

6. Messina C.I. *Iron and Steel Engineer*. 1996. Vol. 5. Pp. 17–19.
7. Sian C., Wenyuan Y., Conglie Z. *Iron and Steelmaker*. 2000. № 7. Pp. 39–41.
8. D'yachenko V.F., Zaharov I.M., Ovsyannikov V.G. etc. *Novye ognepory*. 2006. Vol. 6. Pp. 3–6.
9. Voronina O.B., Ushakov S.N., Zaharov I.M. etc. *Stal'*. 2009. Vol. 10. Pp. 28, 29.
10. Protopopov E.V., Ayzatulov R.S., Chernyatevich A.G. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 1997. Vol. 2. Pp. 5–9.
11. Protopopov E.V., Ayzatulov R.S., Chernyatevich A.G. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 1997. Vol. 4. Pp. 14–17.
12. Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Sokolov V.V. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2004. Vol. 10. Pp. 8–13.
13. Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Sokolov V.V., Chubina E.A. *Trudy vos'mogo kongressa staleplavil'shnikov* (Proceedings of the eighth Congress of Steelmakers). Moscow: Chermetinformaciya, 2005. Pp. 133–139.
14. Nugumanov R.F., Protopopov E.V., Galiullin T.R. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2006. Vol. 12. Pp. 7–12.
15. Galiullin T.R., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2007. Vol. 10. Pp. 15–19.
16. Mokrinskiy A.V., Protopopov E.V., Lavrik A.N. etc. *Sposob remonta futerovki konvertera i furma dlya ego osushhestvleniya* (The method of converter lining repair and lance for its implementation). Patent RF № 2273669 Byul. Izobreteniy № 10. 2006.
17. Sokolov V.V., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G. etc. *Metallurgiya Rossii na rubezhe XXI veka* (Russian metallurgy at the turn of the XXI century). Novokuznetsk, 2005. Pp. 293–297.
18. Sigarev E.N., Chernyatevich A.G., Chubina E.A. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2007. Vol. 2. Pp. 17–24.
19. Kalimullin R.F., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Zhibinova I.A. *Vestnik SibGIU*. 2013. Vol. 3. Pp. 9–13.
20. Kalimullin R.F., Protopopov E.V., Chernyatevich A.G., Zhibinova I.A. *Vestnik SibGIU*. 2013. Vol. 3. Pp. 4–8.
21. Chernyatevich A.G., Sigarev E.N., Protopopov E.V. etc. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2011. Vol. 2. Pp. 15–20.
22. Nugumanov R.F., Galiullin T.R., Protopopov E.V. etc. *Sposob naneseniya shlakovogo garnisazha na futerovku konvertera* (The method of slag skull application on converter lining). Patent RF № 2342444. Byul. Izobreteniy № 36. 2006.

Received May 21, 2014

УДК 669.141.247.2

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ САЖИСТОГО УГЛЕРОДА*

А.М. Амдур¹, д.т.н., профессор

М. Лхамсурэн¹, аспирант

В.В. Павлов¹, д.х.н., профессор

П. Барнасан², д.т.н., академик

¹Уральский государственный горный университет (Екатеринбург, Россия)

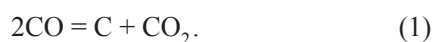
²Институт химии и химической технологии АН Монголии (Улан-Батор, Монголия)

Аннотация. Экспериментально с помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что частицы сажистого углерода, полученного по реакции Будуара, имеют сложную ажурную структуру, включающую глобулярные аморфные и графитизированные кристаллические элементы, соединенные перемычками, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажистого углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

Ключевые слова: частицы сажистого углерода, аморфная структура, энергия Гиббса, активность.

E-MAIL: engineer-ektb@rambler.ru

Сажистый углерод в металлургических процессах является химически более активным восстановителем по сравнению с другими видами твердого топлива. Он выделяется в менее горячих зонах (ниже 720 °С) металлургических агрегатов по реакции Будуара [1]



* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований и Научно-технологического Фонда Монголии.

