

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ

Никитин Андрей Павлович,  
Созинов С.А., Попова А.Н., Исмагилов З.Р.

Новосибирск – 2020

Применение игольчатого кокса:

Материал электродов, работающих при высоких удельных токовых нагрузках.

Преимущества игольчатого кокса:

- Низкий коэффициент теплового расширения;
- Высокая электропроводность;
- Высокая плотность.

Мониторинг изменений молекулярной структуры игольчатого кокса на всех стадиях коксования позволит оптимизировать процесс получения конечного продукта марки «Super Premium» и улучшить его качество.

Характеристики, по которым можно оценить качество игольчатого кокса:

Элементная композиция;

Морфология поверхности;

Анизотропная структура;

Степень графитизации;

Электропроводность и др.

## Технический анализ низкотемпературных прекурсоров образцов нефтяного кокса

Образец	Технический анализ, %			Элементный состав, %		
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	C	H	$S^a$
ИК-1	0.12	0.25	6.2	96.60	3.40	0.25
ИК-2	0.01	0.2	7.2	96.52	3.48	0.13
ИК-3	0.15	0.1	7.4	96.29	3.71	0.17
ИК-4	0	0.1	5.8	96.38	3.62	0.18

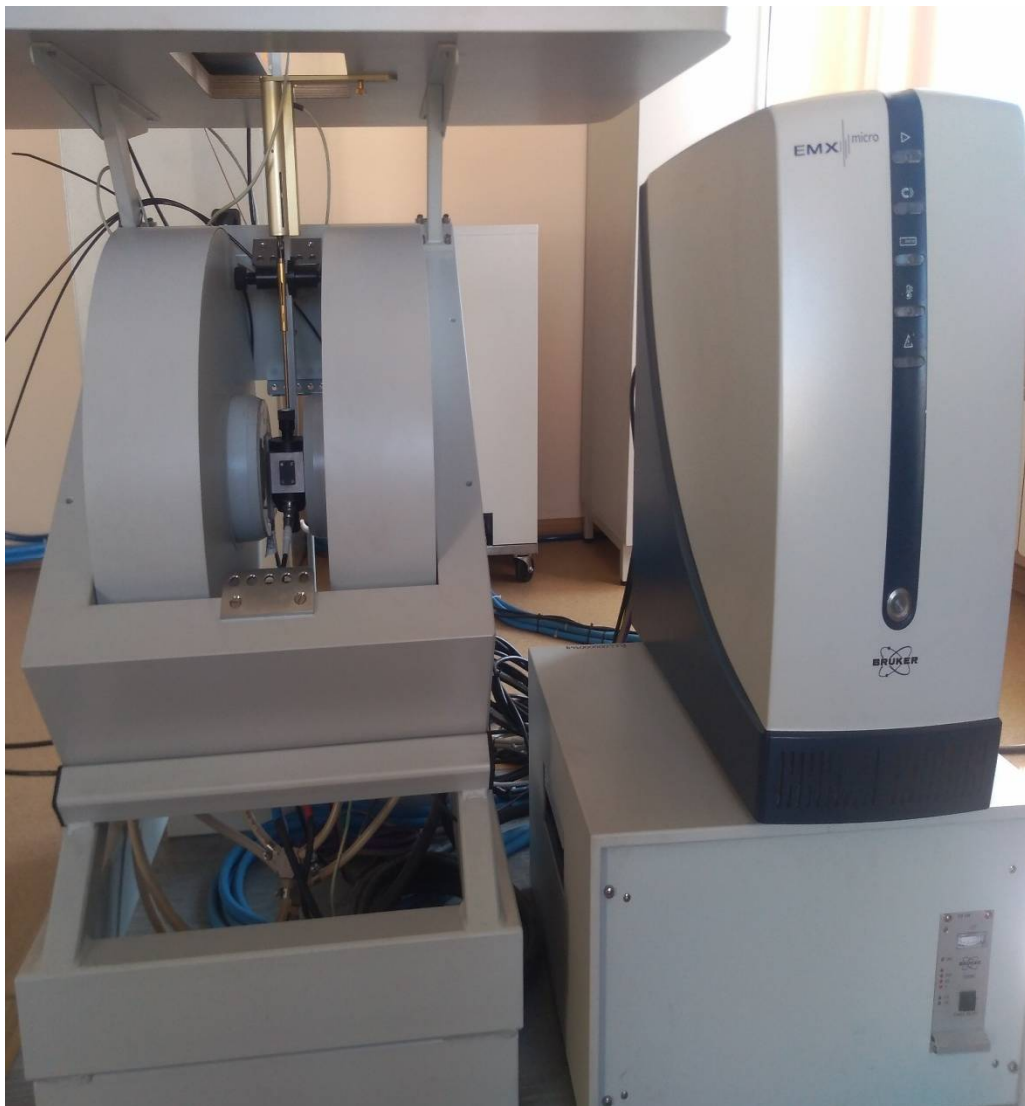
# Технический анализ высокотемпературных образцов нефтяного кокса

Образец	Технический анализ, %			Элементный состав, %		
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	C	H	$S^a$
ИК-5	0.04	1.1	0.9	99.60	0.40	0.27
ИК-6	0.5	0.01	1.0	99.70	0.30	0.35
ИК-7	0.2	0.16	1.1	99.57	0.43	0.58
ИК-8	0.2	0	1.9	99.71	0.29	0.23
ИК-9	0.004	0.2	0.9	99.68	0.32	0.40

## Технический анализ образцов пекового кокса

Образец	Технический анализ, %			Элементный состав, %		
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	C	H	$S^a$
ИК-10	0	0.04	1.0	99.76	0.24	0.38
ИК-11	0.3	0.03	1.5	98.70	-	0.21
ИК-12	0.1	0.2	1.2	99.89	0.11	0.19

# Спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker EMXMicro 6/1



## **Технические характеристики:**

Стабильность АПЧ  
(автоматическая  
подстройка частоты):  $10^{-8}$ ;

