МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Ю.М.ПОТЕБНІ

Металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проєкт

другий (магістерський)
(рівень вищої освіти)

на тему **Дослідження процесу одержання карбіду заліза**

Виконав: студент II курсу, групи 8.1363-з-мчм
спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми Металургія чорних металів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)
Д.О. Гаврильєва
(ініціали та прізвище)

Керівник доц., к.т.н., доц. Кириченко О.Г.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)
Рецензент доц., к.т.н., доц. Воляр Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра____Металургійних технологій, екології та техногенної безпеки___

Рівень вищої освіти_____другий (магістерський)_____

Спеціальність _____136 Металургія_____
(код та назва)

Освітня програма _____Металургія чорних металів_____
(код та назва)

Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри_____
«_____»_____20____року

З А В Д А Н Н Я

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЄКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)
_____Гаврильєвій Дар'ї Олександрівні_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Дослідження процесу одержання карбіду заліза _____
_____
керівник роботи _____Кириченко Олексій Геннадійович, к.т.н., доц._____
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від «28» лютого 2024___року №363-с_____

2 Строк подання студентом роботи _____10.12.2024_____

3 Вихідні дані до роботи __Розробити та дослідити технологію отримання карбіду заліза. Визначення закономірностей процесів карбідоутворення заліза. Науково-технічна література, авторські свідоцтва, ДСТУ, ТУ

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Реферат. Вступ. Карбідні фази у системі залізо-вуглець. Методика досліджень та характеристика вихідних матеріалів. Дослідження кінетики карбідування каталізаторів. Охорона праці та техногенна безпека. Висновки. Перелік джерел посилання. Додаток А

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)__16__креслень_____

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Карбідні фази у системі залізо-вуглець	Кириченко О.Г., доцент		
Методика досліджень та характеристика вихідних матеріалів	Кириченко О.Г., доцент		
Дослідження кінетики карбідування каталізаторів	Кириченко О.Г., доцент		
Охорона праці та техногенна безпека	Кириченко О.Г., доцент		

7 Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ, реферат	21.11-25.11.2024	
2	Карбідні фази у системі залізо-вуглець	26.11-30.11.2024	
3	Методика досліджень та характеристика вихідних матеріалів	01.12-04.12.2024	
4	Дослідження кінетики карбідування каталізаторів	05.12-08.12.2024	
5	Охорона праці та техногенна безпека	09.12-10.12.2024	
6	Висновки, перелік джерел посилання	10.12.2024	

Студент _____ _____Д.О.Гаврильєва_____
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту) _____ _____О.Г.Кириченко _____
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ _____О.С.Воденнікова___
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 82 с., 3 табл., 19 рис., 1 дод., 26 джерел

КАРБІД ЗАЛІЗА, МОНОКСИД ВУГЛЕЦЮ, ВОДЕНЬ, ЕЛЕКТРОДУГОВА ПІЧ, КІНЕТИКА, ШКІДЛИВІ ДОМІШКИ, ЛЕГУВАННЯ, ДЕСУЛЬФУРАЦІЯ МЕТАЛУ, СТАЛЬ, ОХОРОНА ПРАЦІ, ЕКОЛОГІЯ

Об'єкт дослідження – технологічний процес отримання карбіду заліза.

Предмет дослідження – закономірності і механізми фізико-хімічних процесів технології виробництва карбіду заліза.

Мета роботи – розробити технологію отримання карбіду заліза з метою використання як чистої металізованої шихти для виплавки якісної сталі.

Методи дослідження – металографія, рентгеноструктурний, хімічний та мікроскопічний аналізи, статистичний метод, математичний аналіз.

Наукова новизна:

1. Встановлено, що при введенні в газову фазу 4-6% об. H_2 швидкість утворення карбідів збільшується майже вдвічі.

2. Визначено, що для досягнення високих швидкостей отримання карбідів, кількість CO_2 в реакційному CO містить газі не повинна перевищувати 2% об., а температура синтезу повинна знаходитися в межах 425-475 ^{0}C.

Практичне значення:

1. Результати проведених досліджень можуть бути основою для вирішення та створення оптимальних технологічних процесів отримання карбідів із заданим комплексом властивостей.

У вступі обґрунтований обраний напрям досліджень, визначені мета та шляхи його досягнення.

У розділі 1 наведено аналітичний огляд утворення карбідів в системі залізо-вуглець.

У розділі 2 наведена методика досліджень та характеристика вихідних матеріалів.

У розділі 3 проведені дослідження кінетика карбідування каталізаторів, а саме: вплив добавок водню, діоксиду вуглецю, сірки та металів на кінетику реакції розпаду CO в умовах карбідоутворення.

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» розглянуті питання екологічності технології, охорони праці та навколишнього середовища.

ЗМІСТ

Вступ 8
1 КАРБІДНІ ФАЗИ У СИСТЕМІ ЗАЛІЗО-ВУГЛЕЦЬ 10
1.1 Карбідування заліза під час розкладання вуглеводнів 13
1.2 Карбідування заліза під час розкладання CO 15
2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ 21
2.1 Методи досліджень 21
2.2 Опис гравіметричної установки 23
2.3 Методика проведення експериментів 25
3 ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ КАРБІДУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ 27
3.1 Дослідження впливу добавок водню, CO_2, сірки, металів на кінетику реакції розпаду CO в умовах карбідоутворення 32
3.1.1Дослідження впливу добавок H_2 на кінетику навуглецювання заліза 32
3.1.2 Дослідження впливу добавок CO_2 на кінетику карбідоутворення заліза 41
3.1.3 Дослідження впливу сірки на кінетику утворення карбідів заліза 44
3.1.4 Вплив добавок металів на швидкість карбідування залізооксидних каталізаторів CO-вмісними газами 48
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА 57
4.1 Техніка безпеки виробництва 57
4.1.1 Основні шкідливості та небезпеки 57
4.1.2 Заходи щодо усунення шкідливостей та небезпек 59
4.1.3 Електроустаткування 60
4.2 Виробнича санітарія 61
4.2.1 Природне та штучне освітлення 61
4.2.2 Вентиляція 62
4.2.3 Електроустаткування 65
4.2.4 Індивідуальні засоби захисту 65
4.3 Протипожежна безпека 66

4.3.1 Характеристика провадження по пожежонебезпечній небезпеці 66
4.3.2 Профілактичні протипожежні заходи 66
4.3.3 Засоби гасіння пожеж 67
Висновки 69
Перелік джерел посилання 72
Додаток А Публікації за темою кваліфікаційної роботи 75

ВСТУП

Нині близько 5-7% сталі в Україні одержують в електропечах. Через низьку якість вихідних залізорудних матеріалів якість виробленої з них електросталі теж неухильно падає. У цих умовах карбід заліза є унікальним шихтовим матеріалом для спеціальної електрометалургії, який дозволяє вносити в піч одночасно залізо і вуглець. У той же час його технологічні переваги дозволяють отримувати сталь високої якості, чисту за домішками кольорових металів та азоту.

Перші спроби отримати карбід заліза шляхом відновлення залізорудних матеріалів окисом вуглецю були зроблені в1958 р. шведським ученим Стелінгом, у результаті було запропоновано метод названий ім'ям автора.

Наприкінці 80-х років фірма Iron Carbide Holdings Ltd розробила нову технологію виробництва карбіду заліза в низькотемпературному (600°С) реакторі киплячого шару, що поєднує відновлення з губчастого заліза до Fe_3C.

Починаючи з 1989 р., випуск карбіду заліза серед основних газовідновних процесів прямого отримання металу становив лише 1,2%, а 1999 р. світове виробництво карбіду заліза досягло 0,96 млн.т.[1].

Як відомо, металізована сировина є досить енергоємною шихтою, оскільки в ній певною мірою містяться оксиди заліза та кремнію, вміст оксидів заліза характеризується ступенем металізації. Довгий час основною проблемою виробників карбіду заліза був низький ступінь металізації продукту (68-78%), проте проведені випробування при різних температурах відновлення, а також встановлення додаткового обладнання, що генерує водень, дозволили збільшити ступінь металізації до 85%.

В даний час ведуться роботи з удосконалення технології отримання та застосування карбіду заліза, серед яких:

- можливість вдування в сталеплавильні печі попередньо нагрітого до 700 ° С карбіду заліза;

- можливість створення гібридних печей типу “конвертер-електропіч” у ці печі можна буде вдувати більше кисню, який, з'єднуючись з вуглецем карбіду, виділятиме велику кількість тепла, що скоротить витрату електроенергії;

Як показують розрахунки, використання в шихті 100% карбіду заліза дасть можливість перевести процес в автогенний [2].

Таким чином, окислення вуглецю карбіду заліза призводить до значної економії електроенергії, а продування ванни забезпечує деазотацію сталі.

Джерелами СО для промислового виробництва карбіду заліза можуть служити відходи інших виробництв наприклад колошникові гази закритих рудовідновлювальних печей феросплавного виробництва після їх попереднього очищення від каталітичних отрут.

1 КАРБІДНІ ФАЗИ У СИСТЕМІ ЗАЛІЗО-ВУГЛЕЦЬ

Можливість створення нової технології виробництва карбіду заліза робить необхідним ретельне вивчення та узагальнення матеріалу, що стосується карбідування заліза. З цієї точки зору інтерес представляють не тільки сучасні уявлення про формування карбідів у системі залізо-вуглець, а й принципи, що історично сформувалися, про природу їх виникнення та існування.

Найбільш повна бібліографія з історії виникнення та існування карбідних фаз у системі залізо-вуглець до середини XX століття представлена в монографії Тиркеля [3].

