

УДК 669.111.35

О.Г. Кириченко, доцент, к.т.н.

МЕХАНІЗМИ КАРБІДУВАННЯ ЗАЛІЗА ПІД ЧАС ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОГО РОЗПАДУ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Запорізька державна інженерна академія

Представлен аналитический обзор, обобщение и критический анализ ранее накопленного исследовательского материала по механизму карбидирования железа при термokatалитическом распаде монооксида углерода. Установлено, что в качестве катализаторов для термokatалитического распада монооксида углерода следует использовать оксиды металлов группы железа; восстановление необходимо выполнять при низких температурах в смесях CO-H₂; протекание процесса карбидирования железа возможно одновременно с процессами восстановления; источниками и центрами кристаллизации свободного углерода в определенном температурном интервале являются карбиды металла-катализатора; адсорбционно-каталитическая теория способна объяснить некоторые закономерности процесса, но и она является несовершенной.

Ключевые слова: железо, монооксид углерода, катализатор, термokatалитический распад, карбид.

Подано аналітичний огляд, узагальнення та критичний аналіз раніше накопиченого дослідного матеріалу щодо механізму карбидування заліза під час термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю. Встановлено, що як каталізатори для термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю слід використовувати оксиди металів групи заліза; відновлення слід виконувати за низької температури у сумішах CO-H₂; протікання процесу карбидування заліза можливо одночасно з процесами відновлення; джерелами та центрами кристалізації вільного вуглецю у певному температурному інтервалі є карбіди металу-каталізатора; адсорбційно-каталітична теорія спрощена пояснити деякі закономірності процесу, але і вона є недосконалою.

Ключові слова: залізо, монооксид вуглецю, каталізатор, термokatалітичний розпад, карбід.

A state-of-the-art review, generalization and critically analysis of before accumulated research material by the mechanism of formation carbide at the thermal catalytic decomposition of carbon monoxide have been presented. It established that ascatalysts for thermal catalytic decomposition of carbon monoxide is necessary to use the oxides of metals for group of iron; recovery of iron should be performed at low temperatures in mixtures of CO-H₂; carburization process flow can take place simultaneously with the recovery process; the source and center of crystallization for free carbon in a certain temperature range are carbides metal-catalyst, adsorption-catalyst theory can explain some laws governing of the process, but it is not thorough.

Key words: iron, monooxide of carbon, catalyst, thermocatalytic decomposition, carbide.

Вступ. Реакція термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю (CO) на металевих каталізаторах давно привертає увагу дослідників можливістю одержання широкої номенклатури досить дешевої та необхідної у промисловому плані вуглецевої продукції. Проте, враховуючи складний механізм взаємодії у системі Fe-O-C-H, вона так і не знайшла свого реального використання у великомасштабному виробництві.

Аналіз практичних даних і досягнень. Незважаючи на значну кількість експериментального матеріалу, механізм карбідуювання заліза під час термokatалітичного розпаду вуглецевмісних газів ще остаточно не встановлений.

Одержані за роки досліджень теоретичні та практичні результати допомагають правильно осмислити численні кінетичні дані й основи механізму взаємодії, що узагальнено як у рамках даної роботи, так і є наявними в спеціальній літературі, а, зрештою, – знайти найбільш раціональні способи та прийоми регулювання процесів відновлення та вуглецювання заліза, але не дозволяють одержати повне й остаточне уявлення про механізм такої складної взаємодії.

Постановка завдання. Метою роботи є збирання, обробка, узагальнення й аналіз раніше накопиченого дослідницького матеріалу з метою визначення найбільш вірогідних шляхів протікання процесу карбідуювання заліза.

Основна частина досліджень. Дискусія про механізм карбідуювання катализаторів не припиняється і досі. Відсутність єдиного погляду щодо цього питання обумовлена, передусім, тим, що синтез карбідів з монооксиду вуглецю та водню є складним каталітичним процесом, що включає велику кількість послідовних і паралельних перетворень.

Специфіка механізму реагування металів, що створюють катализатори, з монооксидом вуглецю припускає розділення безпосередньо процесу карбідуювання катализаторів на дві температурні області: низькотемпературну та високотемпературну. Подібна класифікація обумовлена особливим характером взаємодії та складом одержаних продуктів у кожній із областей реагування. При цьому встановити чітку температурну межу переходу з однієї області в іншу практично не представляється можливим, оскільки для конкретних умов реагування (тиск, склад газової фази) і відповідного катализатора значення інтервалу температурних областей буде величиною не постійною та дуже умовною.

