

А.Ткачев, С.Мищенко, В.Негров,
Н.Меметов, А.Пасько, С.Блинов,
Д.Турлаков

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕРОДНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО МАТЕРИАЛА "ТАУНИТ"

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является синтез углеродных, фуллереноподобных структур, представляющих собой замкнутые, каркасные макромолекулярные системы – нанотрубки или нанотубулены.

Ввиду малых размеров (диаметр трубок – несколько нанометров, а длина – до нескольких микрометров) углеродные наноматериалы (УНМ) представляют собой новый класс квазиодномерных объектов и обладают рядом уникальных свойств: химическая и термическая стабильность, значительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошая электропроводность, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулированию газов, наличие диамагнитных свойств. По мнению экспертов, УНМ перспективны в качестве аккумуляторов водорода, газораспределительных слоев топливных элементов, высокоэффективных адсорбентов, структурных модификаторов конструкционных материалов, добавок в смазочные композиции, лаки и краски, элементов радиоэлектроники. Широко обсуждается использование табулированных углеродных структур в тонком химическом синтезе, биологии, медицине.

Вместе с тем подавляющее большинство публикаций поnanoуглеродной тематике носит обзорный характер либо содержит результаты теоретических разработок или лабораторных исследований. Лишь единицы исследователей завершают работы практическими рекомендациями по внедрению разработанных технологий в конкретные производства.

Существуют два основных способа получения УНМ. Первый состоит в испарении графита и последующей конденсации продукта при охлаждении паров. Второй основан на термическом разложении углеродсодержащих газов, сопровождающимся газофазным выделением нанокристаллического углерода на металлических катализаторах (CVD-процесс).

Опыт мировых производителей УНМ, среди которых лиди-

руют США, Япония, Китай и Южная Корея, свидетельствует, что наиболее адаптированным к промышленному использованию является CVD-метод синтеза углеродных наноструктур. Относительно "мягкие" режимы (атмосферное давление, температура до 700 °С, доступные и дешевые катализаторы – металлы 3-й группы) и углеводородное сырье (метан, пропан, ацетилен и т.п.) позволяют использовать при создании основных технологических аппаратов для синтеза УНМ фундаментальные принципы проектирования традиционных каталитических реакторов нефтехимического синтеза, обычные конструкционные материалы и технологии изготовления.

В настоящее время сведения о реализованных в РФ промышленных технологиях получения УНМ отсутствуют. В этой связи представляется актуальной проблема создания отечественного оборудования, реализующего промышленные технологии получения УНМ в количествах и по ценам, делающим возможным практическое использование этих, несомненно, перспективных материалов и изделий на их основе.

В Тамбовском государственном техническом университете совместно с ООО "Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения" и ОАО "Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова" выполнены комплексные работы по созданию промышленных методов получения УНМ с использованием CVD-процесса.

Для оптимизации технологических параметров синтеза УНМ проведены экспериментальные исследования с использованием нескольких вариантов конструкции реакторов (трубчатые, с плоской подложкой и виброожиженным слоем катализатора [1]).

Установлены значения основных параметров процесса – время (20-40 мин); температура (600-680 °С); расход углеводорода (пропанобутановая смесь); толщина слоя катализатора (0,25-0,75 мм) (рис. 1).

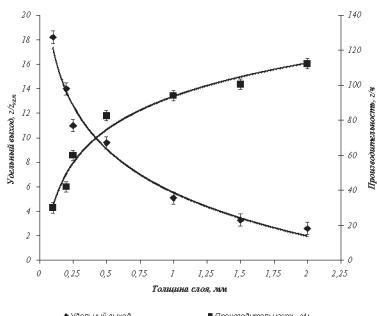


Рис.1. Зависимости производительности и удельного выхода УНМ от толщины слоя катализатора

Разработана технологическая схема получения УНМ в производственных условиях (рис. 2).

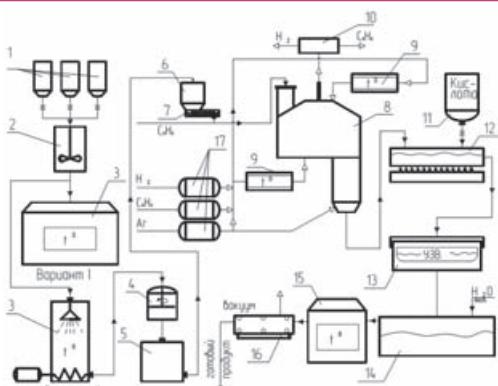


Рис.2. Технологическая схема получения УНМ:
1 – емкости для исходных компонентов катализатора,
2 – смеситель, 3 – реактор для получения катализатора,
4 – измельчитель, 5 – сборник готового катализатора,
6 – бункер-накопитель, 7 – шnekовый дозатор,
8 – реагент, 9 – подогреватели, 10 – разделитель,
11 – емкость для кислоты, 12 – вибростол, 13 – емкость ультразвуковой обработки, 14 – емкость для отмычки,
15 – термошкаф, 16 – вакуумная печь, 17 – фильтры очистки газов

Параллельно исследовались морфологические и физико-механические свойства УНМ, полученных в лабораторных условиях.

Ниже приведены некоторые характеристики УНМ, полученные в ходе проведения совместных исследований с рядом институтов РАН (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Институт физики твердого тела, Институт высокомолекулярных соединений, Институт проблем химической физики), Российским научным центром "Курчатовский институт", другими организациями.