Роль сажистого углерода особенно велика в бескоксовой металлургии. Содержание углерода в металлизированных окатышах (брикетах) должно соответствовать марке выплавляемой стали. Его регулируют, насыщая губчатое железо именно сажистым углеродом в зоне охлаждения шахтных печей. Важное преимущество сажистого углерода по сравнению с другим твердым топливом состоит в том, что он выделяется из газовой фазы и поэтому не содержит золы и других примесей обычного топлива.

Рассмотрим полученные [2] экспериментальные результаты изучения структуры сажистого углерода, кото-

рый получали по реакции (1), пропуская диоксид углерода над графитом при температурах 700 – 1000 °С. Сажистый углерод выделялся на холодных участках реактора.

Для исследования структуры частиц сажи на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 готовили суспензию в этиловом спирте, которую наносили на полированные металлические подложки. Размеры порошинок сажистого углерода находятся в диапазоне 50 – 100 мкм. Сами порошинки сложны по строению (рис. 1). Кроме того, как показали опыты, их структура сильно зависит от условий эксперимента. Это является следствием многообразия атомарных структур углерода. Графит имеет гексагональную структуру с характерными шестиугольниками, решетка алмаза – кубическую гранецентрированную ячейку с четырьмя дополнительными внедренными атомами углерода. Каждый атом углерода имеет тетраэдрическое окружение, образует с соседями четыре одинаковые sp^3 связи. Характерные углеродные структуры выявляются в углеводородах. Шестиугольники атомов углерода образуются в молекулах с бензольными кольцами, а цепочки атомов углерода – в предельных углеводородах. Вероятно, по этим причинам формирование частиц сажи зависит от исходного вещества, из которых они получены [3, 4].

За последние десятилетия обнаружены структуры фуллеренов и графенов. Согласно данным работы [4], зародышами сажи являются однослойные фуллерены, а структура частиц сажи близка к показанной на левой фотографии рис. 1, из которого видно, что сажистый углерод образует и глобулы, близкие к неправильным сферам, их размер меняется примерно от 0,1 до 3 мкм. Глобулы находятся на чешуйчатых графитизированных поверхностях. Частицы сажи в большинстве работ рассматриваются как глобулы. Можно предполагать, что видимые на фотографиях глобулы углерода содержат еще внутренние полости, так как углерод часто образует пористые структуры.

Глобулярная форма частиц характерна для аморфных фаз. Глобулы не являются изолированными, они образуют мостики и перемычки между собой, толщина которых находится в нанометровом диапазоне. Повышение термодинамической активности диспер-

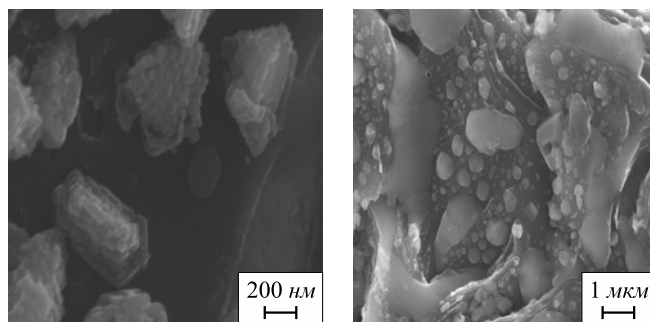


Рис. 1. Структура сажистого углерода при различном увеличении

гированного вещества определяется размерами наименьших частиц, в нашем случае – размерами глобул и перемычек.

Аморфизация, как и плавление, является переходом порядок – беспорядок, при котором утрачивается дальний порядок в размещении атомов. Координационное число, или число связей каждого атома, уменьшается, например от 12 до 10 – 11 [4]. Поэтому теплоту аморфизации $\Delta H_{ам}$ можно считать близкой теплоте плавления, т.е. $\Delta H_{ам} \approx \Delta H_{пл}$. Согласно известному правилу Гильдебрандта $\Delta H_{пл} \approx RT_{пл}$. Справочник химика [5] рекомендует несколько иное соотношение для простых веществ: $\Delta H_{пл} \approx 1,25RT_{пл}$. Для хорошо изученного процесса аморфизации вещества Sb_2S_3 теплота аморфизации составляет 31,8 кДж/моль, а теплота плавления 46,8 кДж/моль [5].

