

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.141.247.2

А.М. Амдур, М. Лхамсурэн, А.Л. Разница

Уральский государственный горный университет (г. Екатеринбург)

СТРУКТУРА САЖИСТОГО УГЛЕРОДА И ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Сажистый углерод выделяется в менее горячих (ниже температуры 720 °C) зонах металлургических агрегатов по реакции Будуара: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Рассмотрим, как повышенная активность сажистого углерода связана с его структурой.

Структуру частиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе EVO 40. Размеры порошников сажистого углерода находятся в диапазоне 50 – 100 мкм. Из рисунка видно, что сажистый углерод образует глобулы, близкие к неправильным сферам, размер которых меняется приблизительно от 0,1 до 3 мкм. Они находятся на чешуйчатых графитизированных поверхностях. 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 энергии Гиббса ΔG вследствие аморфизации структуры достигает величины $\Delta H_{\text{суб}}$ теплоты сублимирования или значения $RT_{\text{суб}}$, т.е $\Delta G = \Delta H_{\text{суб}} = RT_{\text{суб}}$. Поскольку $T_{\text{суб}} \approx 4000$ К, следовательно значение ΔG весьма велико. Кроме того, в результате диспергирования энергия Гиббса увеличивается на величину $\Delta G = 3\sigma M/dr$, где σ – поверхностное натяжение, M – молекулярная масса, d – плотность, r – радиус частиц. Давление P паров, термодинамическая активность и константы равновесия реакций K , в которых участвует дисперсное вещество, зависят от потенциала G по экспоненте. Следовательно, увеличение потенциала G

приведет к росту давления P пара и констант K равновесия реакций металлизации типа $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$, газификации и других, т.е. $\frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{3\sigma M}{drRT}\right)$;

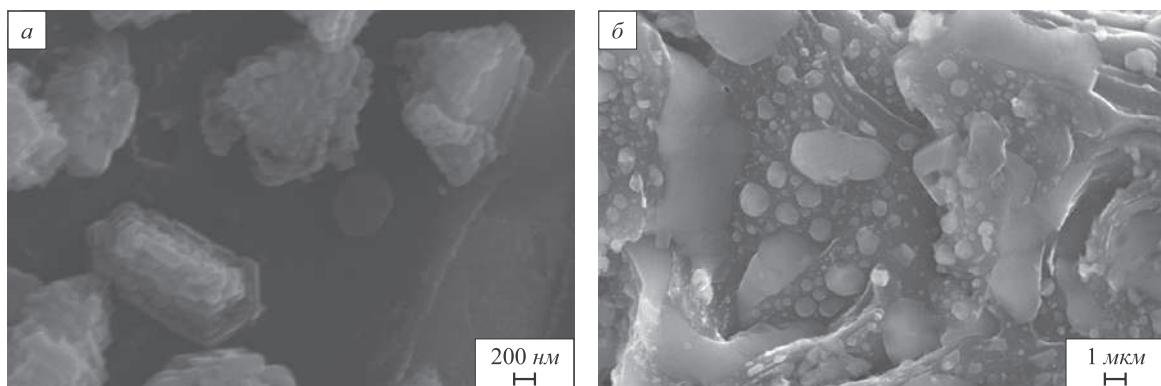
$\frac{K}{K_0} = \exp\left(\frac{3\sigma M}{drRT}\right)$. Для наночастиц углерода с радиусом 1 нм при температуре $T = 1000$ К константы равновесия увеличиваются примерно в 1000 раз. Увеличение термодинамической активности вдвое получается по расчету для частиц на порядок крупнее. Если нанести на диаграмму межфазных равновесий, например, оксиды железа – газ ($\text{CO} + \text{CO}_2$) кривую равновесия реакции газификации при активности углерода, увеличенной на порядок ($a_{\text{C}} = 10$) по сравнению с величиной ($a_{\text{C}} = 1$) активности углерода, характерной для макроразмеров, то температура начала восстановления соединения FeO снижается на 263 °C. Следовательно, сажистый углерод способен восстанавливать железо при более низких температурах, чем традиционно используемые углероды содержащие восстановители.

Таким образом, скорость химической реакции определяется как $v = K\Delta G$, поэтому большая термодинамическая активность сажистого углерода приводит к известным из опытов высоким скоростям реакций восстановления оксидов металлов.

© 2012 г. А.М. Амдур, Л. Мунхтуул,

А.Л. Разница

Поступила 23 января 2012 г.



Структура сажистого углерода при различном увеличении