

The process of the low temperature compaction for porous structure of carbon composite by pyrolytical carbon. There are certain the basic technological parameters of diffusion and decomposition processes for propane in a porous structure.

Keywords: carbon composite, decomposition of propane, pyrolytical carbon, compaction, diffusion

УДК 669.111.35:669.173.23

А. Г. КИРИЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НА МЕТАЛЛАХ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА. ЧАСТЬ 1

На основании анализа накопленных данных представлено феноменологическое описание термокаталитического распада монооксида углерода на металлах подгруппы железа. Представлен анализ стадий взаимодействия: восстановления, карбидирования и выделения углерода на катализаторе.

Ключевые слова: углерод, монооксид, железо, карбидирование, восстановление, катализатор

Введение

Анализ накопленного материала о реакции термокаталитического распада монооксида углерода (ТКР СО) на металлах подгруппы железа позволяет обобщить ранее сформировавшиеся представления и с достаточно большой долей уверенности сформулировать основополагающие понятия сложного механизма взаимодействия СО с катализаторобразующим материалом, подробно выделив особенности полного постадийного протекания процесса.

Первоначальные этапы взаимодействия сводятся к восстановлению и карбидированию металлов с последующим формированием активной фазы катализатора. В адсорбционном слое на поверхности активной фазы идут процессы, приводящие к выделению атомов углерода, диффундирующих затем от мест их образования к фронту кристаллизации. Кристаллизация графита сопровождается разрушением скелета активной фазы и диспергированием катализатора.

Анализ достижений и публикаций

Развитие реакции ТКР СО принято интерпретировать исходя из принципов адсорбционно-каталитической теории, что в конечном итоге не вызывает возражений, хотя ни одна из предложенных доктрин не согласуется достаточным образом с кинетическими данными и не лишена противоречий. Наиболее продуктивным для анализа механизма нам представляется развитие гипотезы [1], предполагающей образование на металлической поверхности промежуточных комплексов, при максимальном учете химических свойств взаимодействующих веществ. Реализация механизма термокаталитического распада СО-содержащих газов на металлах группы железа с нашей точки зрения может осуществляться в двух направлениях: выделение атомов углерода путём разложения карбидных соединений и при распаде гидрокарбонильных комплексов металлов группы железа, образующихся на поверхности катализатора.

Для получения углеродного осадка с заданной морфологией также необходимо четкое представление о пути и механизме диффузии углерода и особенностях

© А. Г. КИРИЧЕНКО, 2013

кристаллизации углерода на поверхности катализатора.

Формулирование целей

Обзор известных литературных данных свидетельствует об отсутствии достоверной и надежной информации о механизме и кинетике протекания процесса ТКР СО. Целью работы является проведение анализа, направленного на сопоставление, обобщение, систематизацию, расширение и уточнение информации в этом направлении.

Анализ и обсуждение результатов

Рассмотрим основные этапы взаимодействия катализаторов с СО-содержащим газом подробнее.

Восстановление

При условии проведения ТКР СО на оксидных катализаторах восстановление является необходимым и очень важным этапом процесса, т.к. поскольку именно в этот период формируется поверхность активной фазы катализатора, обеспечивающая успешное протекание разложения СО. На сегодняшний день существует достаточное количество классической литературы, в которой досконально подвергнуты анализу особенности кинетики восстановления металлов группы железа и кристаллохимические превращения, сопровождающие этот процесс [2]. В условиях данного обзора представляет интерес обозначить основной вывод предшествующих работ. Он состоит в следующем: объемные трансформации при кристаллической перестройке оксидов в процессе восстановления приводят к возникновению на поверхности катализатора всякого рода дефектов, которые в конечном результате и обуславливают каталитическую активность в отношении реакции диспропорционирования СО. Количество и природа таких дефектов определяются режимом восстановления и зависят от большого числа внешних факторов, главнейшими из которых являются природа оксида, тип газа-восстановителя и температура.

Режим восстановления характеризуется адсорбцией молекулы СО на поверхности катализатора. Ничем другим кроме значительного ослабления связи С – О нельзя объяснить довольно высокие скорости распада СО. В связи с этим было допущено, что ослабление связи С – О является следствием более сложного процесса, чем просто хемосорбция, в частности последствием образования гидрокарбонильных комплексов при взаимодействии хемосорбированных молекул СО и Н₂.