Згідно з сучасними уявленнями [4,5], карбіди – сполуки вуглецю з більш електропозитивними елементами. Інформація про властивості карбідів системи Fe – C дуже суперечлива, наводиться без урахування точного складу карбідів.

Про карбід заліза у формі цементиту (Fe3C) відомо досить багато, проте значна кількість робіт свідчить про утворення за певних температурних умов у системі Fe – C карбідних фаз, відмінних від цементиту.

Так, наприклад, карбід FeC або як його ще називають карбід Екстрому і Едкока, був виявлений в каталізаторах синтезу Фішера-Тропша. При відновленні вюститу ачесонівським графітом у роботі [6] електронно-мікроскопічний аналіз зразків також фіксував карбід FeC. У роботі [7] карбід FeC отримували в суміші пара заліза та метану.

У роботі [8] карбід заліза з формулою Fe_2C згадується як чаліпіт. У роботі [9] йдеться про існування цього карбіду у двох модифікаціях: низькотемпературний карбід з гексагональною решіткою – ε-фаза – називають карбідом Хофера. Багато дослідників по-різному позначають модифікації карбіду Fe_2C. У роботі [10] автори стверджують, що для більш точного виразу формули карбіду Fe_2C підходить $Fe_{20}C_9$, який вони назвали перкарбідом; а в роботі [11] карбіду Fe_2C приписували формулу Fe_7C_3.

Вивчення карбідів заліза у роботі [12] показало наявність кубічного карбіду Fe_4C. Цей карбід також був виявлений у тонких плівках.

Можливість утворення карбідної фази, що відповідає складу Fe_5C_2, доведено у роботі [13]. Fe_5C_2, отриманий при розкладанні нітратів заліза у відновлювальній суміші H_2:CO = 9:1 при 290 ^{0}C. Карбід заліза Fe_5C_2 також фіксували автори роботи [14].

Виникнення карбідної фази Fe_7C_3 відзначалося щодо реакції синтезу Фішера-Тропша. Автори отримали псевдогексагональний карбід заліза Fe_7C_3 при підвищеному тиску. Також відзначається можливість отримання карбіду Fe_7C_3 при підвищених тисках, проте з орторомбічними гратами. Fe_7C_3 був отриманий шляхом перемішування пудри заліза та вуглецю (3:1) у млині у вакуумі протягом 285 годин.

Карбіди Fe_3C і Fe_7C_3 були синтезовані CO_2 - лазерним піролізом суміші карбонілу заліза $Fe(CO)_5$ та C_2H_4.

Узагальнивши зібраний матеріал, у таблиці 1.1 представлені дані про фізичні та хімічні властивості карбідів заліза.

Таблиця 1.1 - Фізичні та хімічні властивості карбідів заліза.

Фаза	**Щільність, г/см^3**	**Твердість**	**Крапка Кюрі, ^{0}C**
Fe_3C	7,67	7-8 (за Моосом)	-
	-	1000 кгс/мм2	210-215
	7,396	-	-
	7,69 (7,07)*	-	-
	7,67	-	-
	-	70-75 HRC	-
	-	-	212
	7,82	800 (за Брінеллем)	-
	7,82	-	210
χ-Fe_2C	6,73 (6,96)**	-	265
	-	-	245±5
	-	-	245-265
	-	-	260-270
ε-Fe_2C	7,18***	-	-
	7,16	-	-
	-	-	380
Fe_5C_2	-	-	246

* - щільність, виміряна рентгенівським та пікнометричним способом, відповідно;
** - Залежно від способу отримання χ-фази. Наведено дані для відпустки та деформації, відповідно;
***- Щільність за рентгенографічними даними.

Залізо утворює кілька карбідів, з яких найбільш вивченим і важливим для сплавів системи Fe — є цементит Fe_3C, що відповідає складу 25 ат.% (6,67 вага.% C).

З моменту проведення перших дослідів щодо визначення параметрів елементарного осередку цементиту, просторової групи та положення атомів вуглецю і заліза у ґратах у дослідників виникли протиріччя: згідно з утвердженнями, цементит відноситься до хімічних сполук, його склад відповідає формулі Fe_3C. Є, проте, чимало підстав розглядати цементит як складний твердий розчин, у якому атоми вуглецю і заліза можуть заміщатися іншими атомами. Ще одне спірне питання: становище вуглецю в субрешітки заліза. В одних роботах йому приділяється місце в октаедричних, в інших - в призматичних порах.

Залишається незрозумілим і питання про характер міжатомних зв'язків у цементіті: атом вуглецю привертає до себе два електрони і перетворюється в аніоні C^{2-}, який взаємодіє з іоном заліза ковалентним зв'язком. Є також думка про комплексно-металевий характер аналізованих міжатомних зв'язків [19].

Цементит має досить складну орторомбічну структуру, основний фрагмент якої представляє тригранну, злегка спотворену призму; в центрі її міститься атом вуглецю, оточений шістьма атомами заліза на середній відстані близько 2,0 Å (рисунок 1.1). Відстань між атомами заліза значно більша і становить 2,50-2,65 Å.

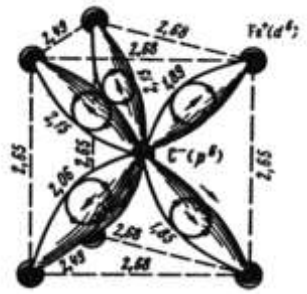


Рисунок 1.1 - Елемент структури цементиту [20]

Слід також відзначити розбіжності дослідників у питаннях кристалічної будови та параметрів елементарних ґрат інших карбідів заліза.

На підставі робіт [17,21] запропоновано наступну класифікацію основних карбідів заліза відповідно до їх кристалічної будови:

О – карбіди (карбіди з атомами вуглецю у вузлах орторомбічних грат);

ТП – карбіди (карбіди з атомами вуглецю у вузлах тригональної призматичної решітки: $Fe_{2,5}C$, Fe_3C).

Необхідно відзначити, що процес утворення карбідів, як при відпустці загартованої вуглецевої сталі, так і при синтетичному приготуванні заліза карбіду з вуглеводнів або окису вуглецю на залізному каталізаторі, проходить однакові етапи.

Всі розглянуті відомості про карбіди, вказують на те, що за певних умов незалежно від особливостей проведення експериментів, утворюються карбідні фази мають одну і ту ж природу, а явища, що спостерігаються в процесі карбідоутворення, носять загальні, близькі риси, незалежно від методу отримання карбідної фази.

Враховуючи простоту апаратурно-технологічної схеми одержання карбіду заліза, а також існування реальної можливості його використання, виникає необхідність докладнішого розгляду протікання процесів утворення карбідів при термокаталітичному розкладанні вуглеводнів природного газу та монооксиду вуглецю. Оскільки ці гази є найбільш прийнятними для отримання карбідів заліза, але при цьому існують відмінності в їх хімічних та технологічних властивостях, необхідно докладніше розглянути особливості перебігу процесу карбідоутворення в умовах використання того чи іншого газу.

1.1 Карбідування заліза під час розкладання вуглеводнів

Перші уявлення про розкладання вуглеводнів було розроблено 1950 -1960-х гг. школою П.А. Теснера [22,23,24,25].

З проведених раніше досліджень з навуглецювання залізорудних матеріалів вуглеводнями можна зробити такі висновки:

-вуглець починає виділятися на залізорудних матеріалах на завершальних стадіях відновлення, коли в системі з'являється металеве залізо [26,27,28];

-при відновленні залізорудних матеріалів газоподібними вуглеводнями частина відновленого заліза утворює карбіди [29,30]

У проведених раніше дослідженнях було зазначено, що при температурах більше 500˚С характер навуглецювання оксидів заліза метаном різко змінюється, а при досягненні вмісту вуглецю у зразку відповідного карбіду заліза з формулою Fe_3C, процес уповільнюється не відбувається при середніх температурах (550-700˚С)) [31].

Проведений цими ж авторами експеримент з навуглецювання відновленого порошку заліза метаном при температурі менше 500˚С показує, що як і в попередньому випадку, процес навуглецювання, що швидко йде, різко уповільнюється досягнувши вмісту вуглецю в зразку відповідного стехіометричного карбіду. Крім того, з цієї роботи випливає, що карбід заліза не є каталізатором процесу, оскільки реакція розкладання метану припиняється після утворення карбіду Fe_3C [32].

У роботі [33] наголошується, що процес відкладення вуглецю на зразку Fe_2O_3, що відновлюється метаном, починається на останніх етапах відібрання кисню у окису заліза, на більш ранніх етапах карбід заліза не виявлений. Автор пояснює це тим, що утворення карбіду заліза є другим етапом взаємодії вуглецю з металевою матрицею.

Всупереч наведеним вище дослідженням автори роботи [34] провівши рентгеноструктурний аналіз виявили карбід заліза задовго до закінчення відновлення FeO і навіть Fe_3O_4, зазначивши, що в період між початком відкладення вуглецю і закінченням відновлення окису заліза у зразках одночасно були присутні і оксидні і карбідні фаз.

Результати експериментів у роботі [35,36] показують, що взаємодія залізних каталізаторів з вищими вуглеводнями проходить набагато інтенсивніше і за нижчих температур. Результати, отримані при обробці залізних каталізаторів

пропан-бутаном, ацетиленом і бутадієном показали, що навуглецювання заліза починається вже за 500˚С.[37]

У роботі [38,39] низькотемпературні карбіди отримували шляхом обробки відновлених каталізаторів граничними вуглеводнями (C_3H_8, C_4H_{10}, $H\text{-}C_5H_{12}$).