При высокой температуре плавления углерода ($T_{пл} \approx 4000$ °С) энтропийное слагаемое $T\Delta S_{пл}$ компенсирует теплоту $\Delta H_{пл}$, тогда условие равновесия плавления запишется так: $\Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T\Delta S_{пл} = 0$. При меньших температурах энтропийное слагаемое $T\Delta S_{пл}$ становится незначительным, и для оценки можно принять $\Delta G_{ам} \approx \Delta H_{ам} \approx \Delta H_{пл} \approx RT_{пл}$.

Углерод – самое тугоплавкое из всех известных простых веществ, поэтому значение ΔG велико, и термодинамическая активность сажистого углерода значительно больше, чем обычно.

Согласно теории зарождения новой фазы Я.И. Френкеля, первые зародыши образуются за счет флуктуаций плотности. Вероятность W образования такого флуктуационного зародыша выражается экспонентой от величины ΔG при его образовании: $W = k \exp[\Delta G/(RT)]$. Критический размер зародыша новой фазы $r_{кр}$ определяется из условия $d(\Delta G)/dr = 0$ и равен по нашим расчетам около 8 нм. На полученных фотографиях сажистого углерода глобулы имеют гораздо большие размеры. Очевидно, все они значительно выросли от момента появления зародыша.

Рассмотрим повышение термодинамической активности в результате диспергирования.

Если моль вещества объемом $V = M/d$ (здесь M – молярная масса, d – плотность) измельчить на частицы радиуса r , то будет создана новая поверхность величиной SV , затрачена работа $A = -\sigma SV$, и на такую же величину увеличится термодинамический потенциал: $\Delta G^\circ = -A = \sigma SV$. Если принять, что частицы имеют сферическую форму, то удельная поверхность S равна их поверхности $4\pi r^2$, деленной на объем $V = 4\pi r^3/3$, т.е. $S = 4\pi r^2/(4\pi r^3)/3 = 3/r$, тогда

$$\Delta G^\circ = -A = \sigma SV = 3\sigma \frac{M}{dr}. \quad (2)$$

Давление P паров, термодинамическая активность и константы K равновесия реакций, в которых участвует дисперсное вещество, зависят от потенциала G° по экс-

поненте. Следовательно, увеличение потенциала G° на величину, рассчитанную по выражению (2), приведет к росту давления пара P и констант K в $\exp[3\sigma M/(drRT)]$ раз по сравнению со значениями P_0, K_0 для крупнокристаллических веществ:

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(3\sigma \frac{M}{drRT}\right); \quad (3)$$

$$\frac{K}{K_0} = \exp\left(3\sigma \frac{M}{drRT}\right).$$

Поэтому, например, давление паров воды увеличивается при уменьшении ее капелек. Рассмотрим туман, состоящий из нанокапелек воды. Поверхностное натяжение воды $\sigma = 73$ мДж/м², молярная масса $M = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, плотность $d = 1000$ кг/м³, поэтому для таких капелек радиусом $r = 1$ нм при температуре $T = 273$ К получим $P/P_0 = \exp[3\sigma M/(drRT)] = \exp 1,73 = 6$. Нанокпельки воды дают давление пара и активность воды в 6 раз большее, чем обычная вода.

Аналогично рассматривают и кристаллические вещества. При этом берется радиус r самых тонких (малых) элементов вещества. Например, снежинки могут иметь размер порядка нескольких миллиметров, но содержать очень тонкие иголки радиусом порядка 1 нм. В этом случае давление пара для них, как и для нанокапелек воды, также будет примерно в 6 раз больше обычного.

Углерод отличается высокой поверхностью натяжения. Химические связи в кристалле весьма прочны, теплота испарения углерода составляет 720 кДж/моль. Атомы углерода плотно упакованы, мольный объем V мал ($V = 3,42 \cdot 10^{-6}$ м³/моль при плотности $d = 3500$ кг/м³). Вероятно, углерод имеет самое высокое поверхностное натяжение из всех элементов. Оценка поверхностного натяжения σ по формуле Стефана и другим аналогичным уравнениям [3] дает величину $\sigma \approx 6$ Дж/м², что примерно в 3 раза больше, чем у железа.