Основное требование, выполнение которого может обеспечить достижение высокой каталитической активности получаемого катализатора, сводится к следующему: в качестве катализаторобразующих материалов надлежит использовать дисперсные легковосстановимые оксиды с высокой концентрацией дефектов в исходном состоянии. Роль природы газа-восстановителя в формировании активного катализатора распада СО имеет также весьма немаловажное значение. Наиболее подходящим восстановителем при умеренных температурах следует признать смеси СО-Н₂, имеющие высокий восстановительный и науглероживающий потенциал [3,4].

Карбидирование

Специфической особенностью этапа восстановления оксидов СО-содержащими газами является одновременное протекание процессов восстановления и карбидирования, проявляющееся в довольно длительном сосуществовании оксидных и карбидных фаз в объеме образца и даже отдельных зерен.

Зародыши новой фазы формируются на активных центрах, в качестве которых могут служить поверхностные дефекты, ассоциаты, кластеры, выходы дислокаций на

поверхность кристалла и т. п. Строение решеток графита и карбида Fe_3C существенно отличается от решетки $\alpha-Fe$. Поэтому новая фаза при науглероживании железа может формироваться только вне объема исходной фазы, а диффузия углерода в ней возможна только по точечным и протяженным дефектам.

Макромеханизм науглероживания железа основывается на предположении о том, что местом реагирования на всех этапах процесса служит граница раздела исходной твердой фазы ($\alpha-Fe$) и газовой фазы (CO).

Адсорбция CO в ионной форме протекает на свободных атомах железа, число которых значительно увеличивается при карбидировании катализатора в результате протекания двух конкурирующих процессов: связывания атомов железа углеродом и увеличения свободных атомов за счёт довосстановления катализатора. При увеличении содержания карбида в катализаторе скорость карбидирования его снижается. При последующем увеличении содержания углерода в образце происходит еще более неожиданное увеличение количества закристаллизованной фазы $\alpha-Fe$. При достижении определенной степени перенасыщения углеродом из такого раствора спонтанно выпадает фаза Fe_3C , а оставшееся в избытке железо кристаллизуется в виде $\alpha-Fe$. Процесс накопления карбидной фазы Fe_3C аналогичен ходу образования новой фазы из раствора: сначала фаза Fe_3C не обнаруживается, затем возникает в незначительном количестве и долгое время не увеличивается (индукционный период, стадия зарождения новой фазы в объеме раствора) и, наконец, бурное образование новой фазы по всему объему раствора.

Итак, стадия карбидизации начинается с перемещения углерода в феррит до состояния перенасыщения. Перенасыщение поверхности металла углеродом приводит к образованию карбида. Формирование карбида сопровождается одновременным формированием графита, при этом накопление свободного углерода в порах и микротрещинах приводит к разрушению карбида, так как известно, что фаза Fe_3C в условиях низкотемпературного науглероживания метастабильна, в то время как фазы $\alpha-Fe$ и графита термодинамически устойчивы и поэтому первая склонна к разрушению. Следует отметить, что не представляется возможным разделить как во времени, так и в пространстве процессы восстановления, карбидирования и выделения свободного углерода, по крайней мере, на начальных стадиях протекания процесса. В конечном счете, если процесс самопроизвольного процесса отложения углерода происходит без влияний извне, то цементит преобразуются к фазе с преобладающим содержанием углерода. Следует также сделать важное замечание, что источниками и центрами кристаллизации свободного углерода в определенном температурном интервале являются карбиды. Распад карбида начинается после выделения углерода и его внутреннего роста вглубь слоя карбида и сопровождается формированием внешней области углерода. Очевидно, что карбид преобразуется в углерод и железо непосредственно, тем более протекание этого процесса в сторону образования свободного углерода является термодинамически вероятным.

Также существует гипотеза [5], согласно которой протекания твердофазной реакции возможно через промежуточную стадию образования аморфного вещества. Значительный избыток энергии переходных аморфных состояний объясняет их неустойчивое (метастабильное) поведение. Известно, что устойчивость метастабильных образований повышается при переходе от макроскопических фаз к микрогетерогенным системам. Такой системой, очевидно, является продукт разрушения фазы $\alpha-Fe$ углеродом. В связи с этим можно предположить, что

промежуточной стадией науглероживания железа СО в определенных условиях может быть образование аморфных структур неопределенного состава $(Fe_xC_y)_{am}$. Достижение некоторого предельного отношения приводит к перестройке беспорядочной структуры аморфных образований в твердый раствор железа на основе фазы Fe_3C .

Выделение атомов углерода

Для исследователей всегда было загадкой: какова же роль карбидов в процессе выделения атомов углерода, что первично – карбид или углерод, является ли карбид своеобразной подложкой для отложения углерода, какова возможность и устойчивость их совместного сосуществования и где проходит граница между разрушением карбидной фазы и возникновением углерода?

