

Святенко А.М.¹, канд. техн. наук, **Котов В.Г.¹**, канд. техн. наук,
Ховавко А.И.¹, канд. техн. наук, **Бондаренко Б.И.¹**, акад. НАНУ,
докт. техн. наук, проф., **Филоненко Д.С.¹**, **Небесный А.А.¹**,
Вишневский А.А.², канд. геол.-минерал. наук

¹ **Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: neba79@gmail.com

² **Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев**

просп. Академика Палладина, 34, 03680 Киев, Украина, e-mail: vyshnevskyyu@igmof.gov.ua

Исследование технологии получения углеродных нанотрубок в газовых смесях, содержащих монооксид углерода

Анализ существующих способов получения углеродных нанотрубок (УНТ) свидетельствует о преимуществе метода каталитического синтеза. Этот метод отличается относительно низкой энергоемкостью процесса, использованием дешевого углеродсодержащего сырья, возможностью создания промышленного высокопродуктивного производства, относительной простотой оборудования, а также отсутствием необходимости тщательной очистки конечного продукта. Методы каталитического синтеза различаются видом углеродного сырья, типом катализатора, температурными режимами и др. Рассмотрены новые подходы, позволяющие непрерывно получать УНТ. В качестве базовой технологии использовали процесс при умеренных температурах (в диапазоне кинетико-термодинамического максимума протекания реакции Белла-Будуара) с применением в роли реакционного газа продуктов воздушной конверсии природного газа со строго контролируемыми водородными, углеродными и кислородными потенциалами. Исследована возможность получения УНТ из генераторного газа. Наибольший выход конечного продукта был достигнут на железорудном концентрате Ингулецкого ГОКа (г. Кривой Рог), который использовали в качестве катализатора образования УНТ. *Библ. 4, рис. 3.*

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, восстановленное железо, продукты конверсии природного газа, генераторный газ.

Анализ известных технологий получения углеродных нанотрубок (УНТ) показывает, что большинство низкотемпературных процессов так или иначе связано с конверсией углеводородов при различных температурных режимах [1]. Эти технологии различаются применяемыми катализаторами и методами их получения. Высокотемпературные процессы синтеза УНТ являются энергоемкими и сложно управляемыми, а также требующими большого объема работ по очистке первичного продукта. Низкотемпературные процессы обычно малопродуктивны и имеют низкий коэффициент использования углеводородов. Разработанная в Институте газа НАН Украины технология получения УНТ, по мнению авторов, позволяет в определенной мере преодолеть вышеперечисленные недостатки.

Цель данной работы — поиск и исследование технологических режимов синтеза углерод-

ных нанотрубок с использованием в качестве исходного сырья одного из самых дешевых и распространенных углеводородов — природного газа.

В качестве базовой технологии использовали процесс при умеренных температурах (в диапазоне кинетико-термодинамического максимума протекания реакции Белла-Будуара) с применением в роли реакционного газа продуктов воздушной конверсии природного газа. Конверсия проводилась в проверенных практикой реакторах каталитической конверсии на катализаторах ГИАП-3-6Н (рис.1).

В результате получали конвертированный газ, содержащий до 18 % CO и 35 % H₂, 3–5 % окислителей, 0,5–1,5 % CH₄, остальное — N₂. Полученный конвертированный газ осушивали на силикагеле, а затем подавали в горизонтально расположенную печь на порошкообразный железорудный концентрат, загруженный в фар-

форовую лодочку и нагретый до заданной температуры.

Для проверки действия каталитических ядов были проведены опыты, в которых поверхность железного катализатора обрабатывалась водными растворами соли $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также кислот H_3PO_4 и HCl . В случае обработки катализатора ортофосфорной кислотой (загрязнение фосфором) выделение углерода было скудным, а при обработке солью, в состав которой входит сера, и соляной кислотой (наличие хлора) — отсутствовало практически полностью.

Проведены исследования влияния природы вещества катализатора на выход углеродного материала. Кроме железорудного концентрата Криворожского месторождения, испытывали соли никеля ($\text{NiCO}_3 \cdot n\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) и железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ацетат кобальта, бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ацетат меди. При равных условиях наибольший выход углеродного материала был получен в случае использования железорудного концентрата, солей железа и никеля, поэтому в дальнейшем все исследования проводили на железном катализаторе.

Вначале протекает твердофазное восстановление железа из его окислов, а затем на свежее восстановленном железе, которое служит катализатором, развивается реакция разложения (диспропорционирования) оксида углерода с выделением углеродных материалов. Анализ углеродного материала на растром электронном микроскопе JSM-6700 F показал, что существуют условия, обеспечивающие получение относительно высоких концентраций УНТ в продукте.

