2008. – № 11. – С. 99–107.
  8. Шмидт Ф.К. Фрактальный анализ в физико-химии гетерогенных систем полимеров. – Иркутск: Иркутский ун-т, 2001. – 180 с.
  9. Castro M., Cuerno R., Nicoli M. et al. Universality of cauliflower-like fronts: from nanoscale thin films to macroscopic plants // New Journal of Physics. – 2012. – N 14. – P. 1–15.
  10. Zymła V., Honnart F. Coke oven carbon deposits growth and their burning off // ISIJ International. – 2007. – V. 47, N 10. – P. 1422–1431.
  11. Barranco R., Patrick J.W., Snape C. et al. Deposition and characterization of pyrolytic carbon in industrial coke ovens by optical microscopy and SEM // The Society for Organic Petrology. TSOP/ICCP 2008, Oviedo, Spain.
  12. Poultney R.M., Gaillet J.-P., Streiff D. et al. IMPECABL: Improving environmental control and battery life through integrated monitoring Systems // Research Fund for Coal and Steel. Final report. – 2010. – 121 p.

Поступила 22.10.2013, принята 02.04.2014