Резонансная частота до  
9,85 ГГц;

Максимальная мощность  
источника СВЧ: 200 мВт

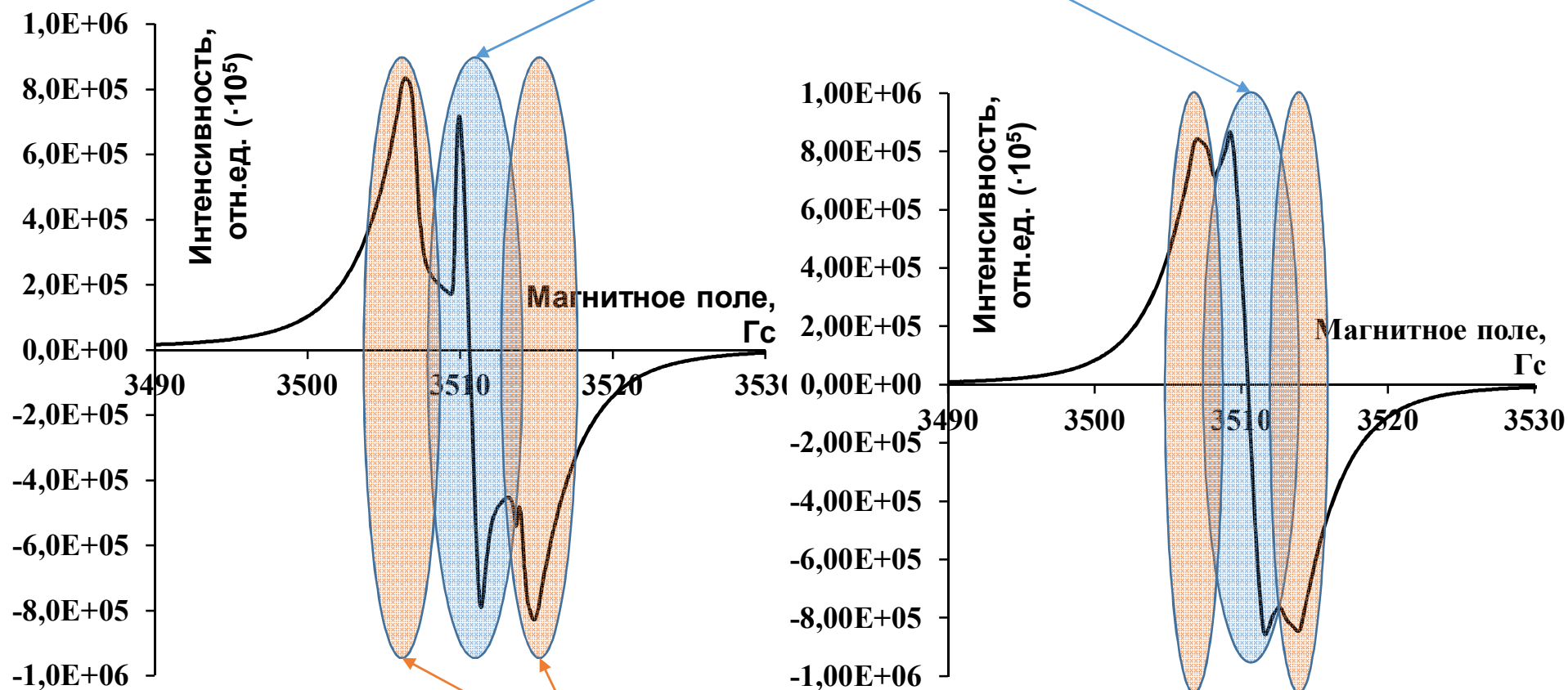
Добротность  $> 15000$ ;

Отношение сигнал/шум:  
1200:1.

# Результаты ЭПР-спектроскопии

ЭПР-спектры образцов низкотемпературных прекурсоров игольчатых коксов

Радикалы в структуре конденсированных ароматических колец



Радикалы в структуре алифатических цепочек

Метод ЭПР является чувствительным к структурным изменениям в образце при коксовании и может являться эффективным методом контроля изменения структуры образцов на разных стадиях получения игольчатого кокса.

# Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE



## **Технические характеристики:**

Ориентация образца:  
горизонтальная.

Разрешающая способность по углам:  
 $0,0001^{\circ}2\Theta$ .

## **Точность положения рефлекса:**

$\pm 0,01^{\circ}2\Theta$  для стандартного столика;

$\pm 0,02^{\circ}2\Theta$  для температурных исследований;

Диапазон сканирования по  $2\Theta$ :  $2 \div 138^{\circ}$ ;

Съемка дифрактограмм при температурах образца от 100 до 1500 К различных атмосферах (инертная, окислительная восстановительная)

## **Источник рентгеновского излучения:**

трубка с медным / железным анодом.