У роботі [39] виявлено Fe_2C в результаті взаємодії ізопропілового спирту з Fe при температурі 240-340˚С.

У роботі [40] розглядається карбідоутворююча здатність метан-водневої газової суміші. Для даної газової суміші характерна висока активність вуглецю при температурах 755-1100С. Метан-воднева газова суміш навуглецьовує відновлене залізо до карбіду, який згодом розкладається на металеве залізо та твердий вуглець за реакціями:

$$3Fe + CH_4 \rightarrow Fe_3C + 2H_2$$

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$$

Недоліками використання вуглеводневої сировини є її дефіцитність, а також необхідність дотримуватися високих температур процесу(900 ... 1000 ˚С). Ці недоліки відсутні в процесі термокаталітичного розкладання монооксиду вуглецю на залізних каталізаторах, оскільки цей процес протікає з великими швидкостями при температурах 500-550?

1.2 Карбідування заліза під час розкладання CO

Утворення карбіду заліза при термокаталітичному розкладанні монооксиду вуглецю проходить за реакцією $2CO = C + CO_2$ за досить низьких температур і з їх зростанням помітно зменшується. максимальна швидкість навуглецювання досягається при температурах 500-550˚С [42,43].

Проводячи дослідження з навуглецювання відновлених у водні обпалених котунів авторами [44] була встановлена максимальна швидкість процесу в інтервалі температур 500-600˚С.

Оптимальна температура навуглецювання залізного каталізатора спостерігалася при 550 ˚С.

Вивченням питання про те, що ж є каталізатором у процесі розкладання CO у присутності заліза займалося багато вчених, проте досі дійти спільного рішення їм не вдалося. Очевидно лише те, що в процесі розкладання утворюються проміжні сполуки. Саме тому необхідно ретельно розглядати роль карбідів у цьому процесі.

Процес розпаду монооксиду вуглецю протікає у разі коли залізовмісні матеріали легко відновлюються до металевого заліза, при цьому каталізатор процесу утворюється при взаємодії останнього з у вигляді перкарбіду заліза.

До висновку про те, що каталізатором процесу, що розглядається, є все-таки металеве залізо, а не його карбід дійшли автори роботи [45]. До такого висновку вони дійшли провівши дослідження з використанням різних каталізаторів (порошкоподібне залізо, отримане відновленням H_2 при низьких температурах оксалату Fe (А), карбід Fe з вмістом Fe 92,3% та 7,2С% (Б), порошкоподібне залізо з карбіду Fe отримане відновленням H_2 при 900^0С (В)), після закінчення якого стало відомо, що каталізатор А активніше, а каталізатор Б не активний.

Про те, що у реакції $2CO=CO_2+C$ роль каталізатора грає залізо, а чи не його карбід погоджуються і автори роботи [46]. Під час експерименту було встановлено, що отримане відновлення Fe_2O_3 або FeC_2O_4 порошкоподібне залізо каталізує реакцію Белла-Будуара, причому максимальна кількість вуглецю виділяється при 550^0. У міру розвитку процесу, активність каталізатора зменшується, це пояснюється утворенням карбіду заліза. Після нагрівання втратив активність каталізатора до температури 900^0С в струмі H_2 карбіди, що утворилися, розпадаються і його активність відновлюється.

Незважаючи на обґрунтованість висновків, зроблених з описаних вище експериментів, існує ряд абсолютно протилежних даних. Так наводяться дані про те, що залізо, магнетит і нормальний цементит не є активними по відношенню до реакції термокаталітичного розкладання, в цьому випадку каталізаторами є карбід Хегга (400-565˚С) і карбід зі структурою цементиту, але з більш низькою температурою Кюрі (565-700˚С). З роботи [47] видно, що карбідування заліза безперечно передує розпаду монооксиду вуглецю. Крім того, виділення вуглецю проходить з утворенням проміжних карбідів.

Досліди з навуглецювання монооксидом вуглецю залізної губки і Fe_2O_3 при температурі 500С описані в роботі [48] показали, що практично весь вуглець знаходиться у вигляді карбідів Fe_3C, Fe_2C, $Fe_{20}C_9$ при зональному протіканні процесу. Було встановлено, що після насичення поверхні зразка вуглецем, швидкість процесу зростає, на підставі цього можна зробити висновок, що карбіди, що утворилися, граю провідну роль в каталізі процесу розпаду окису вуглецю.

У роботі [49] відзначається утворення низькотемпературного карбіду Fe_2C, який при низьких температурах виявляє більшу активність. Карбід заліза Fe2C був знайдений у двох модифікаціях ε - Fe_2C утворення якого спостерігалося при температурах 170-230˚С, після того як температура починає перевищувати 200˚С, цей карбід розпадається, утворюючи χ - Fe_2C-фазу. Карбід χ - Fe_2C був також виявлений при взаємодії СО з залізом при 300˚С.

Досліджуючи реакції карбідування заліза окисом вуглецю [50] розглядалося також отримання низькотемпературних карбідів заліза за реакцією $2Fe + 2CO = Fe_2C + CO_2$ при температурах 200-250˚С встановлено, що при даних температурах реакція йде рівномірно і результатом її протікання є утворення карбіду Fe_2C як твердого продукту.

Досліди, проведені волюмометричним методом у роботі [51] у герметичній установці циркуляційного типу, на зразках Fe_2O_3 і Fe_3O_4 при досить низьких температурах ($210\text{-}310^0$), говорять про те, що термокаталітичний розпад монооксиду вуглецю протікає з утворенням карбідів заліза, а процес починається за більш високих температур.

Відновлюючи залізорудні матеріали газоподібним СО та його сумішами з H_2 в інтервалі температур 400-800˚С основними продуктами взаємодії є Fe_3O_4 та Fe_3C. Уповільнене відкладення вуглецю обґрунтовується тим, що це продукти є каталізаторами процесу розкладання окису вуглецю [52]. На думку [53] каталізатором процесу є металеве залізо, що утворюється в ході процесу, оскільки процес навуглецювання починається з появою його перших порцій.

Дані дослідів, проведених в інтервалі температур 500-900 ^oC використанням як відновник суміші СО і H_2, вказують на те, що при температурах перевищують

900 °С відбувається утворення карбідів і розчину вуглецю, а при температурах менше 500 °С утворюється вільний вуглець .

У роботі [54] наголошується, що СО при відновленні Fe_2O_3 за низьких температур більш активний, ніж водень. Цим даним суперечать дані роботи [55], в якій йдеться про те, що при температурах менше 300 °С після появи металевої фази роль водню як відновника по відношенню до СО збільшується. Це пояснюється утворенням (у разі коли відновником є СО) разом із металевою фазою карбідів, які блокують центри кристалізації металевої фази і як наслідок знижується швидкість процесу.

Однією з перших вдалих спроб напівпромислового виробництва карбіду заліза навуглецюванням вуглецевими газами є спосіб Стеллінга [56]. Відновлення проводили окис вуглецю при 700˚С, що утворюється в процесі металеве залізо в подальшому взаємодіяло з СО з утворенням карбіду по реакції:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2 + 130\ 959{,}4\ кДж.$$

До початку освіти Fe_3C відновлені продукти містили приблизно 5-10% $Fe_{мет}$, зміст якого з розвитком реакції освіти Fe_3C помітно зменшується. Це дозволяє припустити, що процес утворення Fe_3C протікає у два щаблі:

$$3FeO + 3CO = 3Fe + 3CO_2 + 40755\ кДж;$$

$$\underline{3Fe + 2CO = 3Fe_3C + CO_2 + 130\ 959{,}4\ кДж.}$$

$$3FeO + 5CO = Fe_3C + 4CO_2 + 171714{,}4\ кДж.$$

При невеликих температурах швидкість першої реакції дуже мала, тому можна припустити наявність безперервного процесу утворення Fe_3C безпосередньо з FeO.

Як видно, наявні дані про процес термокаталітичного розкладання в умовах карбідоутворення носять вельми суперечливий характер. Існує безліч питань на які поки що не дано однозначних відповідей. Так, наприклад, різні джерела наводять різні температури утворення низькотемпературних карбідів, одні призводять до температури 240-250°С, інші -500°С, треті -560°С. Не сходяться також думки різних дослідників щодо впливу однакових добавок до вихідного каталізатора, оскільки проведені дослідження показали різні результати. Немає узгодженості та

в оцінці впливу складу газової фази на перебіг процесу навуглецювання та склад продуктів. Також не вдається однозначно відповісти на питання про роль карбідів у процесі термокаталітичного розкладання CO та механізми реакцій утворення карбідів заліза та розпаду CO. Відсутня достатня кількість інформації про вплив тиску на швидкість процесу та наявність домішок у газовій фазі. Виходячи з цього, за викладеним вище матеріалом можна зробити наступний висновок, що найбільш важливими факторами, що впливають на швидкість процесу та властивості одержуваних продуктів, є температура, тиск, природа каталізатора і склад газової фази. Великий вплив на якість продукту надає ступінь попередньої обробки каталізатора. Також на підставі розглянутого матеріалу можна зробити висновок про те, що процес взаємодії вуглецевмісного газу із залізним каталізатором завжди проходить стадію формування карбідів; швидкість навуглецювання каталізаторів залежить від ряду взаємопов'язаних факторів таких як температура, тиск газової фази, час взаємодії, складу газів, що навуглецьовують, і природи каталізатора; посилення процесу навуглецювання каталізаторів починається після досягнення певного рівня відновлення.