Известно [1], что при термокаталитическом распаде СО на поверхности катализатора синхронно проходят два самостоятельных процесса, приводящие к появлению на активных центрах атомов углерода: образование и распад гидрокарбонильных комплексов и диссоциация адсорбированных молекул СО.

Карбидным фазам также отводится одна из ведущих ролей наряду с вышеуказанными механизмами в вопросе формирования атомов углерода. В работе [6] указывалось, что при температурах ниже определённого предела образуются только карбиды, а выше этого предела — углерод. При определённых температурах ($>270-300^\circ C$) термическое разложение Co_2C должно протекать быстрее, чем его образование.

Авторы [7] пришли к выводу, что "гипотеза, согласно которой карбиды являются промежуточными соединениями при образовании свободного углерода, привлекательна, но никоим образом не доказана". Образование карбидов рассматривалось ими как "сопутствующий процесс".

В [8] выделению углерода из карбида железа отводилась лимитирующая стадия реакции образования углерода на карбиде. Формирование углерода на фазе карбида происходит за счёт выделения атомов углерода из решётки карбида, взаимодействия углеводорода с поверхностной формой карбида с нарушенной стехиометрией по углероду. Но при этом обеднение поверхностных активных мест карбида лимитируется отводом углерода от мест его выделения к центрам его конденсации.

Согласно представлениям [9] синтез углеводородов и спиртов из СО и H_2 и карбидирование поверхности является сопряженными реакциями. Если фазовое превращение катализатора и каталитическая реакция имеют общую стадию, то каталитическая реакция изменяет скорость фазового превращения. Активными центрами железного катализатора синтеза являются точечные дефекты поверхности карбида железа.

Т.о., лимитирующей стадией в реакции образования углеродистых отложений является образование и распад карбидных или карбидоподобных фаз металла. С большой долей уверенности можно предположить, что поверхностные карбиды нельзя рассматривать как промежуточное соединение в сложном процессе ТКР СО на металлическом катализаторе, так как вероятнее всего каталитическая активность присуща системе типа твёрдого раствора металла в его карбиде. При этом роль активных центров синтеза, на которых происходит активация СО, играют атомы (группы атомов) металлической фазы, что не противоречит ранее известным представлениям о каталитической активности атомов железа. Естественно предположить, что при катализе металлических катализаторов местами повышенной активности должны быть межфазные границы карбида и атомов металла, где

концентрация точечных дефектов в карбидном состоянии должна быть особенно высока.

В свете вышеизложенного неправомерно обсуждение вопроса о том, что является активным: металл или карбид. Следует, однако, иметь в виду, что скорость образования углеродистых отложений на карбиде существенно ниже, чем на металле или на металле в слое его карбида, и увеличивается с температурой. При образовании углерода на металлической поверхности лимитирующим этапом является стадия образования карбидоподобного соединения, которая при определенных условиях является основой для возникновения наиболее благоприятной с каталитической точки зрения гибридной смешанной металл-карбидной фазы.

Выводы

На основании проанализированных выше сведений можно сформулировать следующие заключения:

1. В качестве катализаторобразующих материалов для термокаталитического распада СО следует использовать дисперсные легковосстановимые оксиды металлов группы железа с высокой концентрацией дефектов в исходном состоянии. Восстановление надлежит проводить при низких температурах в смесях СО-Н₂.

2. Характерной особенностью этапа восстановления оксидов СО-содержащими газами является одновременное протекание процессов восстановления и карбидирования, обнаруживающееся в довольно длительном сосуществовании оксидных и углеродных фаз в объеме образца и даже отдельных зерен. При достижении определенной степени перенасыщения поверхности углеродом происходит самопроизвольное выпадение из пересыщенного раствора углерода в α-Fe фазы карбида Fe₃C.

3. Карбид распадается на границе Fe₃C/углерод на углерод и железо. Углерод примыкает к смежным атомам решетки графита, в то время как атомы железа двигаются к внешней поверхности графита с формированием железных групп, которые действуют как катализаторы для дальнейшего отложения углерода. Это ведет к ускоренному увеличению массы образца.