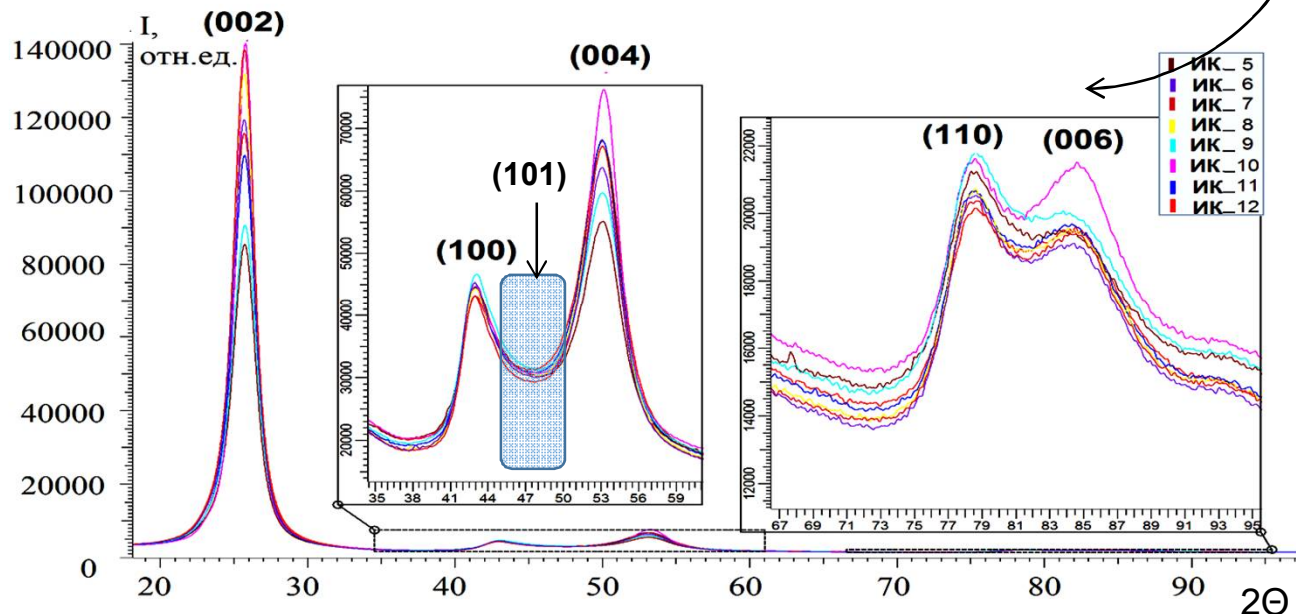
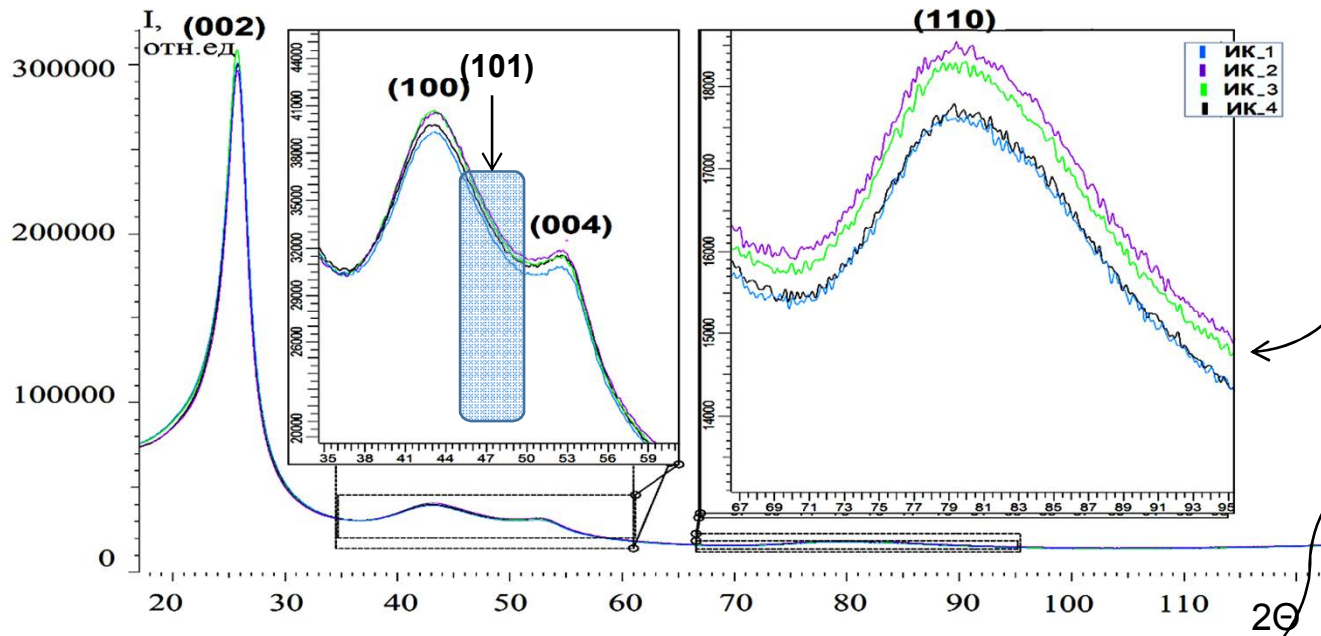
# Результаты РФА-исследования

Дифрактограммы образцов игольчатого кокса:

Низкотемпературные прекурсоры

Прокаленные коксы

у всех исследуемых образцов на рентгенодифрактограммах отсутствует рефлекс от плоскости (101), что говорит о плохой соориентированности графеновых слоев. Образцы прокаленного кокса сформировали протяженную анизотропную углеродную структуру и  $L_a \gg L_c$ , в отличие от низкотемпературного кокса, где структура изотропна  $L_a \approx L_c$ .



# Спектрометр комбинационного рассеяния Renishaw InVia Raman Microscope



## **Технические характеристики:**

Источник излучения ионный  $\text{Ar}^+$ -лазер 514 нм; Максимальная мощность излучения 50 мВт;

Дифракционная решетка 1800 шт/мм; Объективы L50x, 50x, 20x, 5x;