Проте можна виділити основні чинники, що описують кожну з температурних областей. Для обох інтервалів реагування характерним є утворення карбідних фаз, взаємне перетворення їх з однієї форми на іншу, розпад та утворення вільного вуглецю.

У низькотемпературній області карбідні фази, що утворюються, в основному, є нижчими карбідами ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$). Взаємодія за таких температур характеризується лімітуючою стадією розпаду фази карбіду. Процес утворення вуглецю йде украй повільно, оскільки кількості заліза, що утворилося під час розпаду карбіду, ще недостатньо для того, щоб повною мірою каталізувати процес вільного утворення вуглецю. Також встановленим можна вважати той факт, що оптимальні температури відкладення вільного вуглецю лежать значно вище, ніж ті, про які йде мова. Відсутність достатньої кількості реакційноактивних каталітичних центрів ускладнює процес формування вуглецевих волокон. Тому практично весь вуглець, що виділяється, відкладається суцільним шаром і закриває активні центри та придушує подальше формування вуглецевої фази в різних формах її прояву. За таких умов систему не можна вважати стійкою. Вона може активно існувати тільки у середовищі монооксиду вуглецю. При витяганні її з середовища вуглеводню карбід розпадається з утворенням дисперсної металовуглецевої суміші.

Високотемпературна область характеризується менш тривалою стадією формування та розкладання карбідних фаз. За таких температурних умов активно протікають процеси формування вільного вуглецю та система є стійкішою до впливів ззов-

ні. У цьому температурному інтервалі легше одержати металовуглецеві матеріали із заданим переліком властивостей.

Під час розгляду механізму карбидування залізних каталізаторів монооксидом вуглецю представляє інтерес узагальнення раніше накопиченого досвіду з метою встановлення найбільш вірогідних шляхів протікання процесу.

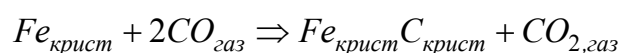
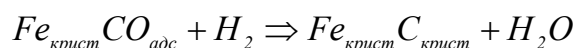
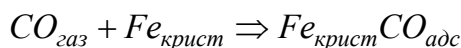
Перші уявлення про механізм карбидування заліза, що чітко сформувався, викладено у роботі Б.А. Апаєва [1], де піддано аналізу як процеси відгартування вуглецевих сталей, так і взаємодії вуглеводнів із залізом. Існуючі моделі утворення карбідів автор підрозділив на три групи, за числом етапів формування цементиту. До основи їх побудови покладено послідовне розташування фаз за збільшенням їх стабільності. Запропонований Б.А. Апаєвим підхід дозволив узагальнити лише схеми утворення карбідів, в основному, під час відгартування сталей, проте механізми, а, головне, природа цього складного процесу, ще не були досить вивчені.

Л.М. Руденко і С.Т. Ростовцев [2] представили механізм безпосередньої взаємодії монооксиду вуглецю (CO) та заліза: розпад CO на залізному каталізаторі представляється у вигляді двох етапів – активованої адсорбції монооксиду вуглецю на поверхні каталізатора і видалення кисню адсорбційного комплексу іншою молекулою монооксиду вуглецю:



Формування структури типу $Fe_{крист}C_{крист}$ є однією з перших спроб пояснити появу деякої карбідоподібної сполуки невідомого складу.

У разі додавань водню взаємодія може бути описана схемою:



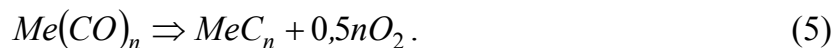
М.С. Курчатов [3] запропонував інший механізм розпаду монооксиду вуглецю й утворення карбідів. Хемосорбція CO на Fe_2O_3 проходить за адсорбційно-каталітичним механізмом з утворенням шару типу $Me=CO$, що є подібним до структури карбонілів металів. Спочатку відбувається активована адсорбція, за якої молекули монооксиду вуглецю, впроваджуючись у кристалічну решітку оксиду, примикають до вузлів розширених решіток, що дозволяє забезпечити формування карбонільного комплексу, при цьому зв'язок іонів кисню з центром, біля якого формується комплекс, слабшає.

