

А.Г. Кириченко, ассистент

И.Ю. Кулиш, аспирант

Н.Ф. Колесник, профессор, д.т.н.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА СТРУКТУРНО-КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ФОРМ

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто питання впливу кількості монооксиду вуглецю в СО-вмісних газових сумішах на швидкість термokatалітичного розпаду. Встановлено фазовий склад продуктів взаємодії. Виявлено вплив вмісту СО на морфологію вуглецевого осаду.

Рассмотрены вопросы влияния количества монооксида углерода в СО-содержащих газовых смесях на скорость термokatалитического распада. Установлен фазовый состав продуктов взаимодействия. Выявлено влияние содержания СО на морфологию углеродного осадка.

Введение. Одним из основных факторов протекания реакции термokatалитического распада монооксида углерода является состав газовой фазы. Скорость науглероживания и карбидирования катализаторов определяется количеством СО в газовой смеси. Кинетика карбидирования железа указывает на то, что количество карбидных фаз увеличивается с повышением содержания СО. В то же время до сих пор не существует единого мнения о тождественности механизмов взаимодействия газовых смесей с катализаторообразующими материалами при низком и высоком содержании СО.

Анализ практических данных и достижений. В последнее время было издано много работ, посвященных науглероживанию железа, в которых было предложено несколько механизмов взаимодействия катализаторообразующего материала с СО [1-13]. В работах [10,11] показано, что при низком содержании СО между цементитом и углеродом формируются частицы металла. Увеличение содержания СО в газе приводит к замедлению этого процесса вплоть до полного исчезновения металла, то есть цементит контактирует непосредственно со слоем углерода. Исследование [12] указывает, что при использовании газа с высоким содержанием СО в образцах присутствует цементит и отсутствует железо в углероде.

Кинетика карбидирования железа и распада цементита указывает, что количество карбидных фаз на ранних стадиях взаимодействия растет с увеличением содержания СО. Максимальное количество карбидов характерно для объемной доли СО в газовой смеси порядка 75...80 % и затем несколько уменьшается при дальнейшем увеличении содержания СО. При низкой объемной концентрации СО процесс карбидирования в большей степени зависит от взаимодействия $CO + H_2 = C + H_2O$. При повышении содержания СО вклад реакции $2CO = C + CO_2$ становится основным [11].

Кинетика распада цементита была исследована в работе [13] при изучении получения карбида железа. Авторы установили, что цементит, полученный при взаимодействии железной руды и газовой смеси CH_4-H_2 , распадается на железо и графит. Они также полагали, что самая высокая скорость распада цементита наблюдается при температуре 600 °С. Сравнивая результаты настоящего исследования с результатами работы [11], полученными при температуре 700 °С, установили, что коэффициент распада цементита при 600 °С превосходит таковой

при 700 °С. Следует отметить, что термодинамическая вероятность распада цементитной составляющей достаточно высока [14]. Поэтому можно предположить возможность формирования железа и углерода в результате распада карбида. Действительно, при карбидировании газовыми смесями отдельные частицы железа или частицы железа, объединенные в некий «железный слой», формируются на границе «цементит-углерод». Содержание CO в газовой смеси и определяет формирование слоя частиц железа между цементитом и образующимся углеродом по ходу процесса. Явление формирования частиц железа между цементитом и углеродом при температуре 700 °С изучалось в работах [10,11]. При данной температуре это явление проявляется при содержании CO 5 % или ниже. Было доказано, что железо, как продукт реакции распада цементита, связывает цементит и углерод. При низкой активности углерода при распаде цементита формируются частицы железа с образованием пленки между углеродом и цементитом. Предполагается, что то же самое явление также происходит при других температурах с соответствующим низким содержанием CO в газе, разность лишь в том, что критическое содержание CO для формирования этого явления меняется с температурой.

Формулировка цели. Цель настоящего исследования состояла в выявлении закономерностей влияния содержания CO на кинетику науглероживания металлов группы железа и морфологию получаемого углеродного осадка.

Методика исследований. Для поэтапного анализа скорости распада монооксида углерода на катализаторах были проведены опыты по методу «прерванный эксперимент» (рис. 1) на термогравиметрической установке [15] с последующим рентгеноструктурным и микроскопическим анализом полученных продуктов.