В соответствии с уравнением (3) для частиц углерода радиусом 10 нм $\ln(K/K_0) = \ln 2 = 0,69$, для частиц радиусом 1 нм $\ln(K/K_0) = \ln 1000 = 6,9$. Таким образом, для наночастиц углерода при $T = 1000$ К константы равновесия увеличатся примерно в 1000 раз. Некоторое увеличение (вдвое) термодинамической активности получается по расчету для частиц на порядок крупнее и уже малозаметное повышение (на 3 %) активности – для частиц радиусом 0,1 мкм.

Частицы сажистого углерода, как и снежинки, имеют весьма ажурную структуру, и размер их малых элементов, входящий в формулу (3), может быть много меньше, как показало изучение их структуры (рис. 1), чем общий размер частиц.

Константы равновесия реакций металлизации



газификации (1) и других реакций с участием сажистого углерода с уменьшением размера r будут возрастать по экспоненте (3). Если для частиц радиусом 10 нм активность увеличена вдвое, то при 1000 К в равновесии по реакции газификации будет не 70 % CO ($k = 1,6$, кривая 1 на рис. 2), как для обычного графита, а 80 % ($k = 3,2$, кривая 2). Рассчитанные таким образом изобары % CO – T для реакции газификации диспергированного углерода приведены на рис. 2; кривые 2 и 3 относятся соответственно к частицам радиусом 10 и 1 нм. Точки пересечения этих изобар с линией восстановления железа лежат на 30 и на 230 К ниже, чем для обычного углерода. Такой активный сажистый углерод способен восстанавливать железо при температуре соответственно на 30 и на 230 К ниже, чем обычный.

Примерно такой же результат можно получить по уравнению Вант-Гоффа для реакции (4):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \ln \frac{K}{K_0} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (5)$$

Если считать теплоту реакции $\Delta H = -51,6$ кДж/моль постоянной, то диспергирование углерода и соответствующее увеличение константы k вдвое ($k_2 = 2k_1$) приводит к понижению температуры равновесия на 35 К ($T_1 = 990$ К, $T_2 = 955$ К). Такое изменение температуры компенсирует повышение потенциала G углерода вследствие его диспергирования. Для наночастиц углерода ($r = 1$ нм) получается $k_2 = 1000k_1$ и $T_2 = 727$ К. Диспергирование до размеров $r = 1$ нм намного увеличивает активность углерода, и температура начала восстановления понижается на 263 К. Это согласуется с многочисленными экспериментальными данными [1].

Такие изменения свойств в зависимости от размера образцов в опытах часто проявляются при много больших размерах частиц, чем по расчету. Нередко по расчету изменения свойств должны начаться лишь при размерах частиц порядка нанометров, тогда как в опыте

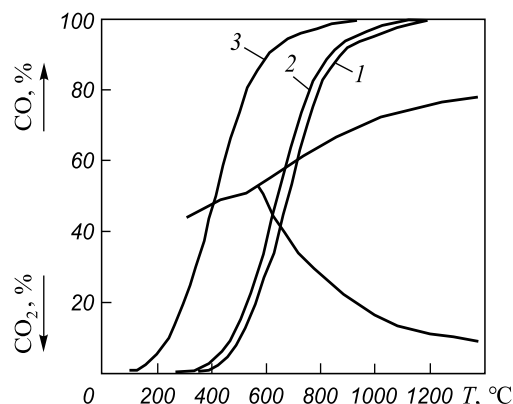


Рис. 2. Совмещение диаграмм восстановления оксидов железа оксидом углерода и газификации углерода (кривые 1–3) при давлении 1 атм:

1–3 – соответственно для частиц углерода макро размеров, радиусом 10 и 1 нм

они проявляются уже у частиц размером порядка микрометров.

Изменение энергии Гиббса ΔG является движущей силой химических реакций аналогично, например, разности потенциалов при протекании электрического тока. Согласно термодинамике необратимых процессов И. Пригожина [6], при малых отклонениях от равновесия (малых ΔG) скорость химической реакции пропорциональна параметру ΔG , т.е. $V = k\Delta G$. При больших ΔG линейная зависимость скорости от этого параметра часто сменяется экспоненциальной. Высокая термодинамическая активность сажистого углерода и приводит к экспериментально установленному увеличению скоростей восстановления оксидов металлов и газификации реакции (1) [1].