Оскільки існуючий експериментальний матеріал через свою неузгодженість не може прийматися за основу, то інформацію, що цікавить, треба отримати експериментальним шляхом. Необхідно встановити роль водню, CO, H_2S, SO_2 у процесі карбідоутворення при термокаталітичному розкладанні монооксиду вуглецю; уточнити кількісні характеристики взаємодії металооксидних матеріалів з CO на початкових стадіях, коли в системі одночасно протікає відновлення металу, і його навуглецювання; зміна активності каталізатора під час навуглецювання; вивчити вплив природи вихідних металооксидних матеріалів на кінетику їхньої взаємодії з CO, а також виявлення зв'язків між умовами синтезу та складом одержуваних продуктів.

Найбільш підходящим реагентом для отримання карбідів заліза є CO, так як реакція $2CO=C+CO_2$ протікає з виділенням тепла, а максимальна швидкість цієї реакції спостерігається при температурах 500-550°C. виробництв, зокрема колошникові гази закритих феросплавних печей. Вміст монооксиду вуглецю у

таких газах сягає 88%, загальний викид лише з Нікопольському заводу феросплавів становить 2 млрд.м^3.

Переважна більшість колошникових газів нині спалюється на свічках, що зовсім раціонально оскільки крім втрати цінного сировини, у повітряний басейн скидається значної частини шкідливих речовин і споживається атмосферний кисень.

З розглянутого вище матеріалу слід, що найбільш доцільно як джерело монооксиду вуглецю використовувати колошникові гази закритих феросплавних печей.

На підставі вищевикладеного як основні обрані такі напрями досліджень:

1.Дослідження кінетики взаємодії металооксидних матеріалів з вуглецевмісними газами з метою виявлення оптимальних умов синтезу карбідів.

2.Дослідження впливу водню, CO_2, сполук сірки та металів на взаємодію CO з Fe_2O_3.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для реакції взаємодії вуглецевмісних газів із залізним каталізатором характерне одночасне перебіг двох процесів – відновлення та навуглецювання. Особливістю даної взаємодії є те, що вуглець, що є продуктом реакції, накопичується в системі, змінюючи таким чином активність каталізатора. В умовах карбідоутворення необхідно не допустити або наскільки це можливо зменшити виділення вільного вуглецю. Вивчення кінетики таких процесів – надзвичайно непросте у методологічному плані завдання.

2.1 Методи досліджень

Дослідження кінетики металургійних процесів може проводитись у відкритих та замкнутих системах.

У замкнутій статичній системі аналізований процес протікає в замкнутому об'ємі з виділенням або поглинанням газу. Цей метод хороший для дослідження кінетики газової фази, що містить один компонент, тиск якого постійний. Швидкість реакції визначається зміною обсягу газу в часі (волюмометричний метод).

Недоліком методу є складність аналізу отриманих даних, що вимагають обліку зміни швидкості реакції, за обсягом реагентів і складу газової фази, що змінюється. Це призводить до необхідності інтегрування кінетичних рівнянь та отримання лише усереднених даних.

У частково відкритих системах більш рухома фаза (газова) обмінюється із зовнішнім середовищем, а менш рухлива (тверда або рідка) практично не обмінюються з нею. Прикладом таких систем є проточні газу, системи газ – тверде тіло, газ – рідина.

Недоліком цих систем є складність аналізу отриманих даних пов'язана з невідповідністю зміни складу газової фази дійсним швидкостям хімічних реакцій, що локалізуються в конденсованій фазі.

Прикладом відкритих газу проточних систем є реактори ідеального витіснення і ідеального змішування. У реакторі ідеального витіснення рух газової суміші в потоці подібно до руху поршня, кожна наступна порція газу повністю витісняє попередню. У реакторі ідеального змішування досягається повне перемішування газової суміші, склад потоку у всіх точках реакційної зони практично однаковий і не відрізняється від складу потоку на виході з реактора. Але зберігаються труднощі розрахунку пов'язані зі зміною ds/dl за довжиною реактора. При використанні диференціального реактора даний недолік зменшується або взагалі усувається.

Загальним недоліком проточних реакторів є складність обліку впливу перенесення речовини в реакційній зоні. Цей недолік прагнуть усунути інтенсивним перемішуванням як усередині реакційної зони (реактор ідеального змішування), так і поза нею (проточно-циркуляційний метод).

Залежно від об'єкта та завдань дослідження застосовують як сумарні (екстенсивні) реєструючі показники швидкості процесу – обсяг газової фази, масу реагентів, так і локальні (інтенсивні) показники, що реєструються у фіксованих або переміщуваних точках системи – склад взаємодіючих фаз, їх температуру та ін.

При проведенні кінетичних досліджень необхідно, щоб контрольовані показники процесу фіксувалися безперервно або із заданою частотою, а отримані показання записувалися на вторинному реєструвальному приладі.

До безперервно контрольованих показників процесу, що характеризують його швидкість, відносяться обсяг або тиск газової фази, її склад; маса (вага) конденсованих фаз, у ряді випадків їх обсяг, електричний опір, магнітна проникність та інші властивості.

Для вивчення кінетики процесів, пов'язаних із надходженням або видаленням речовин з конденсованої фази, найбільш прийнятним є метод контролю маси (ваги). Цей метод, у багатьох випадках забезпечує безперервність вимірювань та на

відміну від інших методів з безперервним записом вимірювань, відрізняється своєю безінерційністю.

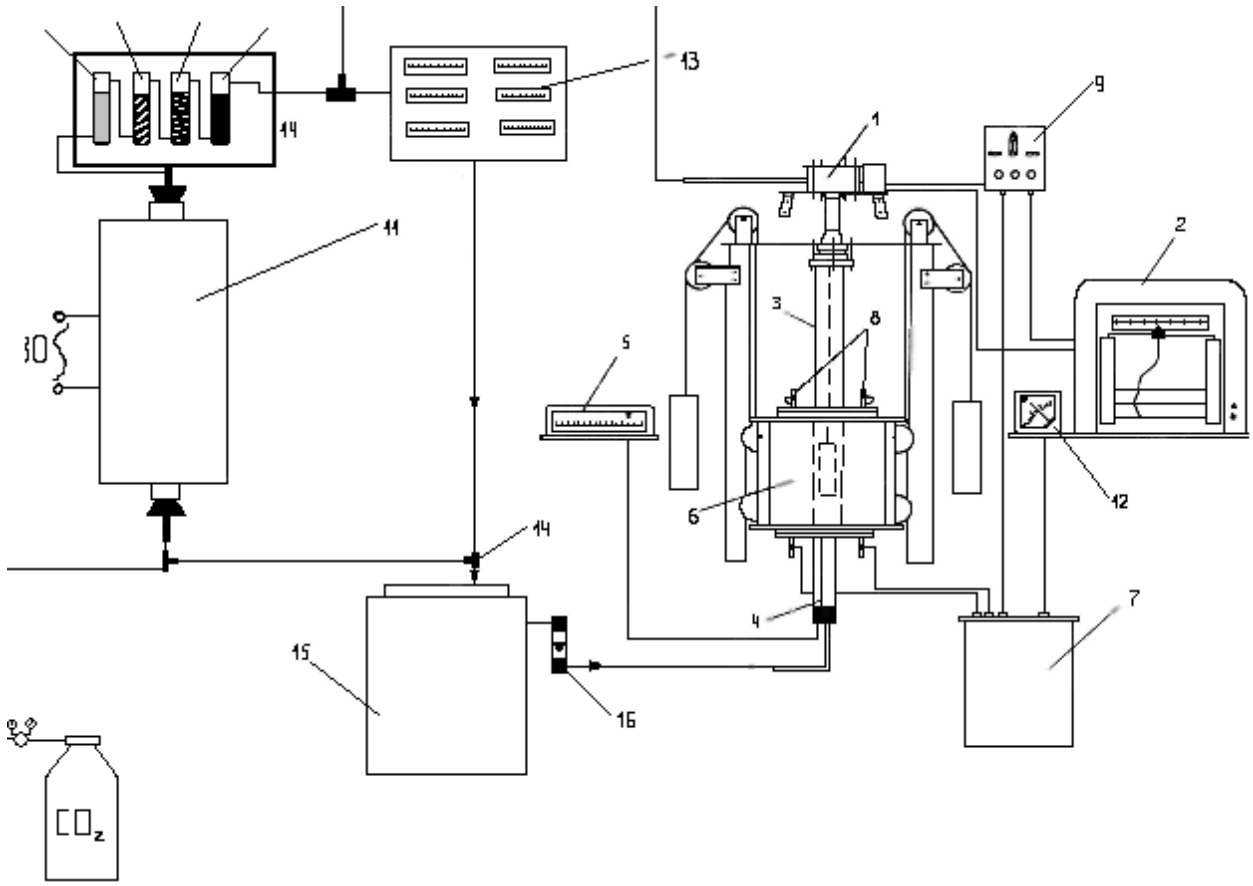
Недоліками даного методу є вплив побічних процесів, що відбуваються зі зміною маси (ваги), а також можливе поєднання процесів зі зміною маси в протилежних напрямках.

Для контролю маси (ваги) у процесі можуть бути використані готові коромислові ваги, вони з'єднуються тягою з досліджуваним зразком. Істотним недоліком такого методу зважування є те, що в цьому випадку, порушується герметизація реакційної системи, таким чином, підтримання в ній строго фіксованого режиму надходження і відведення газів, стає скрутним.

2.2 Опис гравіметричної установки

Гравіметрична установка, розроблена Остриком і Колесником [57], зображена рисунку 2.1. У цій установці перетворення змін маси зразка, підвішеного до чутливому елементу приладу, в сигнал постійного струму використовується механо-электрический перетворювач Е2-Д1. Вихідний сигнал датчика через дільник напруги подається на автоматичний потенціометр балансувального пристрою, вмонтованого в прилад Е2-Д1, таким чином, величину вихідного сигналу можна регулювати в залежності від бажаного масштабу і градуювання потенціометра.

