

И.Ю. Малиневская, аспирант  
О.В. Гушель, магистрант  
Н.Ф. Колесник, профессор, д.т.н.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА НА СКОРОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНОГО ОСАДКА ПРИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСПАДЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

*Запорожская государственная инженерная академия*

Проаналізовано стан питання про вплив водню та водяної пари на кінетику термокаталітичного розпаду монооксиду вуглецю та морфологію вуглецевого осаду.

Проанализировано состояние вопроса по влиянию водорода и водяного пара на кинетику термокаталитического распада монооксида углерода и морфологию углеродного осадка.

*Введение.* Особое место среди современных углеродных материалов занимают так называемые дисперсные металлоуглеродные композиции (МУК) – сравнительно новый класс материалов, получаемых путем термокаталитического распада углеродсодержащих газов на металлах группы железа. В процессе взаимодействия металлов с газами происходит выделение углерода и разрушение структуры катализаторсодержащего материала, так что конечный продукт представляет собой дисперсный углеродный материал, в котором сравнительно равномерно распределен металл-катализатор.

Весьма существенное влияние на распад монооксида углерода оказывает состав  $CO$ -содержащего газа, в частности, наличие в нем водорода и водяного пара. Однако отсутствует единое мнение о влиянии этих добавок не только на скорость распада монооксида углерода, но также и на морфологию осажденного углерода [1].

*Формулировка цели.* Цель данной работы заключается в рассмотрении и анализе известных данных по влиянию водорода и водяного пара на скорость образования МУК и морфологию углеродного осадка.

*Основная часть исследований.* С целью исследования влияния содержания водорода и водяного пара на кинетику термокаталитического распада монооксида углерода на металлах группы железа проводили эксперименты как на химически чистых металлооксидных препаратах, так и на железорудных материалах различного химического состава, а также на специально подготовленных смесевых катализаторах.

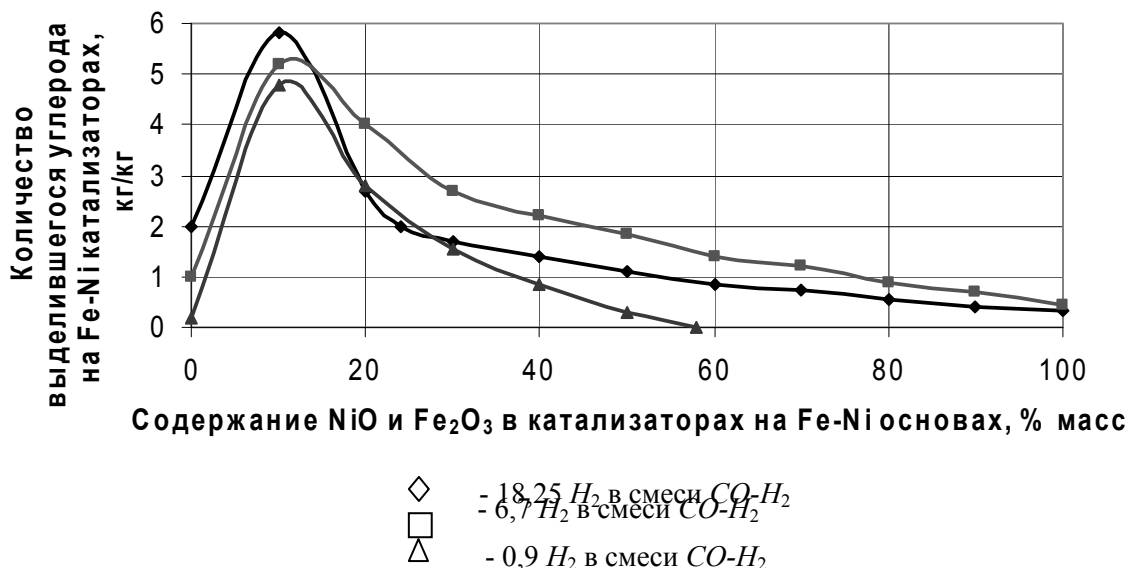
Первые систематические исследования реакции распада монооксида углерода в присутствии железорудных материалов были проведены в тридцатых годах XX-го века [2]. Распад монооксида углерода на различных материалах (железо, никель, кобальт, хром, марганец, алюминий, цинк, медь и их оксиды) изучен в работе [3]. Было установлено, что из всех исследованных материалов каталитическую активность проявляют только материалы, содержащие железо, никель и кобальт. А.Джулиард с сотрудниками [4], исследуя кинетику взаимодействия монооксида углерода с закисью никеля при температуре 600 °С, пришли к выводу, что «совершенно чистый никель» не катализирует распад монооксида углерода, но после насыщения его водородом он приобретает каталитические свойства.