Можна помітити значну аналогію між процесами відновлення та синтезом і розкладанням карбонілів металів. У карбонільних сполуках монооксид вуглецю утворює хімічний зв'язок із центральним атомом за допомогою двох 2S-електронів атома вуглецю, формуючи дві ковалентні або один координаційний зв'язок. Під час термічної дисоціації вказані зв'язки у молекулі карбонілу можуть руйнуватися:

– або між металом і вуглецем:



– або між вуглецем і киснем:



У першому випадку одержання чистого металу полегшується, якщо він не реагує з монооксидом вуглецю, возз'єднуючись назад у карбоніл, і не каталізує розпад монооксиду вуглецю на двооксид вуглецю та сажу. Вірогідність протікання дисоціації за другою схемою спричинює ряд протиріч, у тому числі і те, що вільний кисень на момент утворення реагуватиме з карбідом, тобто в цьому разі повинні утворюватися карбіди (FeC_5), яких практика не знає.

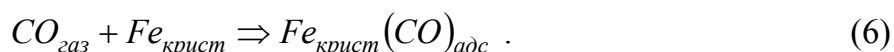
Проте дослідження М.С. Курчатова показали, що у певному температурному інтервалі внаслідок відновлення оксидів заліза монооксидом вуглецю, окрім елементарного заліза, утворюється і карбід заліза, кількість якого зростає під час введення до зразка активних речовин. На рентгенограмах з'являються нові лінії, які, ймовірно, належать карбідам заліза з підвищеним вмістом вуглецю. Усе це дає основу допустити, що під час відновлення оксидів заліза монооксидом вуглецю в окремих випадках розпад проміжної карбонільної сполуки може протікати з формуванням карбіду заліза, що містить вуглець, більше, ніж вимагається за формулою Fe_3C .

Дані про кінетику вуглецювання заліза автори роботи [4] спробували пояснити з позиції дифузійно-кінетичної теорії гетерогенних процесів. Прискорення процесу, що відмічається в експериментах, після насичення поверхні зразка вуглецем підтверджує провідну роль карбідів або заліза, насиченого вуглецем, під час каталізу реакції розпаду монооксиду вуглецю.

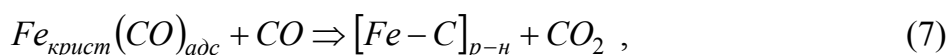
Наявність індукційного періоду під час розпаду CO на залізних каталізаторах автори пов'язували з насиченням фериту вуглецем і складністю утворення активних центрів на поверхні частинок в об'ємі всієї системи. В період автокаталізу процес сягає максимальної активності, що відповідає цій температурі. При цьому в системі змінюється не лише кількісний, але і якісний склад карбідних фаз. Подальше підвищення вмісту вуглецю в системі призводить до руйнування карбідів, поступового переходу всього заліза у вуглецево-залістий розчин, і, нарешті, до зниження кількості активних $Fe-C$ центрів у цьому розчині в зв'язку з розбавленням його вуглецем, при цьому швидкість процесу повинна сповільнюватися.

У роботі [5] представлена послідовність явищ складного механізму взаємодії з виділенням в окрему стадію карбидування заліза. На думку авторів, металеве залізо є тим первинним каталізатором, який забезпечує протікання реакції Белла-Будуара та появу перших атомів вуглецю на межі розділу «газ-тверде». Атоми вуглецю, що виділяються на поверхні первинного каталізатора, дифундують углиб шару заліза, утворюючи, зрештою, пересичені розчини, розпад яких призводить до появи цементиту та руйнування структури первинного каталізатора. Через зональність процесу відновлення залізо може виникнути на поверхні відновлюваних часток оксиду заліза задовго до зникнення в зразку оксидних фаз, через що відновлення та карбидування можуть протікати одночасно.