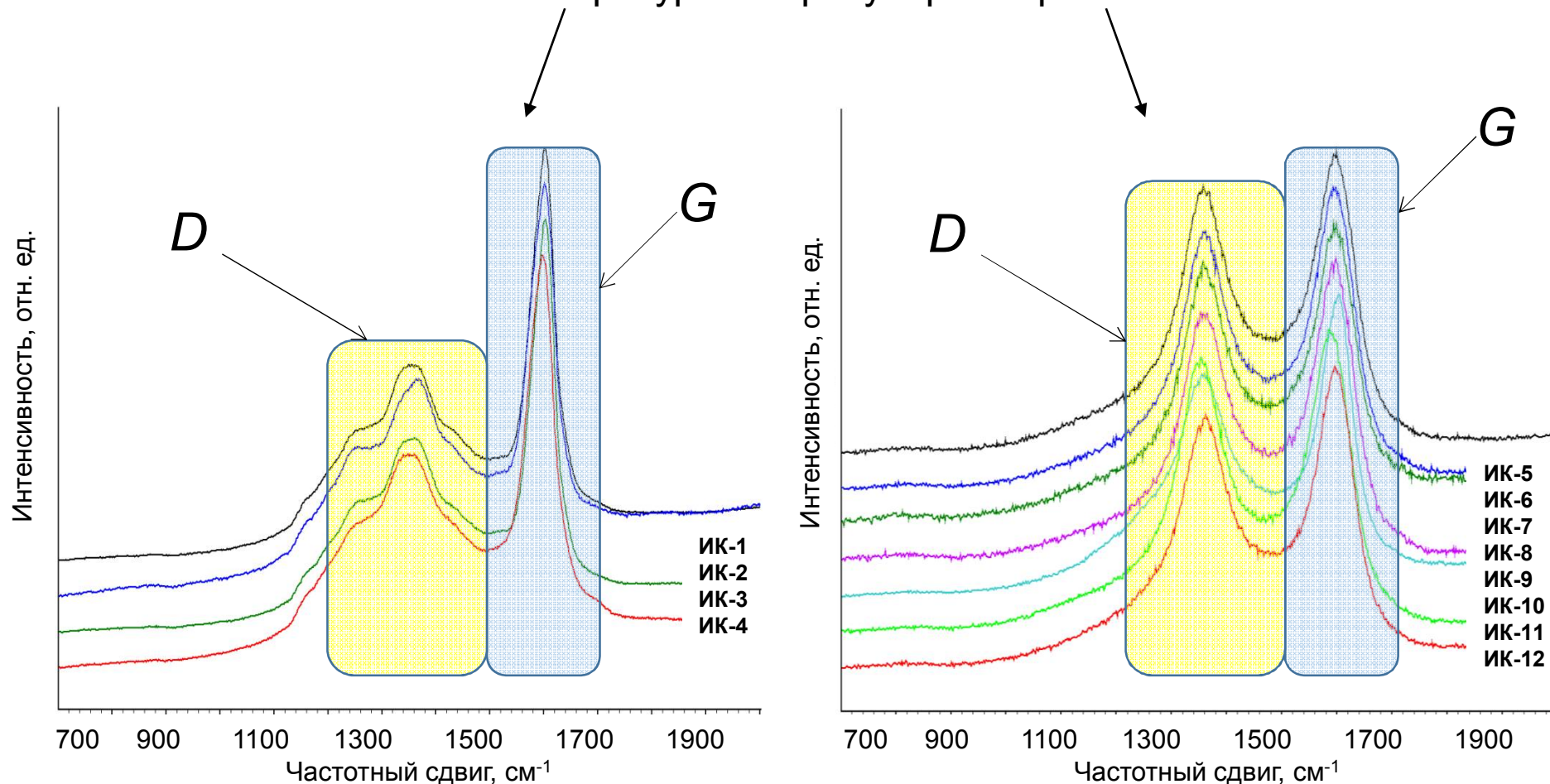
Диаметр сфокусированного светового пятна 2  $\mu\text{m}$

Спектральный диапазон 100-9000  $\text{cm}^{-1}$ ;

CCD детектор с Пельтье охлаждением

# Результаты КР-спектроскопии

КР-спектры образцов игольчатых коксов  
Низкотемпературные прекурсоры Прокаленные