Механоелектричний перетворювач Е2-Д1 забезпечує високу лінійність і малочутливий до зміни температури довкілля, що забезпечує стабільність його роботи, а отже, і відтворюваність дослідних даних. Реакційна труба із плавленого прозорого кварцу обігрівається піччю опору.



1-механо-електричний датчик Е2-Д1; 2- пишучий потенціометр А-543;
3-кварцовий реактор; 4-термопара ХА; 5-вторинний прилад; 6-піч опору;
7-трансформатор РНО-250-10; 8-силітові нагрівачі;
9-блок живлення; 10-балон з CO_2; 11-піч опору; 12-вольтметр;
13-установка ГАУ-Д; 14-трехходовий кран; 15-газгольдер; 16-витратомір;
17-редуктор; 18-аскарит; 19-ангедрон; 20-КОН гранульований;
21-H_2SO_4 концентрована.

Рисунок 2.1 - Схема експериментальної установки

Температура в реакційному просторі вимірюється за допомогою ХА-термопари, також проводиться вимірювання температури зовні кварцової трубки на нагрівачах печі ХА-термопарою.

Газ або газову суміш, попередньо очищають від домішок, після чого подають у систему, через кран тонкого регулювання голки, за допомогою якого, по ротаметру встановлюють його потрібну об'ємну витрату.

2.3 Методика проведення експериментів

Перед початком досвіду проводять тарування ваговимірювальної системи, потім за допомогою гумового ущільнювача герметизують газову систему установки, після чого продувають спочатку аргоном, а потім реакційним газом. Одночасно з цим виробляють нагрівання печі та реакційної труби (зразок поза гарячою зоною) до заданої температури. Після досягнення заданих умов досвіду піч з реакційною трубою насувається на зразок. З цього моменту починається відлік досвіду. Після закінчення досвіду піч опускається вниз, а реакційна труба з зразком, що знаходиться в ній, швидко охолоджується до кімнатної температури за допомогою стисненого повітря. Водночас робочий газ замінюється інертним.

Як говорилося вище, взаємодія металооксидних зразків з вуглецьвмісними газами характеризується одночасним протіканням двох протилежних по знаку процесів - зменшенням маси за рахунок відновлення, і збільшення її за рахунок відкладення вуглецю на каталізаторі.

Кінцевим результатом експериментів є отримання кривих втрати маси на стрічці потенціометра, що пише, За отриманими даними проводять аналіз кінетики навуглецювання.

Як каталізатороутворювальні матеріали в дослідах використовували:

- суперконцентрат (ОСК), який має наступний хімічний склад (% вага.): 71,39 $Fe_{заг}$; 22,7 Fe^{2+}; 0,28 $Fe_{мет}$; 0,002 P; 0,03 S; 0,13 SiO_2; 0,09 MnO; 0,22 MgO; 0,32 Al_2O_3; сліди CaO.

-оксид заліза Fe_2O_3 (ГОСТ 4173-77);

-порошок заліза для феритів

Вибір вихідних матеріалів пояснюється прагненням отримати максимум інформації про процес за мінімальних витрат часу та коштів на експериментування.

Монооксид вуглецю отримували шляхом фільтрування вуглекислого газу через вугілля (МПГ-7; ГЕ) при 1050-1100^{0}С реакції Белла-Будуара. Помелене до фракції 0-2 мм вугілля завантажували в рубку вертикальної електропечі і проводили нагрівання. Після чого через шар вугілля пропускали CO_2 з невеликою

швидкістю. Отриманий на виході газ аналізували на ГАУ-Д, де визначали вміст, CO_2 і H_2 в газовій фазі. Якщо вміст було достатнім для проведення експериментів, то газ накопичували в газгольдері ємністю 1м3; якщо ні - піддавали вторинному прогону.

Рентгенонструктурні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-4М.

Матеріали перед використанням сушили в сушильній шафі СНОЛ-3,5. Дозування у всіх дослідах проводили на терезах марки ВЛКТ-500, з точністю 0,01%.

Для визначення складу газових сумішей по ходу досвіду використовували оптико-акустичний газоаналізатор ГАУ-Д, що дозволяє вести одночасний вимір вмісту монооксиду вуглецю (до 100% об.), водню (до 30% об.) та азоту (до 20% об.) з записом відповідних кривих на потенціометрі.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ КАРБІДУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ

В основі процесу карбідування заліза монооксидом вуглецю лежить реакція термокаталітичного розкладання, так звана реакція Белла-Будуара:

$$2CO \leftrightarrow C + CO_2$$

Щодо цієї реакції відомо таке:

- ймовірність перебігу реакції у бік утворення вуглецю дуже велика, але через високу енергію зв'язку в молекулі СО гомогенний перебіг розпаду практично виключено;

- при температурах 400-700^{0}С процес йде з помітними швидкостями, проте оптимальна температура процесу залежить від тиску [58], вмісту водню [59], природи каталізатора [60] та його попередньої обробки [61].

Оцінити вплив кожного з цих факторів на швидкість термокаталітичного розпаду СО окремо складно, оскільки вони взаємопов'язані. Однак така оцінка є необхідною, оскільки дає можливість цілеспрямовано керувати процесом навуглецювання.

Експерименти, проведені раніше підтверджують, що найбільшою активністю по відношенню до реакції розпаду СО має залізо, наступним по активності ряду каталізаторів є нікель і на останньому місці знаходиться кобальт.

За своїми фізико-хімічними властивостями метали групи заліза дуже схожі, проте, беручи участь у реакції термокаталітичного розкладання, кожен з них виявляє свої властиві тільки йому властивості. Залежно та умовами процесу активність однієї й тієї ж металу може змінюватися в межах. Це тим, що умови, у яких відбувається взаємодія вихідних матеріалів, впливають на електронний стан поверхні і структуру каталізатора, що утворюється.

В експериментах з вивчення кінетики карбідування заліза монооксидом вуглецю, застосовували оксиди металів і попередньо відновленого заліза в порошкоподібному вигляді, досліди проводили на установці з автоматичною реєстрацією зміни маси зразка.

Дані досліджень, проведених в інтервалі температур 400-800 ^{0}C, свідчать про те, що на ранніх етапах домінує процес відновлення залізного каталізатора, у зв'язку з чим маса зразка зменшується, після досягнення рівноваги починається процес навуглецювання.

Залежність швидкості навуглецювання залізного каталізатора в струмі CO від температури наведена на малюнку 3.1 показує, що зі зростанням температури швидкість навуглецювання спочатку зростає, досягає максимуму при температурі 500°C, а потім зменшується.

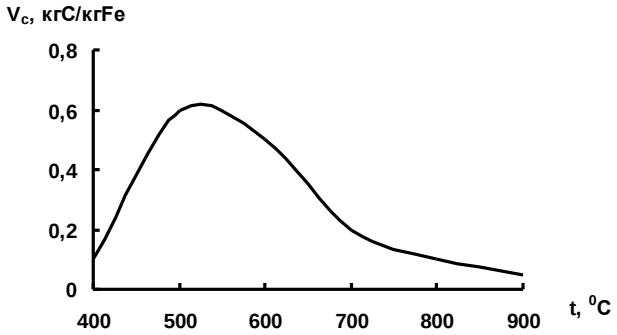
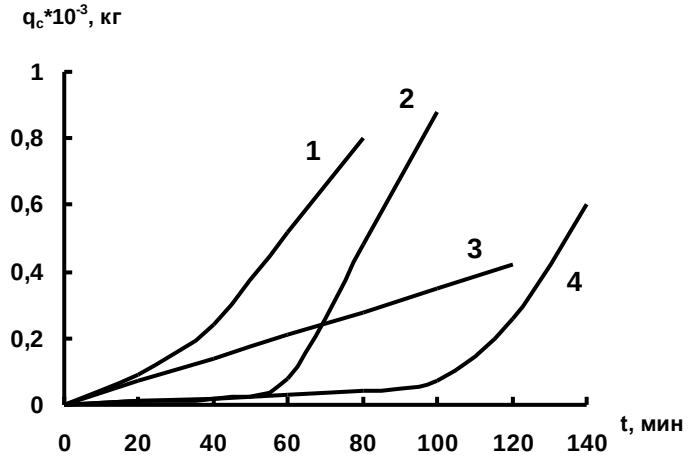


Рисунок 3.1 – Залежність швидкості нагляду V_c залізного каталізатора монооксидом вуглецю від температури

Наявність максимуму швидкості можна пояснити з точки зору класичної теорії Арреніуса, згідно з якою зростання температури призводить до збільшення швидкості процесу, внаслідок збільшення активності взаємодії молекул CO з поверхнею каталізатора. У той же час, зі збільшенням термодинамічної міцності молекул CO це взаємодія має зменшуватися. За певної температури ці тенденції врівноважуються, що призводить до появи максимуму швидкості на температурній залежності. Однак, це пояснення не розкриває природи явищ, що відбуваються в системі.

Навуглецювання попередньо відновленого каталізатора монооксидом вуглецю (рисунок 3.2), підтверджує наявність індукційного періоду, який зменшується зі зростанням температури. З графіка видно, що після завершення індукційного періоду швидкість навуглецювання каталізатора різко зростає і залишається практично постійною.

Для визначення тривалості індукційного періоду та особливостей кінетичних перетворень у цьому періоді проведено досліди на зразках ОСК та оксиді заліза Fe_2O_3 (ЧДА).