$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ — основная реакция доставки углерода в зону формирования УНТ. Термодинамическая возможность отложения углерода по приведенной реакции с понижением температуры возрастает. С повышением температуры кинетические условия улучшаются, но реакция становится термодинамически невозможной [2].

С целью более полного использования потенциала конвертированного газа проведены опыты в вертикальной печи с фильтрацией газа через слой железного концентрата. При температурах менее 550–600 °С преобладает процесс образования обычной сажи. При повышении

температуры процесса свыше 700 °С из-за резкого увеличения равновесной концентрации оксида углерода в газовой фазе по реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ и при снижении по этой же причине работоспособности газа выделение углеродного материала значительно сокращалось. Попытка увеличить расход газа приводила к образованию канального движения газа в слое и повышенного уноса материала из печи. Кроме того, начинал развиваться процесс спекания слоя катализатора, что затрудняло выгрузку материала из реактора печи.

Для решения данной проблемы было предложено получать углеродный материал на поверхности металлических пластин, покрытых тонким слоем каталитически активного вещества. Из пластин собирали пакет таким образом, чтобы он равномерно заполнял все поперечное сечение реактора печи (рис.2). Расстояние между пластинами в пакете составляло около 15 мм, что позволило практически до нуля снизить га-

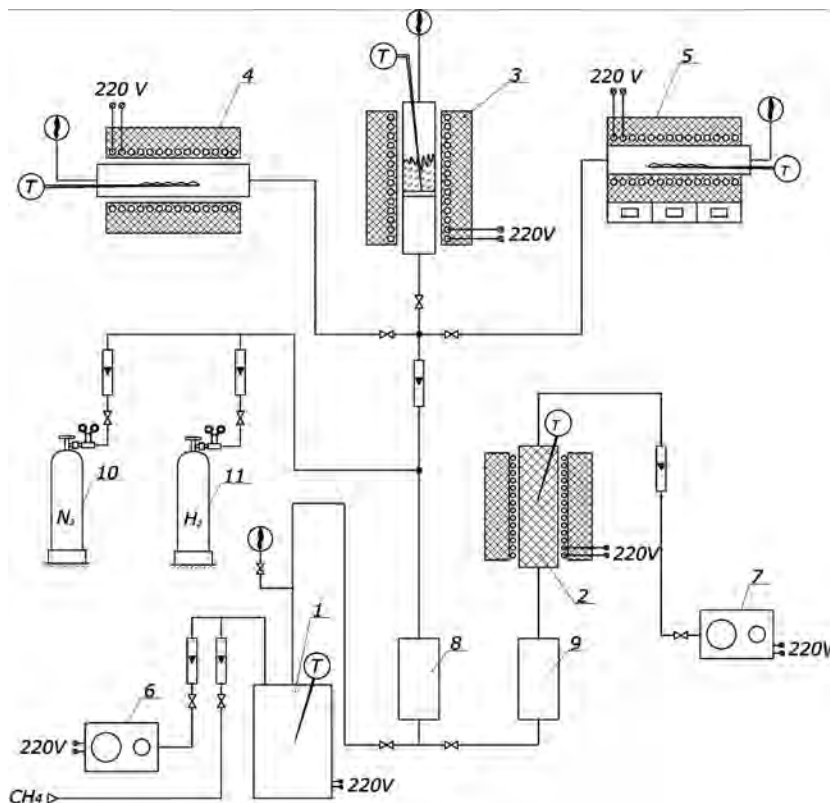


Рис.1. Технологическая схема лабораторной установки для исследования процессов получения УНТ: 1 — генератор конвертированного газа; 2 — угольный газогенератор; 3 — вертикальная печь с кипящим слоем; 4 — горизонтальная печь СУОЛ; 5 — горизонтальная печь СДО; 6, 7 — воздушный компрессор; 8 — поглотитель влаги; 9 — поглотитель серы; 10 — баллон с азотом; 11 — баллон с водородом.



Рис. 2. Пакет из металлических пластин с нанесенным на них железным катализатором.

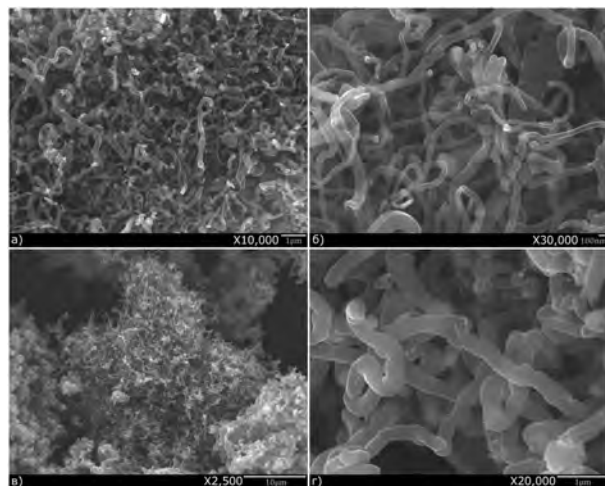


Рис.3. Образцы углеродных нанотрубок, полученных на свежесоставленном железе (при разном увеличении): а, б — конвертированный газ; в, г — генераторный газ.