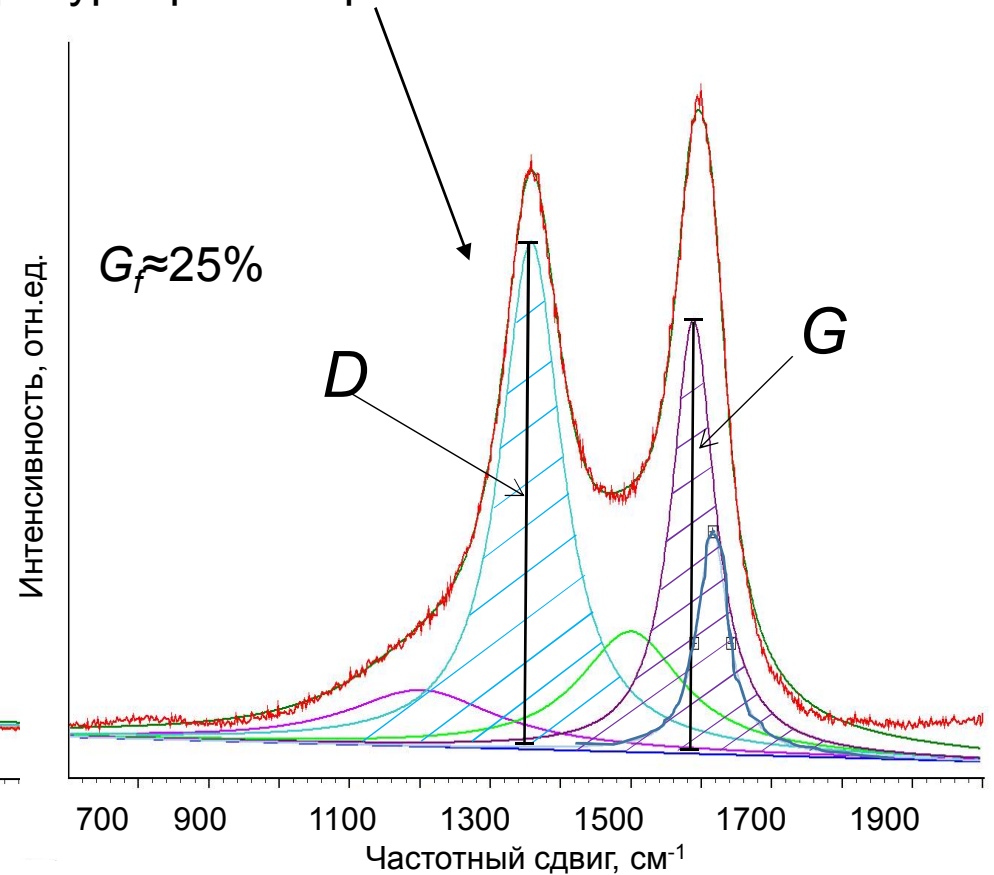
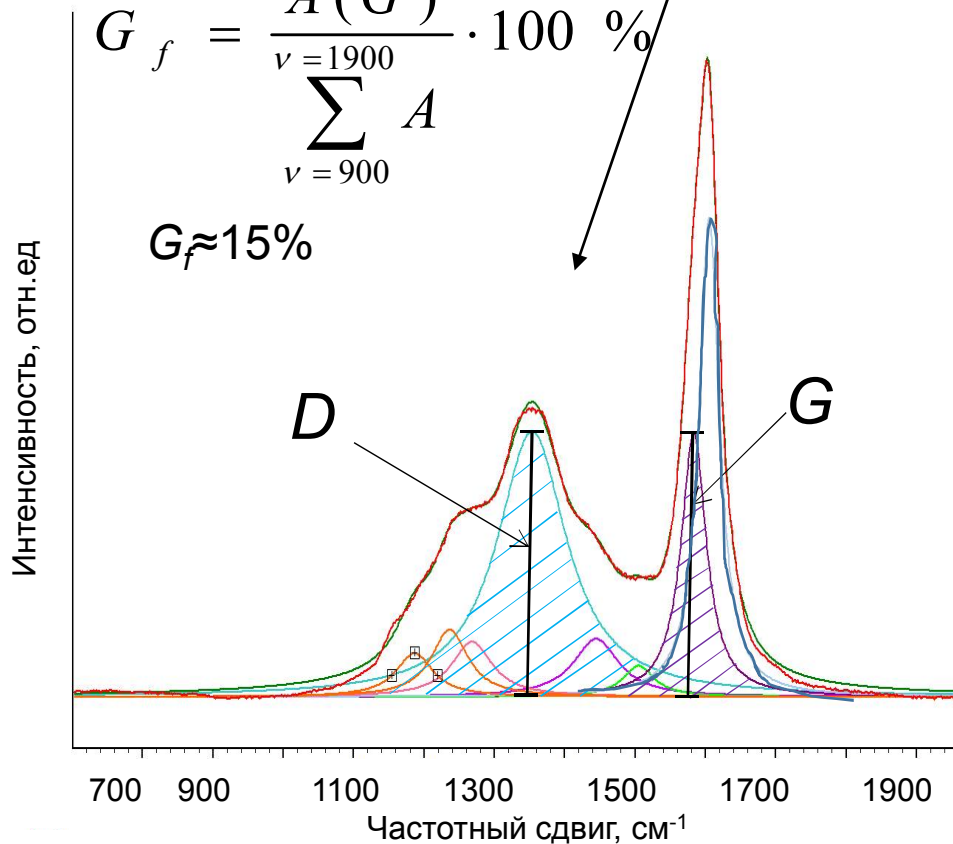


КР-спектры низкотемпературных прекурсоров образцов игольчатых коксов характеризуются ассиметричной линией в области D-полосы и узкой G-полосой, смещенной в высокочастотную область.

# Результаты КР-спектроскопии

$A(G)$  – площадь под G-полосой,  $\sum A$  – общая площадь под КР-спектром  
 Низкотемпературные прекурсоры      Прокаленные

$$G_f = \frac{A(G)}{\sum_{\nu=900}^{\nu=1900} A} \cdot 100 \%$$



низкотемпературный кокс характеризуется большим количеством полос, относящихся к бесстуктурным  $sp^3$ - $sp^2$ -гибридизованным атомам углерода в С-С связях.

Прокаливание кокса увеличивает его степень графитизации и делает структуру более упорядоченной.

## Результаты КР-спектроскопии

Образец	$G_f$ , %	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$
ИК-1	14.779	1.004	2.774
ИК-2	16.278	0.923	2.392
ИК-3	16.278	0.923	2.392
ИК-4	20.449	0.841	2.014
ИК-5	15.805	1.399	2.676
ИК-6	24.118	1.170	1.655
ИК-7	22.887	1.210	1.811
ИК-8	25.910	1.145	1.749
ИК-9	27.003	1.115	1.557
ИК-10	26.530	1.086	1.592
ИК-11	24.220	1.211	1.762
ИК-12	21.942	1.203	1.924

ИК-1 – ИК-4 – Низкотемпературные прекурсоры нефтяных игольчатых коксов

ИК-5 – ИК-9 – Высокотемпературные нефтяные игольчатые коксы

ИК-10 – ИК-12 – Прокаленные пековые игольчатые коксы

# Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 6390 LV с энергодисперсионным анализатором JED 2300



## **Технические характеристики:**

Вольфрамовый катод;

Ускоряющее напряжение 0,5 – 30 кВ;