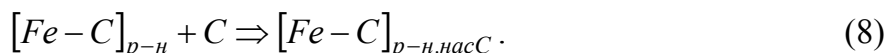
Якнайповніше та детально механізм терموкаталітичного розпаду монооксиду вуглецю й умови утворення карбідів узагальнено В.В. Рукіним та ін. [6]. Під час термокаталітичного розпаду молекули монооксиду вуглецю на поверхні заліза початкова стадія процесу може бути описана схемою:



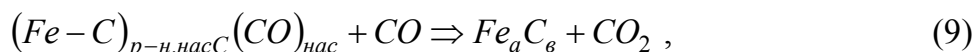
Наступний етап розпаду CO пов'язаний із взаємодією газоподібної молекули CO з киснем адсорбційного комплексу:



що включає також утворення насичених вуглецем залізовуглецевих розчинів фериту або аустеніту :

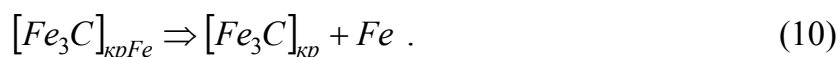


За межами насичення фериту й аустеніту вуглецем відбувається утворення карбідів заліза Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_2C , $Fe_{20}C_9$, FeC та ін.

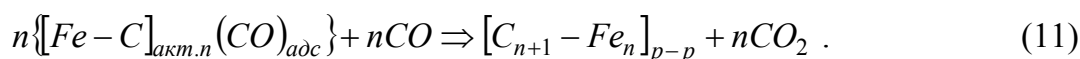


де Fe_aC_6 – карбід заліза.

Допускається також утворення аморфних структур невизначеного складу $(Fe_xC_y)_{ам}$, які, під час подальшого вуглецювання, формують твердий розчин заліза на основі цементиту [7]. Потім пересичений розчин заліза у карбіді розпадається за схемою:



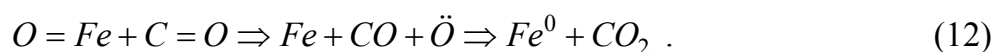
Після перетворення $[Fe-C]_{p-n.насC}$ на карбіди розпад монооксиду вуглецю відбувається на активних $Fe-C$ -центрах карбідних фаз. Аморфний вуглець, що виділяється на зазначених центрах, призводить до локального пересичення карбідних фаз вуглецем, пониження їх стійкості та, зрештою, розпаду на $Fe_{кр.насC}$ і $C_{кр}$. Запропонований механізм термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю на активних $Fe-C$ -центрах карбідів і розчину заліза у вуглеці можна в загальному вигляді подати схемою:



Квантово-хімічний аналіз взаємодії у системі $Me-C-O-H$ дозволив сформулювати єдину закономірну базу [8], яка описує процеси відновлення та вуглецювання металів групи заліза під час їх взаємодії з монооксидом вуглецю.

До основи пропонованого механізму взаємодії в системі $FeO-CO$ покладено гіпотезу утворення на металевій (свіжовідновленій) поверхні проміжних комплексів як результат взаємодії молекули монооксиду вуглецю із катіоном заліза за вірогідної участі водню.

Автори представили суть механізму відновлення оксокомплексу заліза монооксидом вуглецю до металу:

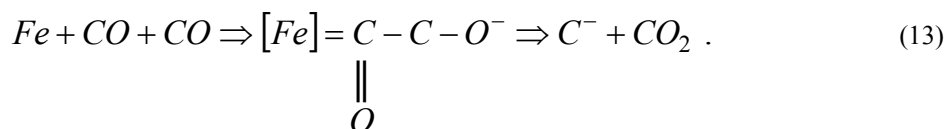


При цьому нуклеофільна атака координаційного центру слугує підготовчим етапом, що забезпечує розривання зв'язки $Fe=O$ й утворення відновлених продуктів. Відповідно до класифікації, наведеної у роботі [9], передбачається можливість двох шляхів відновлення монооксиду заліза газовими агентами:

- дисоціативного (тонкого) для високоспінових комплексів, формально протікаючого як окислення монооксиду вуглецю;
- асоціативно активованого синхронного обміну лігандів електронними парами через координаційний центр для низкоспінових комплексів.

Якщо ж монооксид вуглецю реагує із залізом у металевому (а не оксидному) стані, то внаслідок його монодентантності взаємообмін електронною щільністю є набагато менш інтенсивним та явно недостатнім для розривання вуглець-кисневого зв'язку, тим паче, що за реальних умов адсорбції на металевій поверхні, особливо свіжовідновлених, утворенню кратного зв'язку з молекулою CO часто існують більш енергетично вигідні варіанти.