1 - 600 ^{0}C; 2 - 475 ^{0}C; 3 - 700 ^{0}C; 4 - 450 ^{0}C

Рисунок 3.2 – Кінетика навуглецювання попередньо відновленого каталізатора монооксидом вуглецю

Досліди показали, що при температурі 475°C Fe_2O_3 відновлюється приблизно за 0,5 години, після чого починається період індукційного періоду становить 1 годину, після закінчення індукційного періоду маса зразка починає збільшуватися за рахунок розпаду CO і відкладення вуглецю. В індукційний період починається формування карбідних фаз, кількість яких на даному етапі переважає в порівнянні з іншими продуктами взаємодії. Також на цьому етапі відбувається карбідизація каталізатора з виділенням незначної кількості вільного вуглецю, різке збільшення виділення вільного вуглецю, спостерігається тільки після насичення поверхні заліза вуглецем до певного ступеня. У міру збільшення вмісту вуглецю в продукті взаємодії збільшується і відсоток пов'язаного вуглецю (зразки дослідження отримали методом «перерваного експерименту»).

Оскільки процес має макро- та мікрозональний характер, то навуглецювання зразка починається раніше, ніж закінчується видалення з нього кисню. Відкладення вільного вуглецю починається лише після розпаду карбідів. Результати

рентгенофазового аналізу продуктів показують, що процес ТКР СО починається, коли процеси відновлення ще повністю не завершилися, так як у продуктах відновлення Fe_2O_3 виявлені Fe_3C, Fe_3O_4 і α-Fe.

Проведені рентгеноструктурний та хімічний аналізи кінцевих продуктів навуглецювання підтверджують наявність у зразках аморфного вуглецю, графіту, заліза та його карбідів Fe_3C, Fe_2C, причому вміст карбідних фаз, як і згадувалося раніше, є переважним. Процес мав явно виражений зональний характер.

Порівняння кінетики навуглецювання зразків ОСК і Fe_2O_3 при температурі 560°С струмі СО (рисунок 3.3), показує, що тривалість індукційного періоду для зразків ОСК приблизно в 2 рази більше, ніж для зразків Fe_2O_3. Це можна пояснити тим, що до складу ОСК входять добавки, які уповільнюють реакцію утворення карбідів заліза та вільного вуглецю. За результатами дослідів можна зробити висновок, що оптимальними температурами для утворення карбідів, як для ОСК так і для Fe_2O_3 є інтервал температур 500 - 520 ^{0}С, в інтервалі температур 425-450 ^{0}С утворення карбідів проходить з маленькими швидкостями, оскільки стадія відновлення ще не завершилася. При високих температурах (560-650 °С) процесу спостерігається активне виділення сажистого вуглецю.

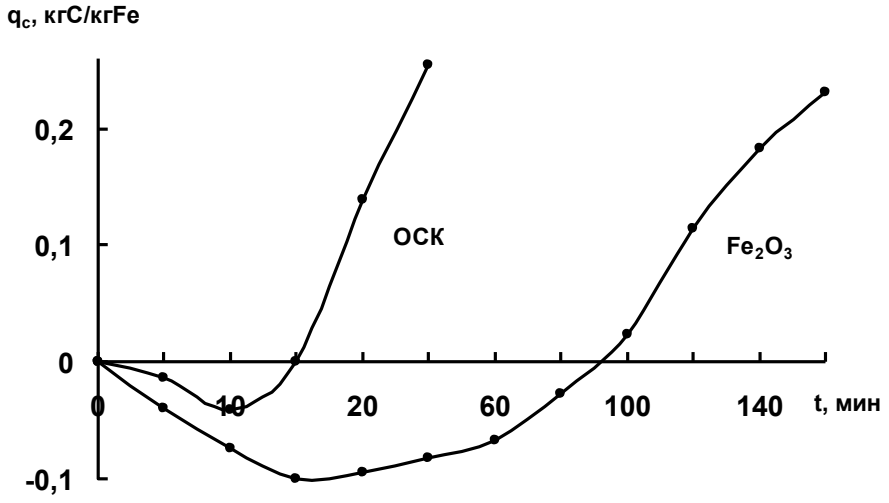


Рисунок 3.3 – Залежність кількості вуглецю, що виділився від часу при температурі 560 ^{0}С для різних матеріалів

Для поетапного аналізу швидкості розпаду CO на залізних каталізаторах були проведені досліди за методом "перерваний експеримент" з наступним рентгеноструктурним та мікроскопічним аналізом отриманих продуктів. Результати поетапного рентгеноструктурного аналізу відновлення та навуглецювання зразка наводяться у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Фазовий склад продуктів відновлення та навуглецювання, мас.%

Склад газової фази, % про.	**Етапи**	**Розмір інтерференційного максимуму, мм**						
		Fe_2O_3	Fe_3O_4	α-Fe	FeO	Fe_2C	C	Примітка
Ar	Спек (20 хв)	25	-	-	-	-	-	-
H_2-8,68 CO-89,8 N_2-1,41	0	25	-	-	-	-	-	-
	1	-	2	-	-	-	-	-
	2	-	35	-	-	-	-	-
	3	-	8	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	15	20	Fe20C3
	5	-	-	-	-	27	108	Fe3C

Спираючись на отримані дані можна припустити, що суть механізму утворення карбідів зводиться до наступного: розчинення С в залізній матриці призводить до утворення структурних та електронних дефектів у кристалічних ґратах, змінює енергетичний стан їхньої поверхні, створюючи таким чином сприятливі умови для розвитку адсорбційно-десорбційних процесів та утворення карбідних зародків.

Для відповіді на питання, що ж є каталізатором процесу розпаду – необхідно провести ретельний аналіз отриманих експериментальних даних та додаткові дослідження.

Підсумовуючи можна сказати, вплив температури і виду каталізатора на кінетику розпаду CO взаємопов'язані, таким чином кожному виду каталізатора відповідає своя оптимальна температура.

На швидкість утворення карбідів впливає не так структура активної фази каталізатора, скільки відношення швидкостей її утворення та загибелі, а це співвідношення у свою чергу залежить від структури вихідного каталізатороутворюючого матеріалу та умов, в яких протікає процес.

Активність каталізатора можна збільшити рахунок поліпшення структурних характеристик активної фази каталізатора, що утворюється, при сприятливих змінах співвідношення швидкостей її утворення і загибелі. Цей факт, підтверджують дані про утворення двох активних форм каталізатора на тому самому каталізаторутворюючем матеріалі в процесі попередньої обробки останнього CO-вмісним газом. Ці дані є значущими при вирішенні завдань підвищення активності вихідних матеріалів, оскільки вони дають можливість залучення у виробництво карбіду заліза нових матеріалів, які часто характеризуються низькою активністю, у тому числі відходів “великої” металургії.

Впливати на хід процесу карбідування каталізаторів та змінювати активність каталізатора, можна шляхом введення добавок різних домішок, як у тверду, так і газову фазу.

3.1 Дослідження впливу добавок водню, CO_2, сірки, металів на кінетику реакції розпаду CO в умовах карбідоутворення

Раніше проводилися дослідження впливу на швидкість процесу різних добавок як до каталізаторів, так і до газової фази. Однак дані, що є з цього приводу, дуже суперечливі. З упевненістю можна сказати тільки те, що каталітичною отрутою процесу є сполуки сірки, фосфору і миш'яку, вміст їх у кількостях перевищують 0,05% мас., починає гальмувати процес розпаду, а при подальшому збільшенні вмісту, процес може бути повністю припинений. Тим не менш, вплив цих сполук на перебіг реакції карбідування вивчено не до кінця, і вимагає додаткового розгляду.

3.1.1Дослідження впливу добавок H_2 на кінетику навуглецювання заліза

Існуючі дані про вплив водню та водяної пари на швидкість розпаду CO мають досить суперечливий характер. Різні дослідники пояснюють прискорюючу дію водню по-різному, одні – його участю у відновленні каталізатора, інші –

форсуванням побічних реакцій, треті – зміною структури адсорбційного шару на каталізаторі. З іншого боку, поруч із прискорюючим дією добавок H_2O у багатьох роботах відзначають його пригнічує на процес розпаду CO.

При низькотемпературній взаємодії (160–300°C) відбувається карбідування залізних каталізаторів за реакцією:

$$2Fe + 2CO = Fe_2C + CO_2.$$

Можна припустити, що у присутності водню утворення карбідів може й іншим шляхом:

$$2Fe + CO + H_2 = Fe_2C + H2O.$$

В умовах утворення вищих вуглеводнів та спиртів із CO та H_2 на залізних каталізаторах [57] реакція карбідування окисом вуглецю з утворенням CO2 замінюється реакцією карбідування за участю водню та виділенням води, у цьому випадку CO_2 утворюється за рахунок вторинної реакції відновлення монооксиду вуглецю. У присутності водню реакція здійснюється за рахунок дифузії карбідного вуглецю вглиб зерна і на відміну від безводневої реакції, дифузія CO відсутня. При взаємодії каталізатора із сумішшю CO та H_2 утворення карбідів відбувається тільки за «водневою» реакцією. Звідси випливає, що утворення карбіду заліза при взаємодії каталізатора з чистим і сумішшю CO і H_2 відбувається по різних реакціях.

Заміна чистого CO сумішшю CO і H_2 призводить до придушення реакції карбідування CO, що пояснюється появою нового реакційного шляху.

