

УДК 544.023.5;662.66;662.61

ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик, М. Б. Кислов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, gusa@chgnet.ru

Исследована кинетика реакции окисления алмазного порошка, сажи П-803 и ОСУНТ-сырья (материал, получаемый в процессе электродугового синтеза однослойных углеродных нанотрубок) в потоке водяного пара в диапазоне температуры $600 \div 1315$ К. Определены параметры кинетических уравнений. Установлено, что зависимость скорости окисления от температуры состоит из трех участков с различными значениями энергии активации.

Ключевые слова: алмазный порошок, сажа, однослойные углеродные нанотрубки, кинетика окисления, пары воды.

DOI 10.15372/FGV20160210

В предлагаемой статье представлены результаты исследования процесса окисления в потоке водяного пара различных порошкообразных углеродных материалов — промышленной сажи П-803, дисперсного алмазного порошка А30 и материала, содержащего однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ-сырье).

Окисление различного вида углеродных материалов изучается уже в течение многих лет, в качестве окислителей используются кислород, углекислый газ и водяной пар. Результаты этих исследований обобщены в нескольких обзорных статьях. Одной из первых была работа [1], появившаяся в 1959 г. Подробный анализ опубликованных результатов проведен также в монографии [2]. Работы по исследованию окисления углеродных материалов продолжались и в последующие годы. Наиболее близкой к нашей работе по направлению исследований является статья [3], в которой описан процесс окисления порошкообразного древесного угля в потоке воздуха, водяного пара и CO_2 . Использование в качестве окислителя водяного пара в нашей работе позволило провести окисление в более широком диапазоне температуры. В работе [4] исследована кинетика окисления водяным паром различных марок графита и древесного угля.

Основная часть нашей работы проведена с материалом, содержащим однослойные углеродные нанотрубки [5]. ОСУНТ-сырье представляет собой продукт электродугового син-

теза, полученный с использованием никель-иттриевого катализатора. Этот продукт содержит $18 \div 25$ % по массе однослойных углеродных нанотрубок, $20 \div 30$ % металлокатализаторов и около $40 \div 50$ % аморфного углерода.

Кроме того, проведена дополнительная обработка полученных ранее результатов исследования процессов окисления сажи и алмазного порошка в потоке водяного пара [6].

Процесс окисления изучали на установке, использовавшейся ранее в аналогичных исследованиях [6]. Опыты проводили в изотермических условиях в интервале температуры $600 \div 1300$ К. По изменению массы образца определяли скорость окисления при различных степенях превращения.

Установка включает в себя следующие основные узлы.

1. Автоматические микровесы с магнитоэлектрической компенсацией изменения массы чувствительностью 10^{-5} г [7].

2. Реактор, представляющий собой вертикально установленную трубку из кварцевого стекла внутреннего диаметра 16.4 мм и длиной 265 мм. Средняя часть трубки длиной 100 мм покрыта электрической спиралью из нихромовой проволоки, которая закрыта снаружи асбестом и металлическим кожухом. В средней части реактора находится область протяженностью 20 мм, где изменение температуры по длине и сечению не превышает 5 К. В реакторе можно проводить опыты при температуре до 1400 К. Так как все исследованные материалы порошкообразные, образец вещества помеща-

ли в кварцевую чашечку внутреннего диаметра 9.3 мм и высотой 4.1 мм. Образующуюся при наполнении чашечки «горку» срезали лезвием бритвы. Масса образца составляла $7 \div 9$ мг. Чашечку устанавливали в корзину из никромовой проволоки и подвешивали ее на цепочке к коромыслу весов.

3. Хромель-алюмелевая термопара из проволоки диаметром 200 мкм, спай которой расположен на $6 \div 8$ мм ниже исследуемого образца. Для задания уровня рабочей температуры реактора использовали высокоточный регулятор температуры ВРТ-2.

4. Парогенератор с электрическим подогревом производительностью 4 г/ч. Парогенератор расположен ниже реактора. Пар заполняет всё сечение трубки и движется снизу вверх. Линейная скорость пара в районе образца 1.6 см/с при температуре 600 К и 4.7 см/с при температуре 1300 К. Давление пара вблизи образца соответствует атмосферному. Поскольку верхний торец реактора открыт, была проверена возможность диффузии воздуха в зону реакции. Установлено, что при работающем парогенераторе диффузия отсутствует.

5. Персональный компьютер для записи показаний весовой головки и термопары. Опрос показаний термопары и весов проводился с интервалом времени от 1 до 30 с.

Перед экспериментами образец ОСУНТ-сырья был измельчен в кофемолке. Размер частиц в плане составлял от долей миллиметра до 1 мм. Удельная поверхность ОСУНТ-сырья $200 \div 300$ м²/г (ИПХФ РАН, Е. И. Кнерельман, Г. И. Давыдова). Насыпная плотность порошка около 0.0016 г/см³.