Одним з прикладів є перенесення надлишку електронної щільності на сусідні катіони заліза, що промотируються виділенням за ослабленим адсорбцією $C=O$ зв'язком (акцептор) другої молекули CO -донора з наступною [10] реакцією декарбокислювання :



Неважко здогадатися, що аналогічний механізм лежить і в основі вуглецювання свіжовідновленого заліза. Протікання відомої реакції



легко забезпечується рекомбінацією позначеної вище «надлишкової» електронної щільності на електронну хмару металу під час взаємодії з наступною молекулою моно-оксиду, що, по суті, і є процесом розчинення вуглецю в металевих решітках.

Висновки. На підставі проаналізованих вище відомостей можна сформулювати такі висновки:

1. Як матеріали, що утворюють каталізatori, для термокаталітичного розпаду монооксиду вуглецю слід використовувати дисперсні легковідновлювальні оксиди металів групи заліза з високою концентрацією дефектів на початковому стані. Відновлення необхідно проводити за низької температури в сумішах $CO-H_2$.

2. Характерною особливістю етапу відновлення оксидів CO -вміщуючими газами є одночасне протікання процесів відновлення та карбідкування, що виявляється у досить тривалому співіснуванні оксидних і вуглецевих фаз в об'ємі зразка та навіть окремих зерен.

3. Джерелами та центрами кристалізації вільного вуглецю у певному температурному інтервалі є карбіди.

Таким чином, із усіх запропонованих схем тільки адсорбційно-каталітична в тій чи іншій мірі спроможна якісно пояснити деякі закономірності процесу, але і вона є суперечливою. Основне протиріччя спричинено припущенням про значне послаблення зв'язку $C-O$ під час хемосорбції молекули, що не підтверджується результатами спеціальних досліджень.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Апаев, Б. А.* Процесс карбидообразования при отпуске углеродистой стали [Текст] / Б. А. Апаев // *Металловедение и термообработка металлов.* – 1957. – № 1. – С. 2-15.
2. *Руденко, Л. Н.* Восстановление окислов железа окисью углерода, водородом и их смесями [Текст] / Л. Н. Руденко, С. Т. Ростовцев // *Известия вузов. Черная металлургия.* – 1959. – № 1. – С. 3-12.
3. *Курчатов, М. С.* Некоторые новые данные о механизме восстановления окислов железа окисью углерода [Текст] / М. С. Курчатов // *Физико-химические основы производства*

- стали: труды VI конференции по физико-химическим основам производства стали. – М. : Наука, 1964. – С. 417-426.
4. *Острик, П. Н.* Кинетические особенности науглероживания железного катализатора в токе окиси углерода [Текст] / П. Н. Острик, Г. Г. Герман, Н. Ф. Колесник // Известия вузов. Черная металлургия. – 1976. – № 1. – С. 14-19.
 5. *Колесник, Н. Ф.* Фазовый состав твердых продуктов взаимодействия окиси углерода с восстановленной окисью железа [Текст] / Н. Ф. Колесник, А. М. Нестеренко // Известия АН СССР. – Металлы. – 1982. – № 2. – С. 10-14.
 6. *Рукин, В. В.* Сажистое железо [Текст] / В. В. Рукин, П. Н. Острик, Ж. И. Дзnelадзе. – М. : Металлургия, 1986. – 104 с. – Библиогр. : с. 100-103.
 7. *Веселов, В. В.* Каталитическая конверсия углеводородов [Текст] / В. В. Веселов, П. С. Пилипенко // Научные труды ИПМ АН УССР. – Киев : Наукова думка, 1975. – Вып. 2. – С. 35-42.
 8. *Рунов, М. А.* Кинетический анализ взаимодействия монооксида углерода [Текст] / М. А. Рунов, Н. Ф. Колесник, С. В. Белик // Известия вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 8. – С. 1-4.
 9. *Тоуб, М.* Механизмы неорганических реакций [Текст] : пер. с англ. / М. Тоуб, Дж. Берджесс. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 678 с. – Библиогр. : с. 659-670. – ISBN 978-5-94774-766-9.
 10. *Денисов, Е. Т.* Кинетика гомогенных химических реакций [Текст] / Е. Т. Денисов. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 1988. – 390 с. – Библиогр. : с. 374-382. – ISBN 5-06-001337-5.

Стаття надійшла до редакції 11.03.2013 р.
Рецензент, проф. М.Ф. Колесник