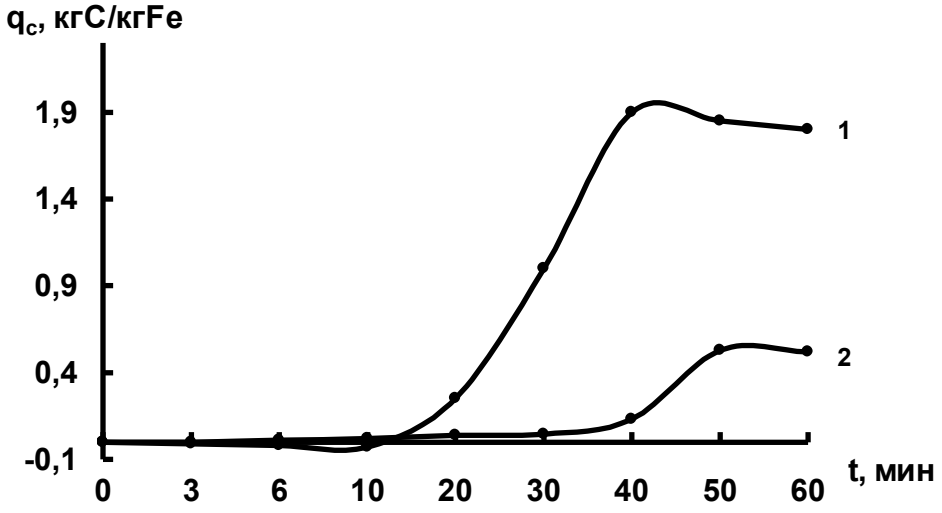
При будь-якому шляху, стадії карбідування, повинна передувати стадія адсорбції та активації CO на поверхні каталізатора, в процесах карбідування каталізатора чистим CO це призводить до його розкладання на CO_2 і карбідний вуглець. У присутності H_2, швидше за все, взаємодія адсорбованих CO і H_2 здійснюється набагато швидше, тому утворюються проміжні сполуки і починається реакція карбідування з виділенням H_2O. У цьому випадку можливе утворення з CO і H_2 сполук типу гідрокарбонільних комплексів або оксиметиленових радикалів, гідруванням або дегідратаційним розкладанням яких утворюється карбідний вуглець і H_2O.

У цій роботі досліджувався вплив контрольованих добавок H_2 до CO на кінетику навуглецювання та карбідування заліза.

Перша серія дослідів з добавками H_2 [62] проводилася на гравіметричній установці при постійному тиску та витраті газу. У дослідах вихідним матеріалом служив оксид заліза Fe_2O_3 та ОСК.

Порошок каталізатора пресували в циліндричні таблетки і спекали на повітрі при 1000-1100 ^{0}C після чого дробили і відсівали робочу фракцію 150-590 мкм, де нагрівали до потрібної температури в атмосфері аргону. Процес нагрівання зразків контролювали за допомогою автоматичного потенціометра із записом кривої.

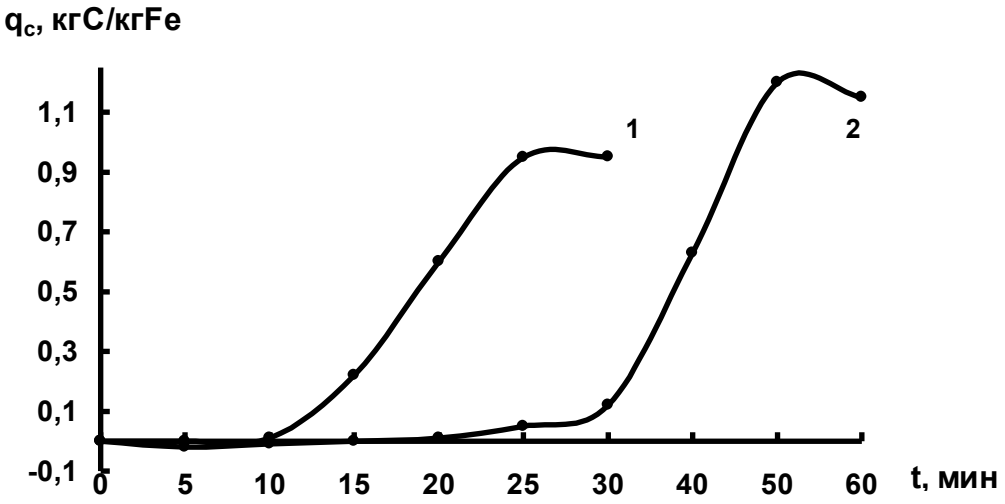
З результатів навуглецювання ОСК при температурах 425-500 ^{0}C (рис. 3.4) видно, що навіть незначна добавка водню (2,5 % H_2) збільшує швидкість навуглецювання та кількості навуглецьованого матеріалу порівняно зі струмом чистого. Залежність ж протікання процесу від температури в цих умовах залишається незмінною: при температурі 500 ^{0}C реакція протікає значно швидше і повніше, ніж при 425 ^{0}C.



1 - 500 ^{0}C; 2 - 425 ^{0}C

Рисунок 3.4 – Залежність кількості вуглецю, що виділився від часу на зразках ОСК при різних температурах (вміст водню у всіх дослідах 2,5 %)

Аналіз навуглецювання оксиду заліза (рис. 3.4) з добавкою 7% H_2 показав значне збільшення швидкості реакції взаємодії та виходу навуглероженого продукту в порівнянні з чистим CO. Це видно з значного скорочення індукційного циклу взаємодії, у якому протікає процес активного карбідоутворення. Важливим є те, що при підвищенні температури від 450 до 500°C, при даному складі газової фази, відбувається прискорення процесу відкладення вільного вуглецю. Якщо при температурі 450°C стрибкоподібний підйом кривої навуглецювання відзначається на 30 хв., то при 500°C відбувається вже на 10 хв., а це у свою чергу негативно позначається на процесі карбідування заліза.

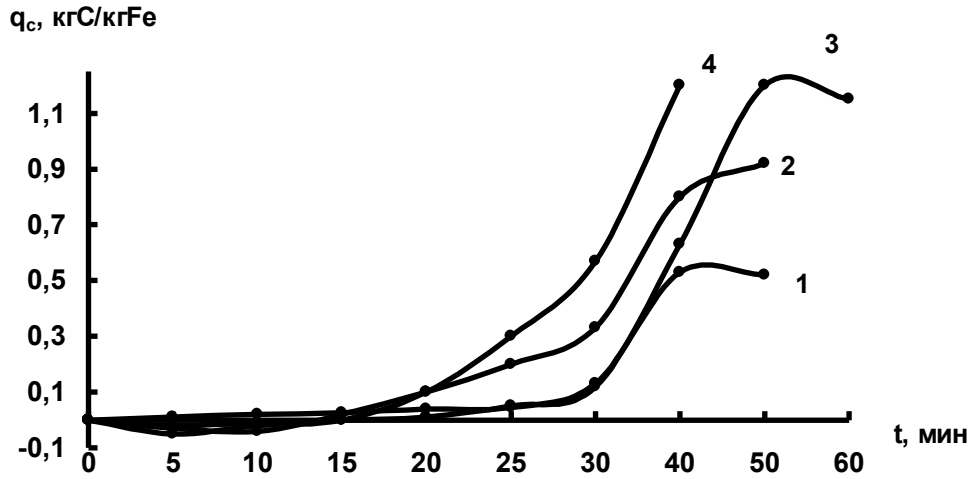


1 - 500 ^{0}C; 2 - 450 ^{0}C

Рисунок 3.5 – Залежність кількості вуглецю, що виділився від часу на зразках ОСК при різних температурах (вміст водню у всіх дослідах 7 %)

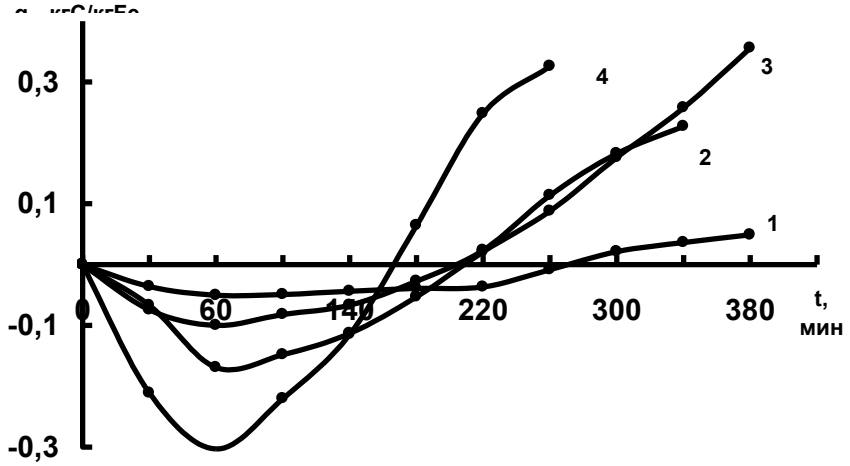
Друга серія дослідів присвячена визначенню впливу кількості водню в газовій суміші на кінетику карбідування ОСК та оксиду заліза (ЧДА) (рис. 3.6, рис 3.7). Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4М.

Дифрактограми продуктів (рис. 3.8, 3.9) показують, що фазовий склад продуктів значною мірою залежить від вмісту водню у газовій фазі. У продуктах дослідів виявлено всі лінії карбіду, які наведені в картотеці ASTM. Аналогічні результати отримані за інших умов.