Сажа П-803 представляет собой порошок, состоящий из сферических частиц среднего диаметра $d_{10} = 0.26$ мкм. Удельная поверхность сажи, определенная методом БЭТ по адсорбции криптона при температуре жидкого азота, составляла 7.9 м²/г.

Алмазный порошок получен взрывным способом в результате детонации зарядов взрывчатого вещества на основе гексогена. Частицы алмаза имеют компактную форму, $d_{10} = 0.037$ мкм, удельная поверхность, определенная указанным для сажи способом, 44 м²/г.

Первые результаты опытов показали, что глубина реакции, при которой сильно уменьшается скорость окисления образца ОСУНТ-сырья, зависит от температуры. При самой низкой температуре в наших опытах 604 К за

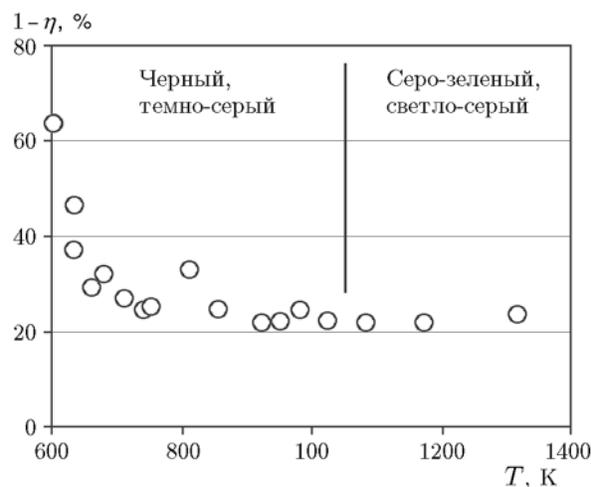
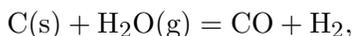


Рис. 1. Зависимость доли неокислившегося остатка образца ОСУНТ-сырья от температуры

76 ч окислилось только 36 % начальной массы образца, неокислившийся остаток составил 64 %. Увеличение температуры до 750 К уменьшило неокислившийся остаток до 23 %, и при дальнейшем росте температуры он оставался неизменным. В этом температурном диапазоне неокислившийся остаток был черного или темно-серого цвета. Эта величина неокислившегося остатка примерно соответствует содержанию никель-иттриевого катализатора в исследуемом сырье нанотрубок. При температурах, превышающих 750 К, остаток имел серо-зеленый цвет. Длительность окисления во всех опытах во много раз превышала время достижения образцом постоянной массы. Следовательно, в образцах содержалось около 77 % реакционноспособной массы. Она состояла из аморфного углерода (60 %) и нанотрубок (40 %). Зависимость доли неокислившегося остатка от температуры представлена на рис. 1 (η — степень окисления).

Результаты работы [8] по исследованию процесса окисления углерода водяным паром показали, что порядок реакции зависит от давления окислителя и температуры. При атмосферном давлении и температуре ≈ 1000 К реакция идет по первому порядку. В нашей работе давление водяного пара во всех опытах соответствовало атмосферному.

Многие авторы, изучавшие окисление углерода водяным паром, пришли к единому мнению [1, 2, 8], что реакция проходит в соответствии с уравнением



где (s) — твердое состояние, (g) — газообразное. Десорбция CO с поверхности углерода идет значительно быстрее, чем десорбция водорода. Следовательно, кинетику окисления углерода водяным паром можно определять по изменению массы образца в течение эксперимента.

При исследовании окисления мы принимали, что начало и конец процесса соответствуют 1 и 99 % окисленной массы. Этот интервал принимался за 100 % окисления образца. Зависимость количества прореагировавшего вещества от времени строилась с шагом 5 % по массе. Относительную скорость реакции определяли по формуле

$$W_i = \frac{m_{i-1} - m_{i+1}}{m_0(t_{i+1} - t_{i-1})}.$$

Здесь m_0 — начальная масса, m_i — масса образца на i -м шаге, t_i — время эксперимента на i -м шаге. Были рассчитаны константы скорости окисления при различных глубинах реакции. Скорость окисления для глубины реакции η определялась как средняя величина на участке $\eta \pm 5$ %.

Зависимость энергии активации от степени окисления в интервале температуры 600 ÷ 750 К показана на рис. 2. Видно, что с ростом степени окисления от 5 до 90 % энергия активации возрастает от 90 до 110 кДж/моль. Однако зависимость средней скорости окисления от температуры хорошо описывается законом Аррениуса с энергией активации 106 кДж/моль.