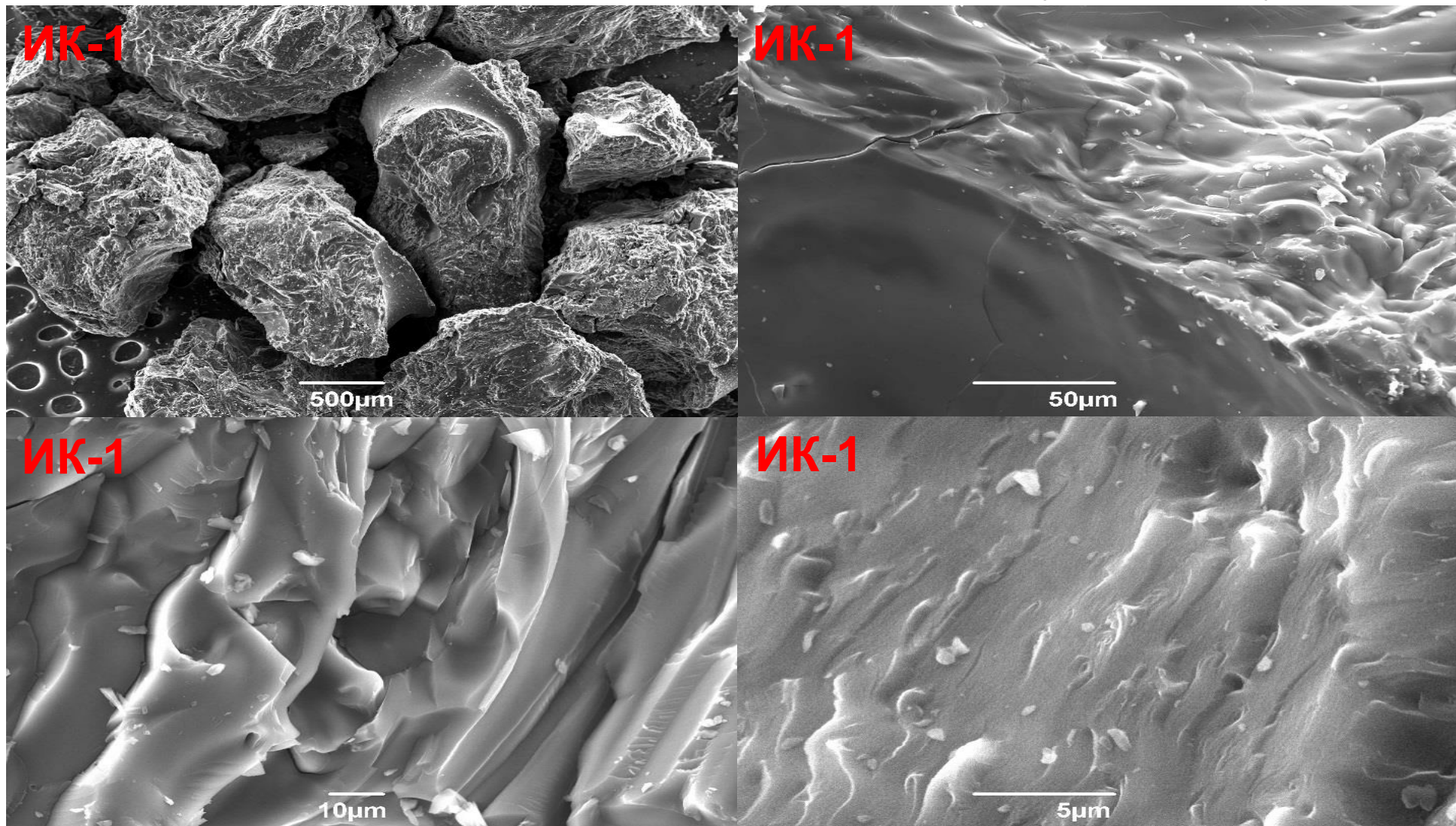
Разрешение 3 нм; Увеличение от 8 до 300 000 крат

**Энергодисперсионный анализатор (EDS) JED 2300:**

Определяемые элементы от В до U

# Результаты СЭМ-исследований

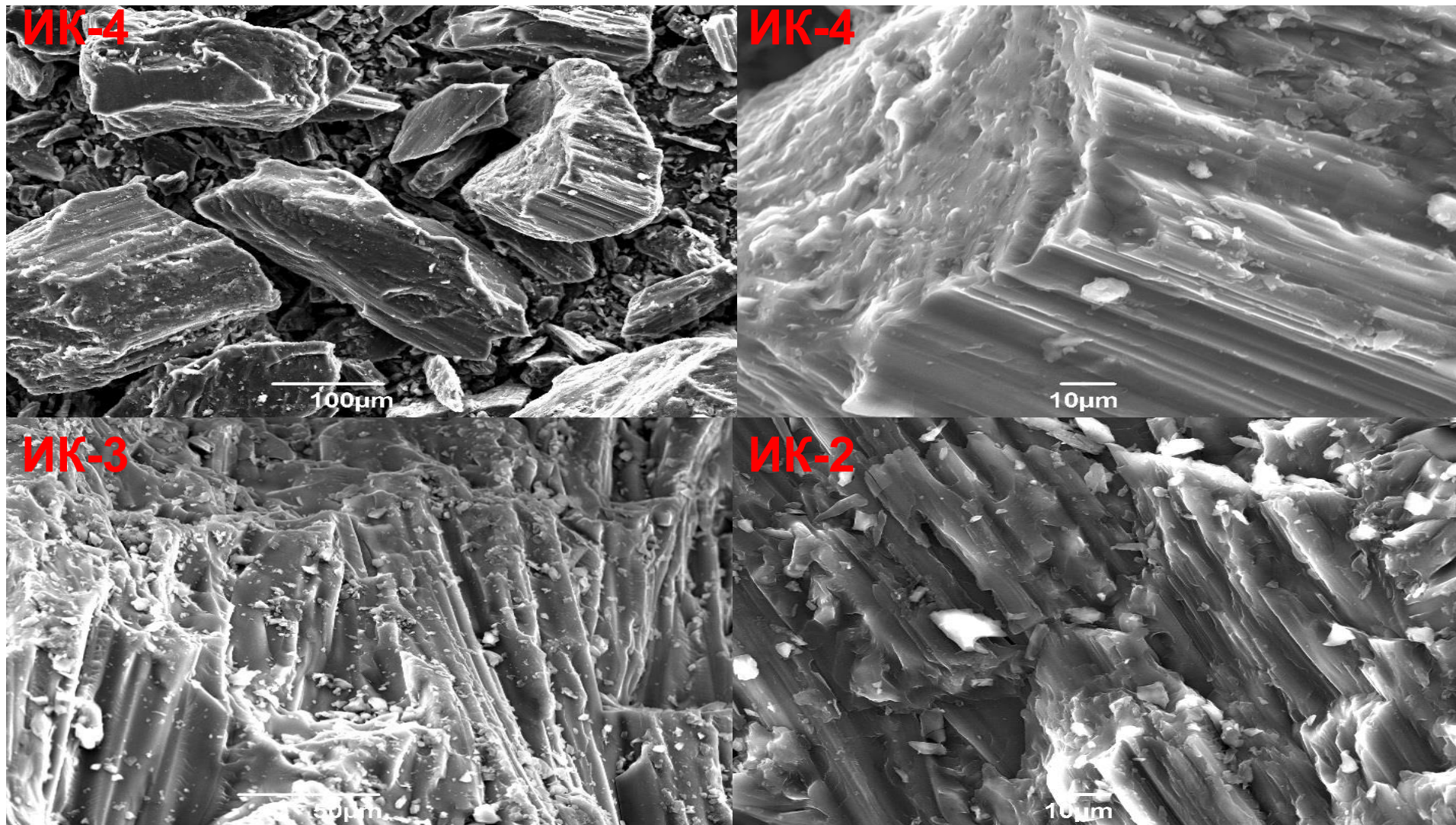
Электронные фотографии образца низкотемпературного прекурсора