Существенной особенностью синтеза МУК на никеле является то обстоятельство, что определенному составу газовой фазы в широком интервале значений концентраций водорода соответствует своя оптимальная температура. В отсутствие водорода она

находится на уровне 600 °С, при этом наблюдаются невысокие скорости распада монооксида углерода.

Введение в газовую фазу водорода приводит не только к значительному увеличению скорости синтеза МУК, но и к смещению оптимума в область более низких температур [5]. Кроме этого, повышение концентрации водорода в смеси  $CO-H_2$  для случая реализации процесса в области низких температур приводит к сокращению длительности индукционного периода, необходимого для формирования активного катализатора.

Следует отметить, что введение водорода в газовую фазу  $CO$ -содержащего газа, которым обрабатывали катализаторы на железо-никелевой основе, оказывает различное влияние на характер кинетических кривых восстановления и науглероживания. В одном случае добавки водорода (до 18,25 %) приводят к некоторому снижению скорости образования углерода, в другом – добавки водорода (с 0,9 до 6,7 %) приводят к увеличению скорости восстановления и сокращению индукционного периода, причем скорость термokatалитического распада монооксида углерода для обеих газовых сред оказывается практически одинаковой (рис. 1). Кроме того, увеличение содержания водорода в реакционном газе способствует уменьшению диаметра углеродистых волокон [6].



**Рисунок 1** - Влияние водорода на количество отложившегося углерода на железо-никелевых катализаторах

В работе [7] установлено, что в процессе синтеза МУК на железном катализаторе при отсутствии водорода наблюдаются относительно невысокие скорости распада монооксида углерода, а введение в реакционную газовую фазу водорода позволяет существенно форсировать процесс. Исследования комплексного влияния температуры и состава смеси  $CO-H_2$  на кинетику науглероживания кобальтового катализатора [8] показали, что с увеличением содержания водорода в смеси «высокотемпературный» максимум смещается в область более низких температур.

Авторы работы [9], которые исследовали смеси, содержащие ОСК (суперконцентрат Оленегорского месторождения) и  $Co_3O_4$ , в разном соотношении (богатых оксидом  $Co_3O_4$  и богатых ОСК), установили, что добавки водорода в газовую фазу влияют на результат для каждого из составов смесей катализатора одинаковым образом. В некоторых случаях (для смесей богатых оксидом кобальта) изменялся характер кинетических кривых. Присутствие