Зависимость скорости окисления от температуры показана на рис. 3 (изменение средней скорости полного окисления образца от

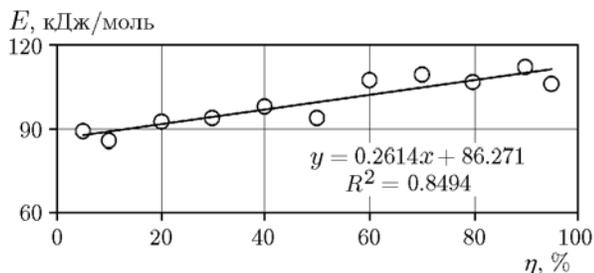


Рис. 2. Зависимость энергии активации от степени окисления ОСУНТ-сырья в интервале температуры 600 ÷ 750 К

1 до 99 % прореагировавшей массы). Зависимость состоит из трех участков в температурных диапазонах 600 ÷ 750, 750 ÷ 1100 и 1100 ÷ 1350 К. Аналогичный вид температурной зависимости скорости окисления наблюдался и ранее при окислении алмазного порошка и сажи [6].

Характер зависимости скорости окисления от глубины реакции имеет отличия в различных температурных диапазонах. На рис. 4 показано изменение скорости окисления в зависимости от степени превращения при температуре 711 К. В начале процесса скорость резко увеличивается, достигаемый ею максимум соответствует окислению 25 % прореагировав-

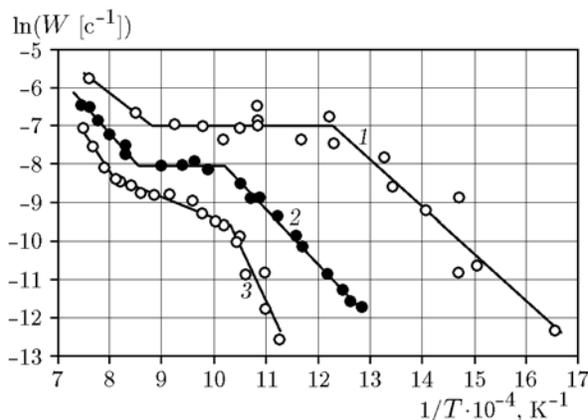


Рис. 3. Зависимость средней скорости окисления от температуры:
1 — ОСУНТ-сырье, 2 — сажа, 3 — алмазный порошок

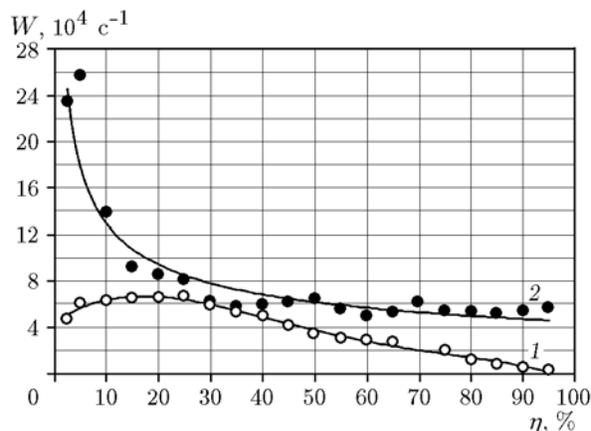


Рис. 4. Зависимость скорости окисления ОСУНТ-сырья от степени превращения при температурах 711 (1) и 982 К (2)

шей массы. В дальнейшем скорость окисления постепенно уменьшается до нуля в конце реакции. Такой же ход зависимости наблюдается во всем диапазоне $600 \div 750$ К. Положение максимума скорости в среднем соответствует окислению $10 \div 20$ % массы образца.

В диапазоне $750 \div 1\,100$ К скорость окисления практически не зависит от температуры. Изменение скорости окисления в зависимости от глубины реакции также начинается с резкого подъема. Максимум скорости приходится на глубину реакции $10 \div 20$ %. Ко времени окисления 30 % массы образца скорость снижается в $5 \div 6$ раз. Затем она снижается в среднем еще примерно в два раза за время окисления до 90 % образца. В качестве примера на рис. 4 также представлена зависимость скорости окисления от прореагировавшей доли образца, полученная при температуре 982 К.

На высокотемпературном участке ($1\,100 \div 1\,350$ К) у нас всего лишь две экспериментальные точки. Малое число экспериментов и сильное отличие зависимостей скорости от глубины реакции при температурах 1175 и 1315 К не дают возможности надежно определить энергию активации. Полученную энергию 75 кДж/моль следует рассматривать как приблизительную.