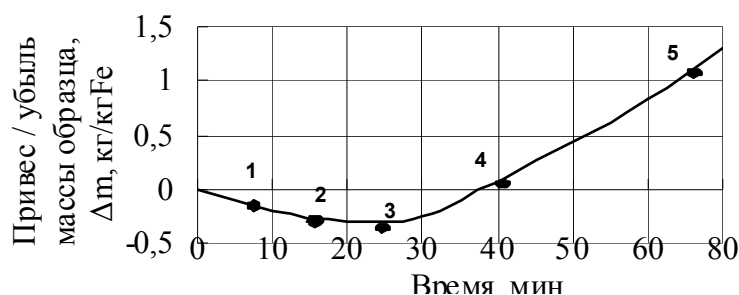


Рисунок 1 – Кинетика взаимодействия CO -содержащего газа (объемная доля, %: $CO = 90,5$; $H_2 = 8,5$; $N_2 = 1,0$) с Fe_2O_3 при температуре 500 °С
точки на кривых - моменты прерывания эксперимента

Результаты и обсуждение. Скорость формирования карбидных и углеродных фаз находится в зависимости от активности углерода в газовой фазе, а именно от содержания CO в смеси (рис. 2).

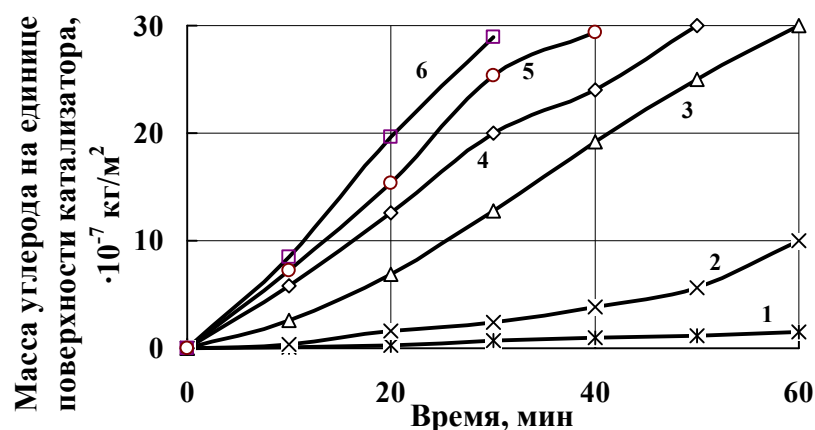


Рисунок 2 – Кинетика науглероживания катализаторов при 550 °C в CO-H₂-газовой смеси с различным содержанием CO:
1 - 3 %; 2 - 7,5 %; 3 - 34 %; 4 - 58 %; 5 - 97 %; 6 - 77,5 %

Скорость процесса по мере увеличения объемной доли монооксида углерода значительно увеличивается. При низких значениях концентрации CO количество активных центров на поверхности металлического катализатора, способных быть вовлеченными в процесс адсорбции, поверхностной и объемной диффузии и последующего химического превращения с непосредственным образованием карбидного соединения, значительно превышает количество адсорбирующихся молекул CO.

Однако следует признать, что высокие значения концентрации CO не приводят к сколь-нибудь значительным изменениям характера процесса. При высоких значениях содержания CO в газовой атмосфере сказывается явная нехватка свободных реакционных центров, либо недостаточная скорость протекания последующих стадий, либо интенсивность отвода продуктов взаимодействия. По-видимому, начальная стадия для данных зависимостей с различным содержанием CO является лимитирующей. Оптимальным значением следует признать объемную долю 80...95 % CO в реакционной газовой смеси.

В табл. 1 представлены данные поэтапного рентгеноструктурного анализа восстановления и науглероживания образца. На четвертом и пятом этапах в полученных образцах наряду с карбидом железа Fe₂C и углерода отмечено наличие карбидов железа Fe₃C и Fe₂₀C₃.

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов восстановления и науглероживания (номер этапа соответствует моментам прерывания эксперимента на рис. 1)

Объемная доля компонентов газовой фазы, %	Этапы	Величина интерференционного максимума, мм						
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	α-Fe	FeO	Fe ₂ C	C	Прим.
аргон – 100	спекание (20 мин)	25	-	-	-	-	-	-
	0	25	-	-	-	-	-	-
оксид углерода – 90,5 водород – 8,5 азот – 1,0	1	-	2	-	-	-	-	-
	2	-	35	-	-	-	-	-
	3	-	-	8	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	15	20	Fe ₂₀ C ₃
	5	-	-	-	-	27	108	Fe ₃ C

На рис. 3 представлены поперечные сечения карбидированных образцов, полученных в результате взаимодействия катализатора с газовыми смесями с

различной объемной долей CO (от 1 до 95 %). Для всех значений концентраций CO , кроме 1 %, отмечено формирование толстого слоя углерода на поверхности цементита и отсутствие частиц железа между ними. Анализ снимков также показывает, что с увеличением содержания CO в газе толщина слоя углерода увеличивается, и он проникает в слой цементита.