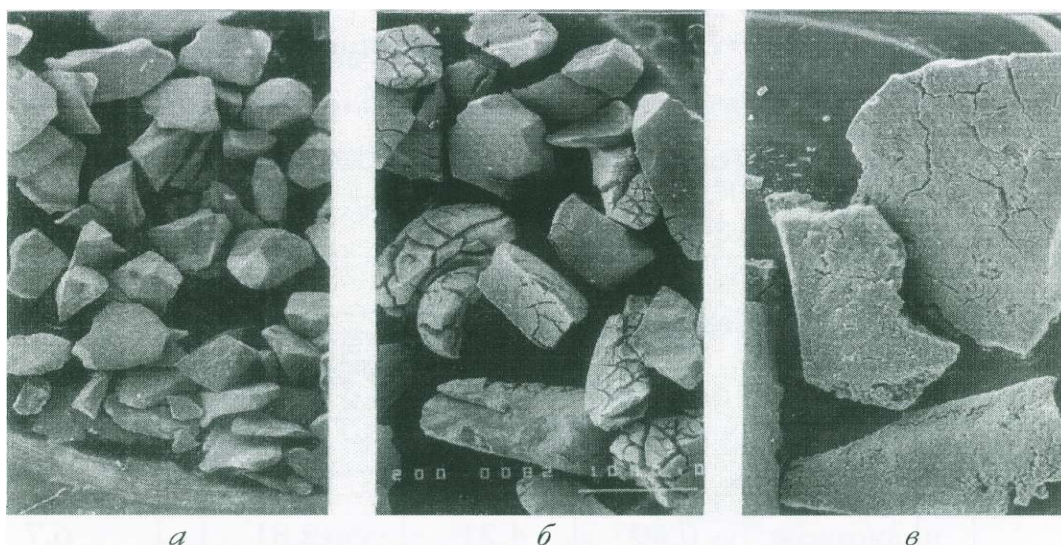
водорода сопровождается изменением длительности индукционного периода, связанного с формированием активной формы катализатора.

Скорость отложения углерода при термokatалитическом распаде его монооксида на металлах группы железа в присутствии водорода в значительной степени определяется соотношением скоростей образования и распада гидрокарбонильных комплексов [10].

При добавке водорода в  $CO-H_2$  смесь и смесь состава, % масс.: 40 ОСК, 40  $Co_3O_4$ , 20 ОХР (суперконцентрат Орско-Халиловского комбината) увеличивается скорость термokatалитического распада монооксида углерода.

Процесс термokatалитического распада монооксида углерода на чистых катализаторообразующих материалах зависит от содержания водорода в газовой смеси  $CO-H_2$ . Оказалось, что и для смесевых катализаторообразующих материалов добавки водорода к реакционному газу приводят не только к существенному увеличению средней скорости науглероживания, но и к понижению температуры процесса – от 560 до 500 °С. Следует отметить, что присутствие водорода является решающим фактором ускорения термokatалитического распада монооксида углерода: этот эффект проявляется при различных температурах, давлениях и на различных катализаторах, то есть носит универсальный характер.

В работе [11] показано, что увеличение концентрации водорода в смеси  $CO-H_2$  ускоряет формирование активной фазы катализатора и образование на его поверхности реакционноспособных комплексов, что, в итоге, сопровождается повышением скорости термokatалитического разложения монооксида углерода на переходных металлах группы железа.



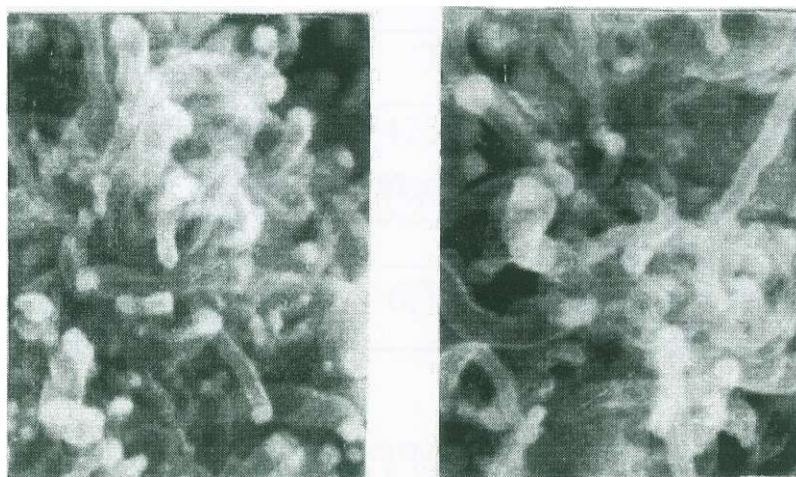
**Рисунок 2** – Фотографии частиц до (а) и после обработки  $Fe_2O_3$  в токе сухого (б) и влажного (в) оксида углерода [12]