Список литературы: 1. Колесник Н. Ф. Механизм и кинетика термокаталитического разложения монооксида углерода в присутствии водорода [Текст] / Н. Ф. Колесник // Докл. АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки. – 1987. – №1. – С. 75-78. 2. Колесник Н. Ф. Макрокинетические закономерности науглероживания катализатора при термокаталитическом разложении углеродсодержащих газов [Текст] / Н. Ф. Колесник // Докл. АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки. – 1986. – №12. – С. 47-56. 3. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов [Текст] / С. Т. Ростовцев. – М.: Металлургиздат, 1956. – 516 с. 4. Богданди Л., Энгель Г. Восстановление железных руд. Пер с нем. [Текст] / Л. Богданди, Г. Энгель. – М.: Металлургия, 1971. – 520 с. 5. Бондаренко Б. И. Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах. [Текст] / Б. И. Бондаренко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 388 с. 6. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления [Текст] / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 152 с. 7. Bahr H. A., Jessen V. Die Kohlenoxyd Spaltung an Cobalt [Текст] / H. A. Bahr., V. Jessen // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1930. – Bd. 63. – № 7. – S. 2226-2237. 8. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводорода из окиси углерода и водорода. Пер. с англ. [Текст] / Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон. – М.: Издательство, 1954. – 516 с. 9. Льяной В. И., Ченур С. А. Образование карбидов железа, никеля и кобальта в вакуумных конденсатах [Текст] / В. И. Льяной, С. А. Ченур // Изв. АН СССР. Металлы. – 1981. – № 5. – С. 161-162.

Надійшла до редколегії 20.02.2013

УДК 669.111.35:669.173.23

Макрокинетические закономерности термокаталитического распада углеродсодержащих газов на металлах подгруппы железа. Часть 1/ А. Г. Кириченко //

На підставі аналізу накопичених даних представлено феноменологічний опис термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю на металах підгрупи заліза. Представлено аналіз стадій взаємодії: відновлення, карбідуювання і виділення вуглецю на катализаторі.

Ключові слова: вуглець, монооксид, залізо, карбідуювання, відновлення, катализатор

Based on the analysis of accumulated data presented phenomenological description of carbon monoxide catalytic thermal decay on iron subgroup metals. The analysis stages of interaction: recovery carbidization and allocation of carbon on the catalyst..

Keywords: carbon monoxide, iron, carbidization, recovery, catalyst

УДК 519.6: 531.4

Ю. А. РУДЯК, канд. физ.-мат. наук, старш. викл., ТДМУ, Тернопіль;

Г. І. ТКАЧЕНКО, асистент, ТДМУ, Тернопіль;

О. В. ГРИБКОВ, асистент, ТДМУ, Тернопіль;

Д. І. ШОСТАК, учень 1 гімназії, Тернопіль

ВИЗНАЧЕННЯ АБСОЛЮТНИХ ЗНАЧЕНЬ ТА ВЕЛИЧИН СПІВВІДНОШЕННЯ ОПТИКО-МЕХАНІЧНИХ КОНСТАНТ ПРОЗОРИХ ДІЕЛЕКТРИКІВ

Запропоновано метод визначення абсолютних величин оптико-механічних констант прозорого діелектрика. Для реалізації методу вимірюються оптична різниця ходу променів для двох різних величин навантажень тестових пластин. Використовується оптична схема інтерферометра Маха – Цендера – Рождественського з довільним вибором контрольної пластини.

Ключові слова: оптико-механічна константа, поляризоване випромінювання, оптична різниця ходу, тензор діелектричної проникності.

Вступ. Міцність елементів машин, конструкцій, виготовлених з діелектриків залежить як від групи немеханічних факторів (температури, вологості, радіації), так і від таких механічних факторів, як вид напруженого стану, наявність концентраторів, крайового ефекту, розмірів деталі. Існуючі механічні теорії міцності дають більш стабільні результати для металів, ніж для полімерних матеріалів.

Як відомо, полімери відносяться до діелектриків, однією з основних макрофізичних характеристик яких є діелектрична проникність. Оскільки це одна з базових величин, яка інтегрально характеризує фізико-механічний комплекс параметрів діелектрика, логічно зв'язати граничний стан полімеру з граничними значеннями компонент тензора діелектричної проникності (ТДП). Такий підхід, на нашу думку, дозволить більш глибоко, в комплексі, оцінювати граничний стан полімерів, ніж існуючі чисто механічні критерії міцності. Крім того, критерій ТДП дозволить більш точно реагувати на, навіть незначні, зміни структури самого полімера, його температури, вологості оточуючого середовища, оскільки «фізична складова» у питаннях механічної міцності полімерів набагато вагоміша, ніж у випадку виробів з металів.

У фундаментальні рівняння Максвелла входять величини оптико-механічних констант діелектрика C_1 та C_2 . У рівняння, які визначають граничний стан діелектрика (фізико-механічного критерію ТДП) також, після певних перетворень рівнянь Максвелла, ввійде величина співвідношення C_1/C_2 . В основні рівняння такого потужного експериментального методу, як поляризаційно-оптичний, входить