зодинамическое сопротивление в печи и повысить степень использования потенциала конвертированного газа.

Исследовали влияние природы подложки катализатора на выход углеродного материала. Для этого использовались стали разных марок (в том числе нержавеющая сталь X18H10T), а также кварц и фарфор. Наибольший выход углеродного материала достигнут на стали марки Ст.3 (рис.3).

Установлено, что в случае использования пластин из электротехнической (трансформаторной) стали выделение углеродного материала происходило незначительно, а при температурах свыше 700 °С прекращалось практически полностью. Электротехнические стали характеризуются повышенным содержанием кремния. Возможно, что его диффузия на поверхность и последующее окисление способствует дезактивирующей фаятилизации поверхности, то есть приводит к образованию стекловидной нанопленки Fe_2SiO_3 . Подобное явление происходит при отжиге анизотропных электротехнических сталей [3].

Для сравнения также изучали возможность получения УНТ из генераторного газа. Выполненные расчеты и анализ составов генераторного газа, который получали воздушной газифи-

кацией углерода, показали, что при температуре газификации 900 °С газ равновесного состава содержит 34,1 % CO и 0,4 % CO₂, а при температуре 1000 °С — 34,5 % CO и 0,1 % CO₂. Таким образом, содержание оксида двухвалентного углерода в генераторном газе почти в 2 раза выше, чем в конвертированном природном газе.

Это обстоятельство послужило причиной проведения параллельных опытов по исследованию процесса получения УНТ из продуктов конверсии природного газа и из генераторного газа. Эксперименты показали, что в качестве сырья для генераторного процесса необходимо использовать материал, содержащий углерод с минимальным содержанием примесей. Однако даже в случае использования для этой цели древесного или активированного угля и при очистке получаемого генераторного газа от серы на катализаторе ГИАП-10 выделение углеродного материала протекает вяло, что, по-видимому, можно объяснить присутствием в газе микропримесей, являющихся ядом для катализатора. Известно, что, кроме серы, катализатор дезактивируют соединения мышьяка, фосфора, хлора и другие галлоиды, причем их отравляющее действие в несколько раз сильнее, чем серы [4].

Выводы

На основании проведенных исследований была экспериментально доказана осуществимость разработанной технологии. В отличие от известных процессов, где конверсия углеводородов происходит непосредственно в зоне реакции, в данной технологии используется подача уже готовых продуктов конверсии углеводородов (природного газа) в реактор, что позволяет за счет регулирования расхода реакционных газов контролировать углеродовыделение на катализаторе.

Список литературы

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. — М.: Машиностроение, 2008. — 320 с.
2. Ростовцев С.В. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургиздат, 1956. — 515 с.
3. Гомзиков А.И. Структуро- и текстурообразование в электротехнической анизотропной стали, изготавливаемой с использованием процесса азотирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2005. — 19 с.
4. Справочник азотчика / Под. ред. Е.Я.Мельникова. — М.: Химия, 1967. — 492 с.

Поступила в редакцию 15.08.16

Святенко О.М.¹, канд. техн. наук, **Котов В.Г.¹**, канд. техн. наук,
Ховавко О.І.¹, канд. техн. наук, **Бондаренко Б.І.¹**, акад. НАН України,
 докт. техн. наук, проф., **Філоненко Д.С.¹**, **Небесний А.А.¹**,
Вишневецький О.А.², канд. геол.-мінерал. наук

¹ **Інститут газу НАН України, Київ**

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: neba79@gmail.com

² **Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України, Київ**

просп. Академіка Палладина, 34, 03680 Київ, Україна, e-mail: vyshnevskyy@igmof.gov.ua

Дослідження технології одержання вуглецевих нанотрубок у газових сумішах, що містять моноксид вуглецю

Аналіз існуючих способів отримання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) свідчить про переваги методу каталітичного синтезу. Цей метод відзначається відносно низькою енергоємністю процесу, використанням дешевої сировини, що містить вуглець, можливістю створення промислового високопродуктивного виробництва, відносною простотою обладнання, а також відсутністю необхідності ретельного очищення кінцевого продукту. Методи каталітичного синтезу відрізняються один від іншого видом вуглецевої сировини, типом каталізатора, температурними режимами та ін. Розглянуто нові підходи, які дають можливість безперервно одержувати ВНТ. Як базову технологію використовували процес при помірних температурах (у діапазоні кінетико-термодинамічного максимуму протікання реакції Белла-Будуара) із застосуванням у ролі реакційного газу продуктів повітряної конверсії природного газу зі строго контрольованими водневими, вуглецевими та кисневими потенціалами. Досліджено можливість одержання ВНТ з генераторного газу. Найбільший вихід кінцевого продукту було досягнуто на залізрудному концентраті Інгулецького ГЗК (м. Кривий Ріг), який використовували як каталізатор утворення ВНТ. *Бібл. 4, рис. 3.*

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, відновлене залізо, продукти конверсії природного газу, генераторний газ.