Экспериментальные результаты позволяют сделать некоторые предположения о характере реакции окисления ОСУНТ-сырья в различных температурных диапазонах. На низкотемпературном участке ($600 \div 750$ К) реакция в основном проходит в кинетическом режиме. После установления процесса окисления реакция идет по всему образцу на поверхности всех частиц. С течением времени реагирующая поверхность уменьшается, что приводит к постепенному снижению массовой скорости реакции.

При средних температурах ($750 \div 1\,100$ К) на начальном участке с высокой скоростью окисляется до 30 % массы образца вследствие проникновения окислителя в поверхностный слой вещества. В дальнейшем реакция протекает послойно в диффузионном режиме. Постепенное относительно небольшое снижение массовой скорости вызвано накоплением инертного материала в реагирующем слое.

Более высокая средняя скорость в диапазоне $1\,100 \div 1\,350$ К по сравнению с предыдущим температурным участком вызвана резким увеличением скорости при температуре 1315 К. Мы пока не смогли установить при-

чину повышения скорости реакции окисления на высокотемпературном участке.

На рис. 3, помимо данных для ОСУНТ-сырья, представлены также результаты исследований окисления сажи и алмазного порошка водяным паром. В отличие от работы [6], получены зависимости средней скорости окисления всего образца (от 1 до 99 % массы). Видно, что характер температурной зависимости одинаков для всех трех веществ.

В опытах с сажей температурные участки находятся в интервалах $750 \div 950$, $950 \div 1\,200$ и $1\,200 \div 1\,335$ К. Эти интервалы в пределах ошибки совпадают с найденными в работе [6]. В низкотемпературном интервале ($780 \div 950$ К), где реакция идет в кинетическом режиме, энергия активации равняется 121 кДж/моль, что ниже энергии активации 130.4 кДж/моль, соответствующей окислению 10 % массы образца, найденной в работе [6].

В опытах с алмазным порошком температурные интервалы составили $800 \div 1\,000$, $1\,000 \div 1\,250$ и $1\,250 \div 1\,335$ К. Как и в опытах с сажей, они совпадают с интервалами, полученными в работе [6]. Однако энергия активации 124 кДж/моль на низкотемпературном участке ($800 \div 1\,000$ К), определенная по средней скорости окисления всего образца, оказалась существенно ниже величины 180.6 кДж/моль, соответствующей скорости окисления в начале процесса. Таким образом, в обоих случаях на начальной стадии процесса скорость окисления сильнее зависит от температуры, чем среднее значение скорости.

На низкотемпературном участке наиболее высокая скорость у ОСУНТ-сырья. При температуре 800 К она превышает скорость окисления сажи примерно в 30 раз, а скорость окисления алмазного порошка — в 35 раз. Разница скоростей окисления сажи и алмазного порошка определяется различной дисперсностью этих веществ. Частицы ОСУНТ-сырья заметно крупнее, чем у сажи и алмазного порошка. Следовательно, более высокая скорость окисления ОСУНТ-сырья обусловлена существенно более высокой реакционной способностью углеродных нанотрубок. Это проявляется также в том, что переход реакции в диффузионный режим у ОСУНТ-сырья происходит при более низкой температуре, чем у сажи и алмазного порошка.

В диапазоне средних температур скорости различаются между собой примерно в три раза.

У всех исследованных веществ присутствует высокотемпературный участок. Переход к этому участку осуществляется в интервале температуры $1\,100 \div 1\,250$ К. Как уже упоминалось, мы пока не смогли определить причину этого повышения скорости окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walker P. L., Rusinko P., Austin L. G. Gas reaction of carbon // Adv. Catal. — 1959. — V. XI. — P. 133–221.
2. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. — М.: Энергоиздат, 1983.
3. Волкова Н. Н., Салганский Е. А., Жирнов А. А., Манелис Г. Б. Кинетические закономерности окисления углерода воздухом, водяным паром и CO_2 в условиях фильтрации газообразного реагента // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 2. — С. 53–59.
4. Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н. Окисление углерода парами воды // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 4. — С. 14–20.
5. Крестинин А. В. Однослойные углеродные нанотрубки: механизм образования и перспективы технологии производства на основе электродугового процесса // Рос. хим. журн. — 2004. — Т. 48, № 5. — С. 21–27.
6. Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н. Окисление высокодисперсных порошков алмаза и аморфного углерода парами воды // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 3. — С. 31–37.
7. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Е., Зеленов Н. А. Автоматические весы с магнитоэлектрическим компенсатором веса // Измерительная техника. — 1971. — № 4. — С. 23–25.
8. Blyholder G., Eyring H. Kinetics of the steam-carbon reaction // J. Phys. Chem. — 1959. — V. 63, N 5. — P. 693.

Поступила в редакцию 11/XI 2014 г.