Характеристики УНМ

Наружный диаметр, нм.....	10-60
Внутренний диаметр, нм.....	10-20
Длина, мкм, мин.	2

Средний размер пор, нм	7
Средний объем пор, см ³ /г	0,22
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г, мин.	120
Общий объем примесей, %, макс.	1,5
в т.ч. аморфный углерод.....	0,3-0,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,5
Термостабильность, °С, макс.	700

Результаты свидетельствуют, что синтезированные УНМ – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в форме фрактальных структур микрометрических размеров, представляющие собой многослойные пакетированные нанотрубки с преимущественно конической формой графеновых слоев.

На основе аналитических исследований и лабораторных испытаний подготовлено техническое задание на разработку конструкторско-технологической документации опытно-промышленного реактора, которая была выполнена специалистами ОАО "Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова".

Поскольку опыт проектирования и изготовления подобных реакторов в РФ и сведения об аналогичном зарубежном оборудовании отсутствовали, принципы аналогового проектирования не могли быть применены.

Для установленной производительности в несколько тонн УНМ в год было признано нецелесообразным использование трубчатой модели аппарата, поскольку в условиях проточного реактора и его значительных размеров невозможно поддержание стабильных режимов работы оборудования.

Разработчики отказались от резистивного обогрева корпуса, расположив кварцевые нагреватели общей мощностью 35 кВт непосредственно в реакционной зоне, что позволило создать в ней равномерное температурное поле. Было найдено решение, позволившее осуществлять подачу мелкодисперсного порошкообразного катализатора (Ni/Mg) и выгрузку готового продукта без разгерметизации аппарата, что обеспечивало его непрерывную работу в течение 8-10 часов. Это время может быть существенно увеличено, так как оно лимитируется только объемами бункера-дозатора катализатора и емкости для сбора готовой продукции [2].

В процессе синтеза катализатор, расположенный тонким слоем на подложке, находится в неподвижном состоянии, что обеспечивает стабильность параметров образования нанокристаллов и, как следствие, постоянство характеристик получаемого УНМ. Примененная система подачи и распределения в реакционном пространстве газообразного углеводорода позволила полностью устранить унос катализатора, характерный для реакторов трубчатого типа.

Материал основных деталей реактора – сталь 08Х18Н10Т. Схема реактора (габариты 3700Х2800Х2000 мм) показана на рис. 3, а его фотография на рис. 4.

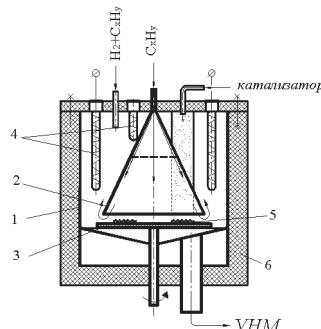


Рис.3. Схема работы опытно-промышленного реактора:
1 – корпус; 2 – газораспределительное устройство;
3 – диск-поворотный (подложка); 4 – электронагреватели;
5 – катализатор; 6 – теплоизоляция



Рис.4. Опытно-промышленный реактор для синтеза УНМ

Синтез углеродных наноструктур включает следующие стадии:

- нагрев реакционного пространства до 550-680 °C;
- продувку реактора инертным газом (Ar, He);
- подачу (напыление) катализатора на вращающийся диск (подложку);
- подачу углеводородного газового компонента, сопровождающую образованием УНМ;
- выгрузку готового продукта.

После этого проводится напыление катализатора, и цикл повторяется без разгерметизации и охлаждения реактора.

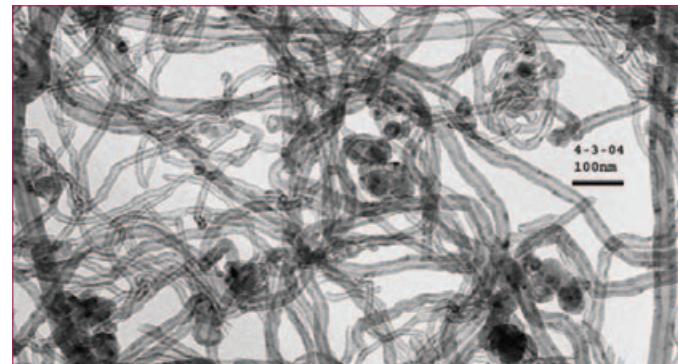


Рис.5. Микроструктура полученных УНМ

Конструкция реактора и реализуемые в нем технологии защищены патентами РФ.

Результаты опытно-промышленной эксплуатации реактора свидетельствуют о надежности его систем, а полученный наноматериал – многослойные нанотрубки с наружным диаметром 20-40 нм и длиной от двух микрометров (рис.5) – имеет достаточно высокую чистоту > 99% (после кислотной отмыки).

Синтезируемый продукт, который реализуется под торговой маркой "Таунит", хорошо диспергируется, не слеживается при длительном хранении, не пылит, удовлетворительно распределяется в органических и неорганических жидкых средах (в присутствии ПАВ).

Используемая технология позволяет в достаточно широких пределах варьировать морфологические и физико-механические параметры УНМ, адаптируя их к условиям применения в конкретных технологиях.

Авторы готовы предоставить образцы материала и обеспечить его поставку в промышленных объемах, а также оказать содействие по внедрению "Таунита" в конкретные технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, (проекты 06-08-00730-а, 06-08-96354-р).

ЛИТЕРАТУРА

1. Меметов Н.Р., Пасько А.А., Ткачев А.Г. Перспективы промышленного синтеза углеродных нановолокон каталитическим пиролизом углеводородов. Сб. трудов VII Международной научной конференции "Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоеффективных процессов и оборудования". – Иваново, 2005. – с. 213-216.
2. Ткачев А.Г. и др. Углеродные наноматериалы "Таунит": исследование, производство, применение. // Нанотехника, 2006. - №2. – с. 17-21.