Углеродный осадок на катализаторе обычно имеет сложное строение и содержит несколько форм углерода. Аморфный и волоконный углерод образуется преимущественно при низких температурах, пластинчатый – при повышенных, а при умеренных температурах (450...550 °С) обнаруживаются все формы одновременно.

В работе [12] изучали обработку  $Fe_2O_3$  в токе сухого и влажного оксида углерода. Обработка оксида железа сухим монооксидом углерода приводит к небольшому увеличению объема каждой частицы, в то время как во влажном монооксиде углерода наблюдается сильное разбухание частиц и их разрушение (рис. 2). Отличительной

особенностью осадков, полученных во влажном газе, является их "усоподобная" (волоконная) структура.

В той же работе [12] показано, что при низких давлениях водяного пара продукты взаимодействия имеют чешуйчатую структуру, а при увеличении содержания водяного пара в смеси наряду с чешуйчатым углеродом появляется волоконный. При давлении водяного пара, близком к оптимальному значению ( $\approx 1,73$  кПа) осадок имеет преимущественно волоконную структуру. Такая же структура сохраняется и при давлении водяного пара выше оптимального значения, однако степень совершенства углеродных «усов» в этих случаях заметно снижается (рис. 3).



**Рисунок 3** – Микроструктура продуктов взаимодействия  $Fe_2O_3$  со смесью  $CO-H_2$  [12]

Как следует из приведенных выше результатов, морфология углеродного осадка в значительной степени определяется содержанием водяного пара в смеси  $CO-H_2O$ .

Рассмотрим варианты, отвечающие различным содержаниям водяного пара в реакционной смеси.

1.  $P_{H_2O} < P_{H_2O}(\text{opt})$ . Нехватка водяного пара в реакционном газе поддерживает соотношение  $V_d/V_c$  (где  $V_d$  – скорость диффузионного отвода углерода,  $V_c$  – скорость выделения углерода на катализаторе) на уровне, при котором выделение углерода в системе протекает по «цементитному» механизму с образованием только чешуйчатой формы углерода.

2.  $P_{H_2O} \approx P_{H_2O}(\text{opt})$ . В этом случае углеродный осадок представляет собой механическую смесь чешуйчатого и волоконного углерода. Скорость образования волоконного углерода в несколько раз превышает скорость образования чешуйчатого.

3.  $P_{H_2O} > P_{H_2O}(\text{opt})$ . В присутствии достаточных количеств водяного пара в системе создаются условия для образования более активного катализатора, способного продуцировать волоконный углерод. Необходимым условием его появления в системе является некоторое пересыщение водородом поверхности исходного катализатора.

Увеличение содержания водяного пара в рабочем газе выше оптимального для температуры  $513^\circ C$  значения приводит к уменьшению количества адсорбционных центров на поверхности катализатора, доступных для адсорбции монооксида углерода и, следовательно, к уменьшению эффективной концентрации промежуточных комплексов. Как следствие, снижается скорость выделения углерода и уменьшается вероятность образования «активных участков», ответственных за рост углеродных «усов». Избыток

водяного пара в газе сказывается также и на степени совершенства «усов»: с увеличением давления водяного пара их дефектность возрастает.