ИК-1 образец имеет стеклянную структуру поверхности

# Результаты СЭМ-исследований

Электронные фотографии образцов низкотемпературных прекурсоров

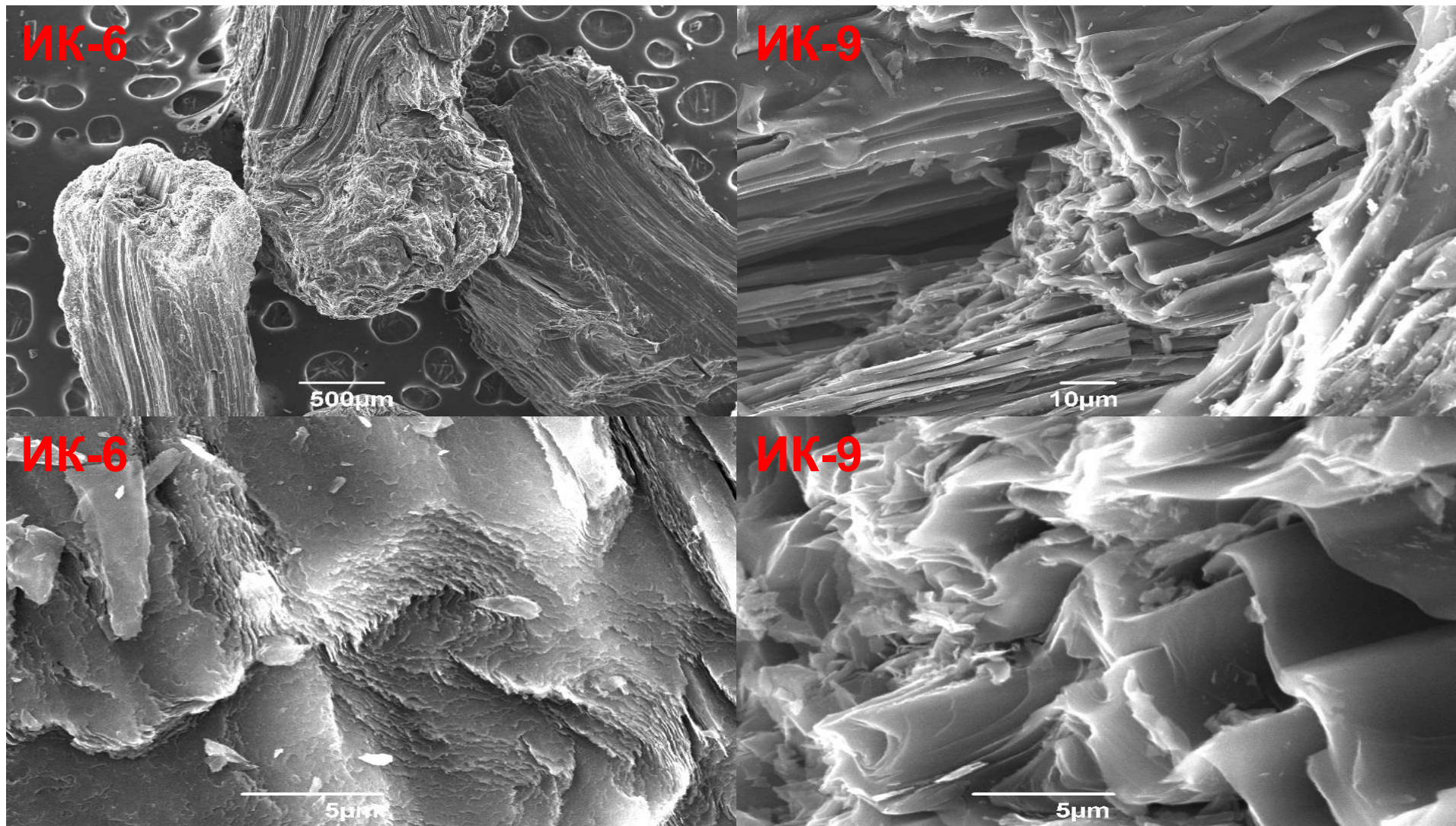


Образцы ИК-2 – ИК-4 слабо текстурированы и имеют столбчатую (волокнистую) микроструктуру