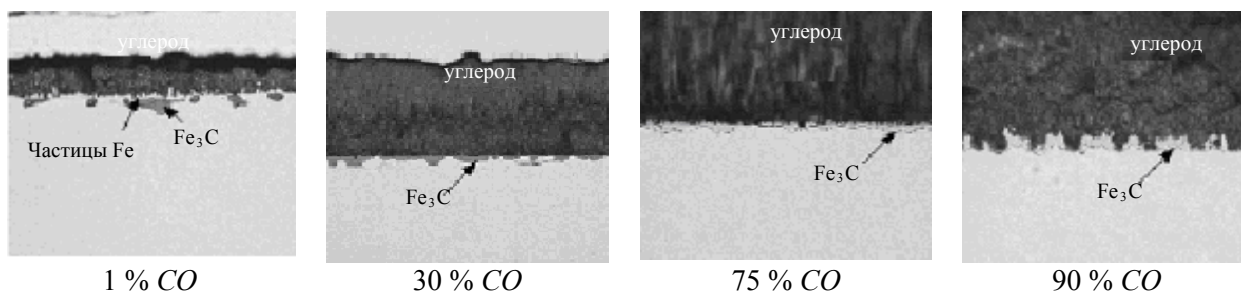


Рисунок 3 – Металлографические исследования катализаторов, науглероженных при 600 °C в $CO-H_2-H_2O$ -газовой смеси с различным содержанием CO [10]

Состав газовой композиции также влияет на морфологию углерода на поверхности. Для анализов использовали растровый электронный микроскоп с высоким разрешением.