*Заключение:*

- увеличение содержания водорода в смеси  $CO-H_2$  приводит к уменьшению диаметра углеродных волокон на катализаторе на железно-никелевой основе;
- добавки водорода к газовой смеси  $CO-H_2$  значительно ускоряют процесс получения МУК на железо-кобальтовой основе;
- увеличение в смеси  $CO-H_2$  содержания водорода приводит к росту скорости науглероживания катализаторов примерно на порядок.
- обнаружено сильное ускоряющее влияние добавок водяного пара к монооксиду углерода на скорость науглероживания железного катализатора в интервале температур 490...550 °С, причем каждой температуре отвечает свое оптимальное содержание водяного пара в смеси  $CO-H_2O$ ;
- при науглероживании железного катализатора смесью  $CO-H_2-H_2O$  ускоряющее влияние водяного пара снижается по мере увеличения содержания водорода в смеси;
- при взаимодействии монооксида углерода с металлами группы железа углерод, выделяющийся на катализаторе, кристаллизуется в двух морфологических формах – чешуйчатой и волоконной, причем соотношение морфологических форм зависит от условий получения осажденного углерода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry T. F.* Influence of Impurities and Role of Iron Carbides in Deposition of Carbon Monoxide / T. F. Berry, R. N. Ames, R. B. Snow // J. Amer. Ceram. Soc. – 1956. – Vol. 39. – № 9. – P. 308-318.
2. *Bone W. A.* An experimental inquiry into the interactions of gases and ore in the blast-furnace. Part 1. At temperatures up to 650 °C / W. A. Bone, L. Reeve, H. L. Saunders // J. Iron and Steel Inst. – 1927. – № 1. – P. 33-51.
3. *Baukloh W.* Der Einfluß Verschiedener Metalle und Metalloxide auf die Kohlenoxydspaltung / W. Baukloh, G. Hieber // Zeit. anorg. allgem. Chemie. – 1936. – B. 226. – № 4. – S. 322-332.
4. *Julliard A.* Kinetik Study of the Dissociation of Carbon Monoxide accompanying the Reduction of Metallic Oxides / A. Julliard, R. Rayet, A. A. Lude // Disc. Farad. Soc. – 1948. – № 4. – P. 193-196.
5. Влияние состава смеси  $CO-H_2$  и температуры на кинетику диспропорционирования CO на никелевом катализаторе / С. С. Кудиевский, И. И. Амосенок, В. А. Вершинин, Н. Ф. Колесник // Известия Вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 11. – С. 17-18.
6. Кудиевский С. С. Особенности морфологии металлоуглеродных композиций на основе никеля / С. С. Кудиевский, Н. Ф. Колесник, С. А. Нагорнов // Металлургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2006. – Вип. 13. – С. 70-75.
7. Термокаталитический распад монооксида углерода: монография / Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, А. Г. Кириченко, О. В. Прилуцкий. – Запорожье: ЗГИА, 2006. – 304 с.
8. Особенности кинетики газофазного осаждения углерода на кобальтовом катализаторе / И. И. Амосенок, Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, В. А. Вершинин // Поверхность. Физика, химия, механика, – 1991. – № 8. – С. 145-149.
9. Кудиевский С. С. Особенности кинетики синтеза металлоуглеродных композиций на катализаторах состава Fe-Co / С. С. Кудиевский, А. Г. Кириченко, Е. А. Сдобнова // Металлургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2006. – Вип. 13. – С. 75-80.
10. *Audier M.* Disproportionation of CO Iron-Cobalt Alloys. 2. Kinetic study on Alloys of different compositions / M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain // Carbon. – 1983. – Vol. 21. – № 2. – P. 99-103.
11. Кириченко А. Г. Экспериментальное исследование влияния водорода на скорость термокаталитического распада монооксида углерода / А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский // Металлургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – Вип. 17. – С. 5-11.

12. Колесник Н. Ф. Влияние водяного пара на кинетику распада окиси углерода и морфологию углеродного осадка / Н. Ф. Колесник, Дж. Сент-Пьерр // Сб. научн. трудов по химической технологии. – Киев: Наукова думка, 1981. – №4 (118). – С. 5-9.

Стаття надійшла до редакції 25.11.2010 р.  
Рецензент, проф. С.А. Воденніков