# Результаты СЭМ-исследований

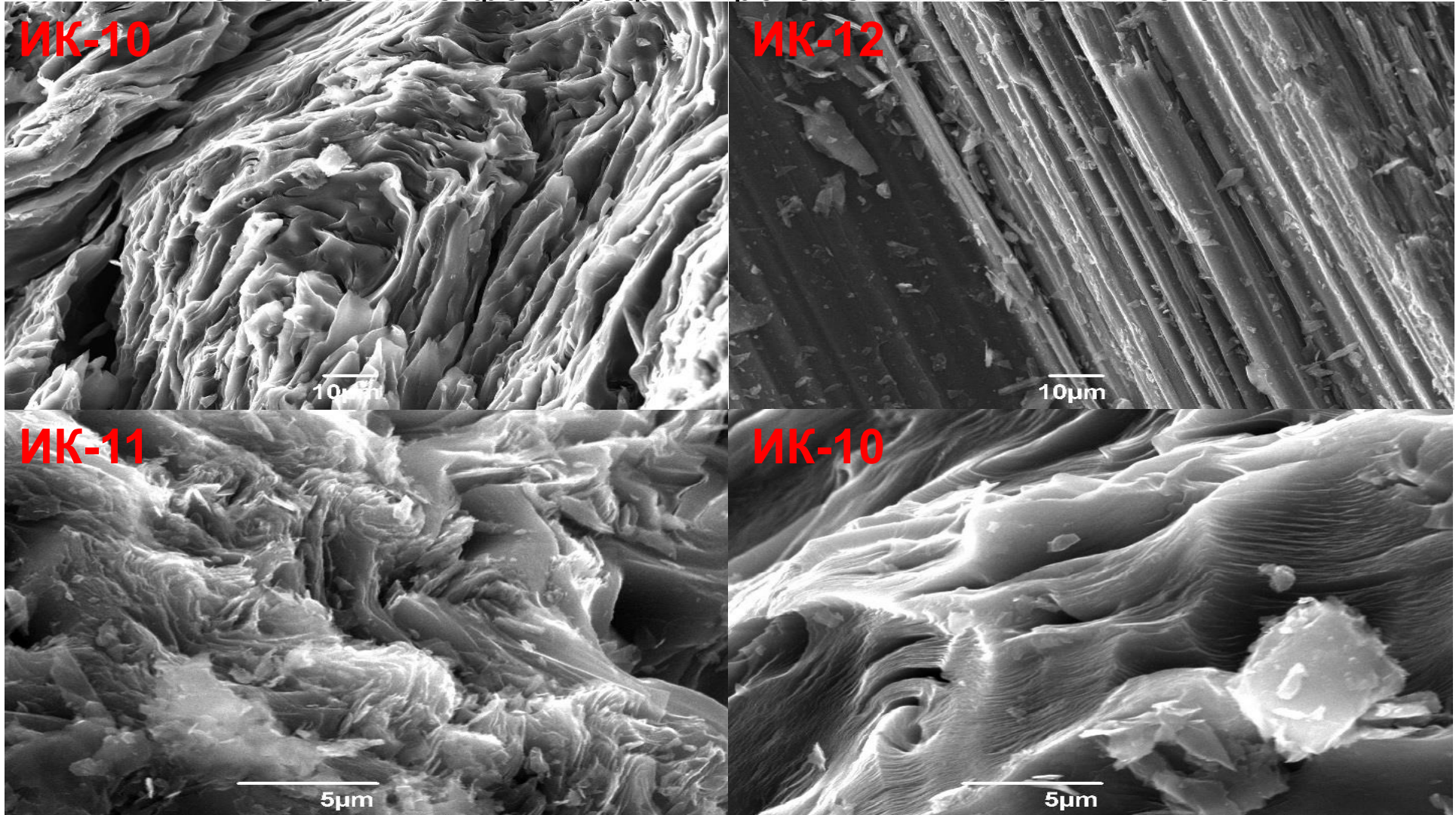
Электронные фотографии образцов высокотемпературных нефтяных коксов



Образцы высокотемпературного кокса имеют пластинчатую структуру с поровыми пространствами

# Результаты СЭМ-исследований

Электронные фотографии прокаленных пековых коксов



Структура пекового кокса похожа на высокотемпературный нефтяной кокс с плотноупакованными графитовыми слоями.

# Заключение

Метод ЭПР позволяет охарактеризовать структуру низкотемпературных предшественников и показать динамику изменений парамагнитных центров, связанных с алифатическими и ароматическими фрагментами.

Дифракция рентгеновских лучей позволяет количественно оценить продольные ( $L_a$ ) и поперечные ( $L_c$ ) размеры кристаллитов графитовой иглы кокса.

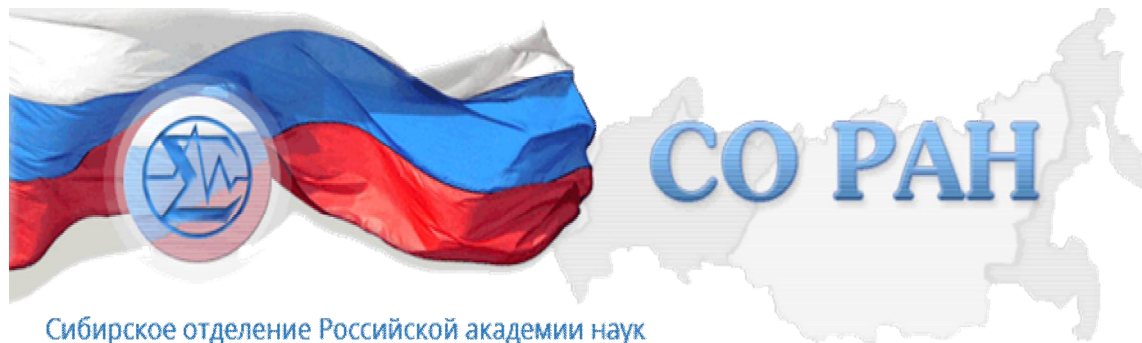
С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что образцы прокаленного кокса имеют более графитизированную и упорядоченную структуру, чем низкотемпературные предшественники нефтяного кокса.

СЭМ-фотографии показывают образование анизотропной пластинчатой структуры после прокаливания изотропного низкотемпературного кокса.

Таким образом, комплексные исследования кокса показали значительные качественные различия в структуре кокса, полученного при различных температурных условиях, и использованные независимые физико-химические методы могут рассматриваться как необходимые дополнительные инструменты для определения основных свойств кокса и выбора тепловых режимов для получения высококачественных анизотропных игольчатый кокс марки «Super Premium».



**Министерство  
науки и высшего  
образования  
Российской  
Федерации**



Сибирское отделение Российской академии наук

# **Спасибо за внимание!**

**Никитин Андрей Павлович,  
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института  
углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,  
E-mail: [NikitinAndreyP@yandex.ru](mailto:NikitinAndreyP@yandex.ru)**