Реакции металлизации или газификации могут лимитироваться адсорбционно-химическим актом на межфазной границе. В таком кинетическом режиме процесса скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания в газовой фазе. Она обратно пропорциональна размеру r частиц или размеру малых элементов этих частиц. Кинетический режим процесса наступает при достаточно интенсивном перемешивании в газовой фазе, особенно в турбулентных газовых потоках.

При менее интенсивном перемешивании газа около самой реакционной поверхности формируется тонкая пленка практически неподвижного газа, в которой массоперенос идет за счет молекулярной диффузии. В таком режиме скорость также пропорциональна величине

реакционной поверхности. Однако более интенсивное перемешивание газа уже может ускорить процесс, так как толщина неподвижной газовой пленки около поверхности уменьшается. В таких случаях говорят о режиме внутренней диффузии.

Выводы. Показано, что частицы сажистого углерода, полученного по реакции Будуара, имеют сложную ажурную структуру, включающую глобулярные аморфные и графитизированные кристаллические элементы, соединенные перемычками, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне. Следствием высокодисперсной и аморфной структуры сажистого углерода является повышение энергии Гиббса и высокая кинетическая активность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1., 2-е изд. – Свердловск: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1962. – 671 с.
2. Амдур А.М., Лхамсурэн М., Разницина А.Л. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 8. С. 43.
3. Павлов В.В. О кризисе кинетической теории жидкости и затвердевания. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 1997. – 392 с.
4. Берёзкин В.И. // Физика твердого тела. 2000. Т. 4. Вып. 3. С. 567 – 572.
5. Справочник химика. т. 1. – Ленинград: Химия, 1971. – 1072 с.
6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: ИЛ, 1960. – 160 с.

© 2014 г. А.М. Амдур, М. Лхамсурэн,
В.В. Павлов, П. Барнасан
Поступила 10 июня 2013 г.

THE CONNECTION BETWEEN THE STRUCTURE AND THERMODYNAMIC ACTIVITY OF SOOT CARBON

A.M. Amdur¹, Dr. Eng., Professor
M. Lkhamsuren¹, Postgraduent
V.V. Pavlov¹, Dr. Chem., Professor
P. Barnasan², Dr. Eng., academician

¹ Ural State Mining University (Ekaterinburg, Russia)

² Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences (Ulan Bator, Mongolia)

E-MAIL: engineer-ektb@rambler.ru

Abstract. Using a scanning electron microscope it has been shown that the particles of soot carbon produced by the Boudoir reaction, have a complicated open-work structure including globular amorphous parts and graphitized crystalline elements connected by crosspieces with the size of nanometric range. The soot carbon is characterized by increased Gibbs energy and high kinetic activity because of its dispersed and amorphous structure.

Keywords: particles black carbon, amorphous structure, Gibbs's energy, activity.

REFERENCES

1. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya himiya pirometallurgicheskikh processov* (Physical chemistry of pyrometallurgical processes). Part 1., 2-e izd. Sverdlovsk: GNTIL po chernoj i cvetnoy metallurgii, 1962. 671 p.
2. Amdur A.M., Lhamsuren M., Raznitsina A.L. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya*. 2012. № 8. P. 43.
3. Pavlov V.V. *O krizise kineticheskoy teorii zhidkosti i zatverdevaniya* (The crisis of the kinetic theory of fluids and solidification). Ekaterinburg: Izd-vo UGGU, 1997. 392 p.
4. Beryozkin V.I. *Fizika tverdogo tela*. 2000. Vol. 4. Issue. 3. Pp. 567 – 572.
5. *Spravochnik himika* (Chemist's Handbook). Vol. 1. Leningrad: Himiya, 1971. 1072 p.
6. Prigozhin I. *Vvedenie v termodinamiku neobratimyh processov* (Introduction to the thermodynamics of irreversible processes). Moscow: IL, 1960. 160 p.

Received June 10, 2013