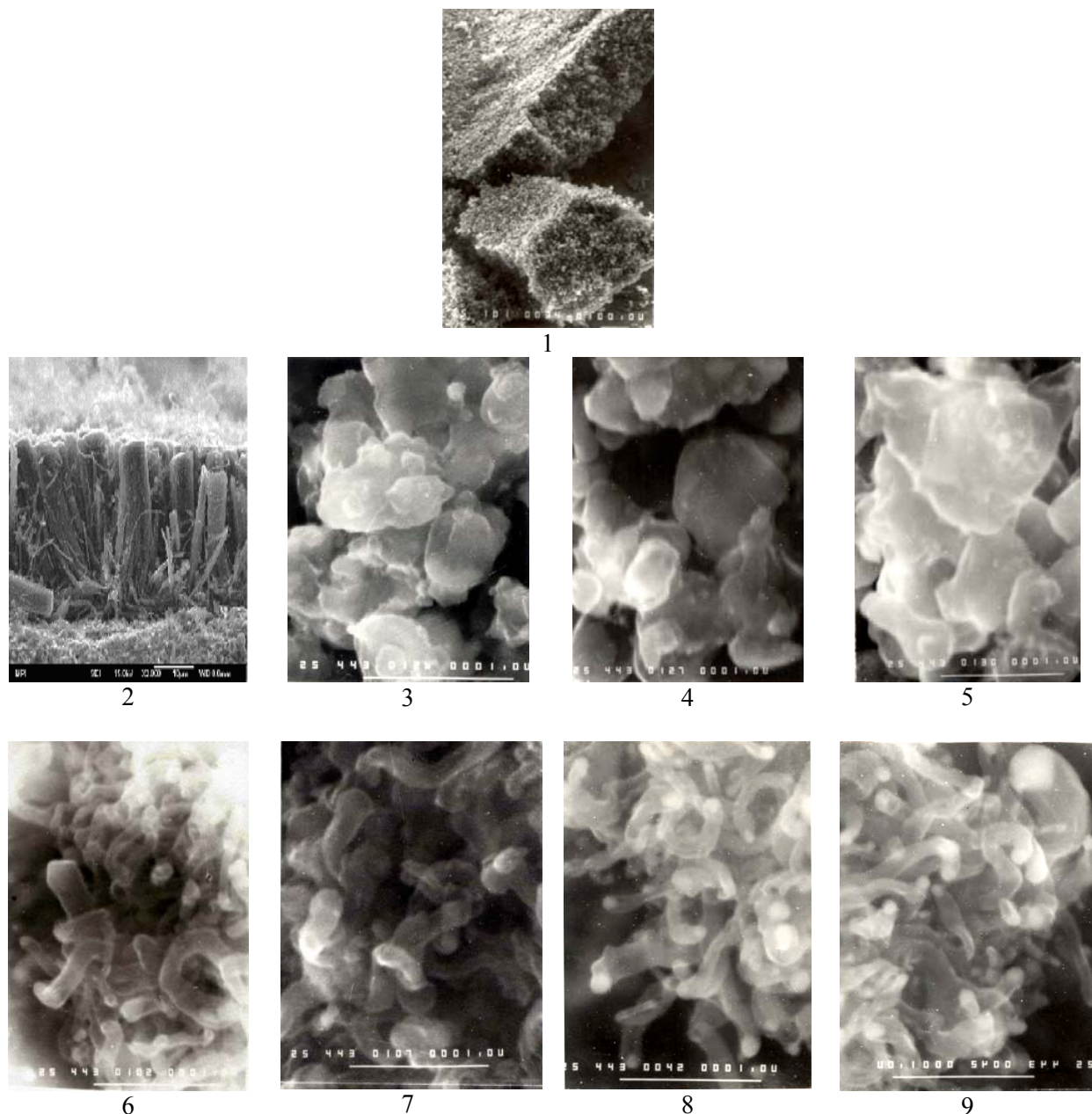
В полученных образцах были обнаружены две морфологические формы углерода: углеродные нанотрубки и блочный графит (рис. 4). Исследование формирования углеродистых отложений в газе с объемной долей CO 75 % показало, что графитовые блоки составлены из графитовых столбцов. Непрерывные нанотрубки развиваются к вершине от поверхности из промежутков между этими столбцами и распределяются предпочтительно по шероховатостям. Очень тонкие и непрерывные элементарные нанотрубки (волокна) обнаружены в газах с очень низкой (1...5 %) и очень высокой (95 %) объемной долей CO . Диаметр этих непрерывных элементарных нанотрубок (нитей) приблизительно 30 нм. Для объемной доли CO от 5 и 95 % характерны длинные и крупные непрерывные элементарные нанотрубки. Формирование непрерывных элементарных нанотрубок было основано на приоритете о наличии шероховатостей. Считалось, что деформируемый участок выгоден для диффузии углерода и зародышеобразования, которое, в свою очередь, ускоряет формирование волокнистой либо трубчатой углеродной наноструктуры.

Таким образом, углеродные нанотрубки обнаружены во всех опытах. При низкой объемной доле CO (1...5 %) обнаружены тонкие непрерывные элементарные нанотрубки (нити) [рис. 4 (6-7)]. При увеличении объемной доли CO до 30 % формируются длинные и крупные непрерывные элементарные нанотрубки (волокна), которые впоследствии трансформируются в столбцы [рис. 4 (2)]. Эта тенденция достигает максимума при объемной доле CO 75 % [рис. 4 (3-5)], когда столбчатая форма углерода принимает вид блоков. При дальнейшем повышении объемной доли CO до 95 %, непрерывные элементарные нанотрубки становятся длинными и, нередко, замкнутыми [рис. 4 (8-9)].

Электронно-микроскопические исследования образцов углеродных осадков показали, что, в зависимости от условий реализации процесса, структура образующегося карбида и исходного металла-катализатора претерпевает существенные изменения. Материал, полученный при низких температурах и

относительно высоких содержаниях водорода в реакционных газах, является более дисперсным, что и обуславливает увеличение его удельной поверхности.

Активность катализатора может быть существенно увеличена за счет улучшения структурных характеристик образующейся его активной фазы при благоприятных изменениях соотношения скоростей ее образования и гибели. Экспериментальным подтверждением этому являются данные об образовании двух активных форм катализатора на одном и том же катализаторообразующем материале в процессе предварительной обработки последнего СО-содержащим газом.