Sviatenko O.M.¹, Candidate of Technical Sciences, **Kotov V.G.¹**, Candidate of Technical Sciences, **Khovavko A.I.¹**, Candidate of Technical Sciences, **Bondarenko B.I.¹**, Academician of NAS of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor, **Filonenko D.S.¹**, **Nevesniy A.A.¹**, **Vishnevsky A.A.²**, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences

¹ **The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: neba79@gmail.com

² **Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

34, Acad. Palladin Ave., 03680 Kiev, Ukraine, e-mail: vyshnevskyy@igmof.gov.ua

Research of the Technology of Carbon Nanotubes Production in Gas Mixtures Contained Carbon Monoxide

Analysis of existing methods of carbon nanotubes (CNTs) obtaining shows the advantages of the method of catalytic synthesis. This method is differed by relatively low energy consumption, use of cheap raw materials, an ability to create high-performance industrial production, relative simplicity of equipment and also by the lack of thorough cleaning of the resulting product. Catalytic synthesis methods differ one from another by use of raw carbon material type, catalyst type on which carbon is deposited and temperature regimes. As the basic technology it was used process at moderate temperatures (in the range of a

netic-thermodynamic maximum of passing of Bell-Boudoir reaction). Products of air conversion of natural gas with strictly controllable hydrogen, carbon and oxygen potentials were used in a role of reactionary gas. Also, a possibility of CNTs manufacturing from a producer gas was explored. Maximum output of a final product has been achieved on an iron-ore concentrate of the Inguletsky ore mining and processing enterprise (Krivoi Rog) which used among many in the capacity of the catalyst of CNTs formation. *Bibl. 4, Fig. 3.*

Key words: carbon nanotubes, reduced iron ore, products of natural gas conversion, generator gas.

References

1. Mishchenko S.V., Tkachev A.G. [Carbon nanomaterials. Production, properties and applications], Moscow : Mashinostroenie, 2008, 320 p. (Rus.)
2. Rostovcev S.V. [Theory of metallurgical processes], Moscow : Metallurgizdat, 1956, 515 p. (Rus.)
3. Gomzikov A.I. [Structure and texture formation in electrotechnical steel, manufactured using the process of nitriding] : Autoreferat ... Candidate of Technical Sciences, Ekaterinburg, 2005, 19 p. (Rus.)
4. Spravochnik azotchika, Ed. E.Ya.Melnikov, Moscow : Himija, 1967, 492 p. (Rus.)

Received August 15, 2016

Відзнака МАРТІС «Золота Фортуна», 2016 р.



16 грудня 2016 року в Малій залі Президії НАН України відбулося урочисте нагородження номінантів Міжнародної академії рейтингових технологій та соціології МАРТІС «Золота Фортуна» (www.goldenfortune.org).

МАРТІС «Золота Фортуна» є майданчиком співпраці між Академіями наук майже 60 країн світу, які є членами її Президії, та через проведення урочистих акцій в Україні та за кордоном демонструє світовому співтовариству все краще, чим сьогодні реально багата наша країна.

Почесні нагороди та відзнаки за дорученням Голови Президії МАРТІС «Золота Фортуна», Президента Національної академії наук України **Бориса Євгеновича Патона** вручав Перший віце-президент Національної академії наук України, член Президії НАН України, академік НАН України, **Наумовець Антон Григорович**.

Серед численних номінантів була **Агеєва Валентина Костянтинівна**, відповідальний секретар та заступник головного редактора журналу «Енерготехнології і ресурсосбереження», яка за клопотанням трудового колективу редакції журналу за високий професіоналізм та вагомий внесок у розбудову України нагороджена почесною відзнакою МАРТІС «Золота Фортуна» — **МЕДАЛЮ «ТРУДОВА СЛАВА» II ступеня** за підписом Президента Національної академії наук України **Бориса Євгеновича Патона** та Голови Генеральної Дирекції МАРТІС «Золота Фортуна» **Дмитра Ігоровича Акімова**.



Щиро вітаємо вельмишановну Валентину Костянтинівну із заслуженою нагородою!