1 - общий вид науглероженного образца (x 100); 2 - столбчатый углерод (x 44000);
3-5 - блочный углерод (x 44000); 6-9 - углеродные нанотрубки (x 44000)

Рисунок 4 – Электронно-микроскопическое исследование морфологических форм углерода

Выводы. Состав реакционного газа является одним из основных факторов, определяющим скорость процесса термokatалитического распада монооксида

углерода и морфологию полученных продуктов. По результатам проведенных экспериментов установлено, что:

– объемная доля монооксида углерода в газовой фазе должна находиться в диапазоне 75...85 %;

– объемная доля водорода в реакционной смеси $CO-H_2$ в пределах 4...7 % существенно интенсифицирует процесс распада монооксида углерода и процесс карбидирования железа во всем диапазоне исследуемых температур независимо от природы исходного катализаторообразующего материала.

В структуре углеродного осадка на поверхности катализатора в процессе распада монооксида углерода обнаружены две морфологические формы углерода: углеродные нанотрубки и блочный графит. Структура, свойства и геометрические характеристики образующихся форм углерода определяются его активностью в газовой фазе, а именно концентрацией CO в науглероживающей газовой смеси. Поэтому, варьируя состав газовой фазы, можно получить углеродные наноматериалы с заданными структурно-качественными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grabke, H. J.* On the mechanism of catastrophic carburisation: metal dusting [Text] / H. J. Grabke, R. Krajak, J. C. Nava Paz // Corros. Sci. – 1993. – Vol. 35. – Pp. 1141-1150.
2. *Nava Paz, J. C.* Metal dusting [Text] / J. C. Nava Paz, H. J. Grabke // Oxid. Met. – 1993. – Vol. 39. – Pp. 437-456.
3. *Grabke, H. J.* Mechanisms of metal dusting of low and high alloy steels [Text] / H. J. Grabke // Solid State Phen. – 1995. – Vol. 41. – Pp. 3-15.
4. *Grabke, H. J.* Carburization and metal dusting on iron [Text] / H. J. Grabke, E. M. Müller-Lorenz, A. Schneider // ISIJ Int. – 2001. – Vol. 41. – Pp. 1-8.
5. *Grabke, H. J.* Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting [Text] / H. J. Grabke // Mater. Corros. – 1998. – Vol. 49. – Pp. 303-308.
6. *Chun, M.* Relationship between coking and metal dusting [Text] / M. Chun, T. A. Ramanarayanan, D. J. Mumford // Mater. Corros. – 1999. – Vol. 50. – Pp. 634-639.
7. *Pippel, E.* Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys [Text] / E. Pippel, J. Woltersdorf, R. Schneider // Mater. Corros. – 1998. – Vol. 49. – Pp. 309-316.
8. *Zeng, Z.* Investigation of metal-dusting mechanism in Fe-base alloys using raman spectroscopy, x-ray diffraction, and electron microscopy [Text] / Z. Zeng, K. Natesan, V. A. Maroni // Oxid. Met. – 2002. – Vol. 58. – Pp. 147-170.
9. *Toh, C. H.* Metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys under cyclic conditions [Text] / C. H. Toh, P. R. Munroe, D. J. Young // Oxid. Met. – 2002. – Vol. 58. – Pp. 1-21.
10. *Schneider, A.* Iron layer formation during cementite decomposition in carburising atmosphere [Text] / A. Schneider // Corros. Sci. – 2002. – Vol. 44. – Pp. 2353-2365.
11. *Zhang, J.* Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron [Text] / J. Zhang, A. Schneider, G. Inden // Corros. Sci. – 2003. – Vol. 45. – Pp. 281-299.
12. *Zhang, J.* Characterisation of the coke formed during metal dusting of iron in $CO-H_2-H_2O$ gas mixtures [Text] / J. Zhang, A. Schneider, G. Inden // Corros. Sci. – 2003. – Vol. 45. – Pp. 1329-1341.
13. *Zhang, J.* Cementite formation in CH_4-H_2-Ar gas mixture and cementite stability [Text] / J. Zhang, O. Ostrovski // ISIJ Int. – 2001. – Vol. 41. – Pp. 333-339.
14. *Кириченко, А. Г.* Термодинамический анализ процесса карбидирования в системе Fe-O-C [Текст] / А. Г. Кириченко // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА. – 2005. – Вип. 11. – С. 39-45.

15. *Острик, П. Н.* Экспериментальное исследование и методика расшифровки гетерогенного восстановительного процесса в системе Fe-C-O-H [Текст] / П. Н. Острик, Н. Ф. Колесник // Новые методы исследований процессов восстановления металлов. – М. : Наука, 1974. – С. 20-23.

Стаття надійшла до редакції 26.02.2012
р.

Рецензент, проф. С.А. Воденніков