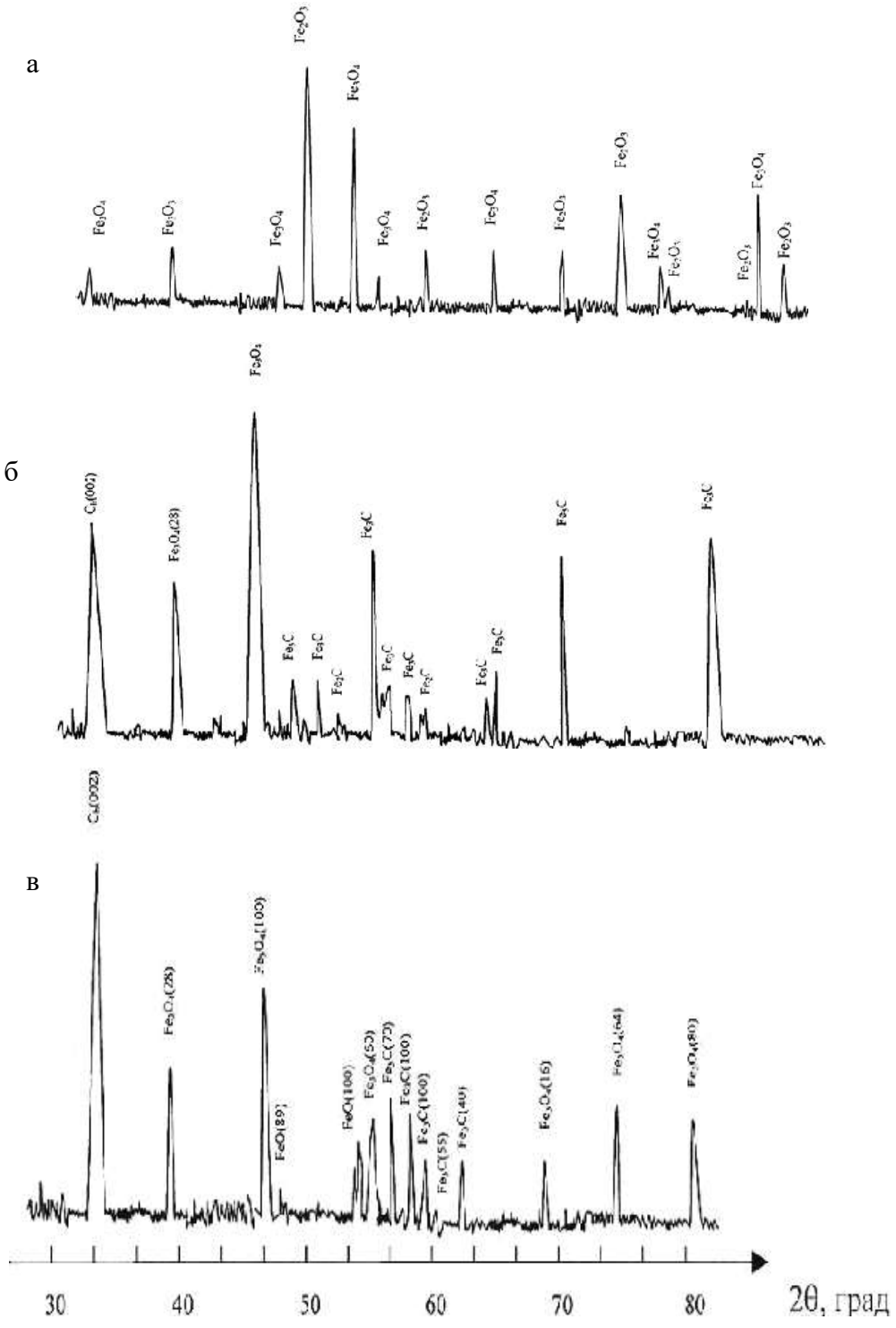
1 - 0; 2 - 2,5%; 3 - 7%; 4 – 12,2%

Рисунок 3.6 - Залежність кількості вуглецю, що виділився в часі на зразках ОСК при температурі 450 ^{0}С від вмісту водню в суміші



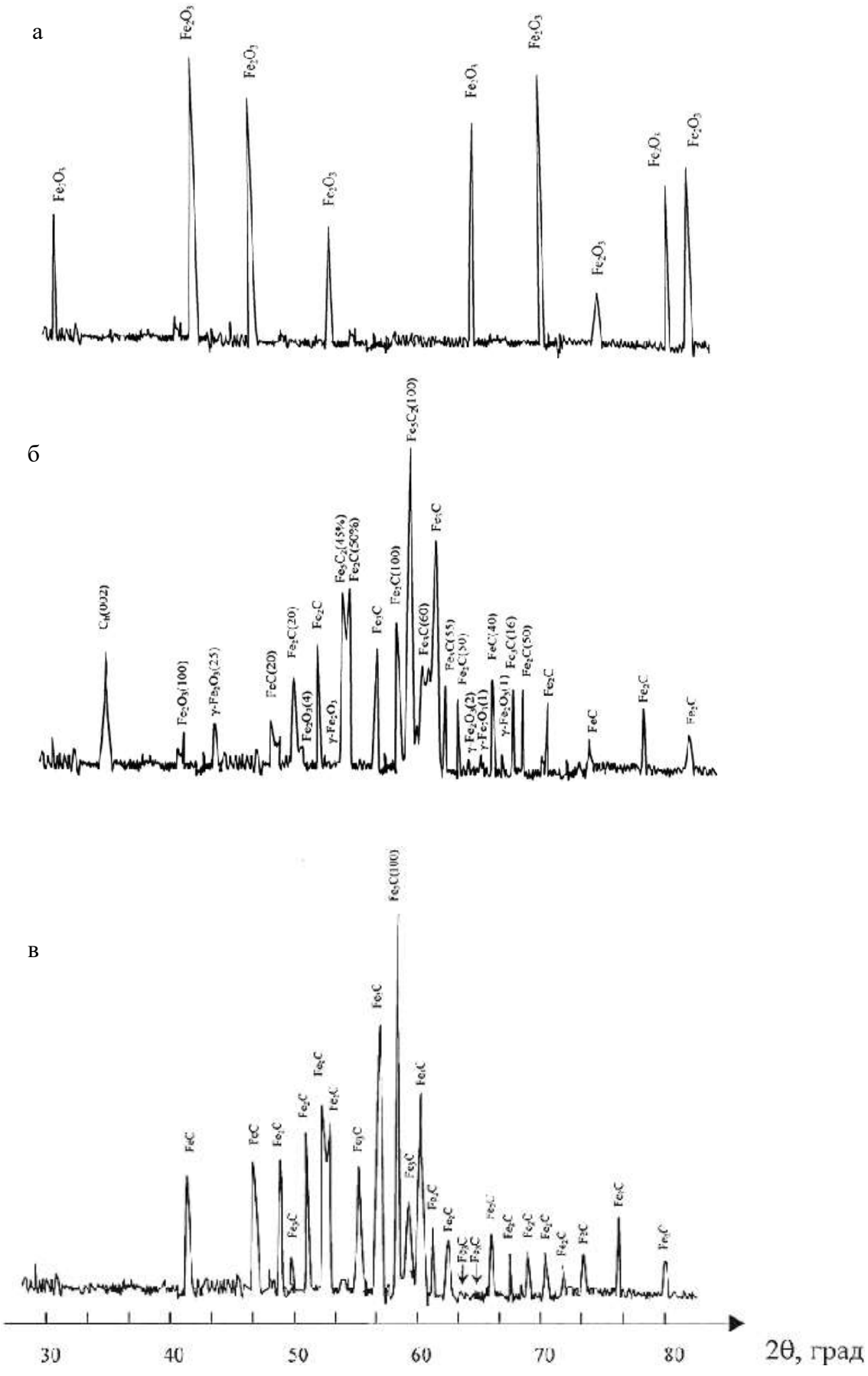
1 - 0; 2 - 1,84%; 3 - 1,93%; 4 - 6,89%

Рисунок 3.7 – Залежність кількості вуглецю, що виділився в часі на зразках Fe_2O_3 при температурі 560 ^{0}С від вмісту водню в суміші



а - вихідний ОСК, б - H_2 = 0,8%, в - H_2 = 2,5%

Рисунок 3.8 – Вплив вмісту H_2 на рентгеноструктурні характеристики твердих продуктів взаємодії ОСК із реакційним газом



а - вихідний Fe_2O_3, б - H_2 = 1,93%, в - H_2 = 4,3%

Рисунок 3.9 - Вплив вмісту H_2 на рентгеноструктурні характеристики твердих продуктів взаємодії Fe_2O_3 з реакційним газом

Отримані результати свідчать про те, що продукти взаємодії CO з залізовмісними матеріалами, а також хімічний склад та рентгеноструктурні характеристики одержаних зразків тісно пов'язані з умовами термокаталітичного розкладання вуглецевмісних газів.

Проаналізувавши отримані залежності, можна сказати, що збільшення вмісту H_2 в газовій суміші прискорює процес навуглецювання каталізатора.

Слід зазначити, що при невеликих вмістах водню в газовій фазі швидкість взаємодії незначно відрізняється від впливу чистого, а при вмістах водню більше 15-20%, спостерігається деяке гальмування реакції.

Звідси випливає, що максимальна швидкість утворення заліза карбідів спостерігається в області 500°C. У відсутності водню швидкість розпаду не висока, при введенні в газову фазу 4-6% H2 швидкість утворення карбідів збільшується майже вдвічі. Але при подальшому збільшенні концентрації H_2 в CO-H_2-суміші швидкість процесу трохи знижується. Збільшення вмісту водню у газовій фазі не викликає змін оптимуму температури процесу.

Як показали досліди, при температурах 400-450°C збільшення вмісту H_2 в газовій суміші значно збільшує швидкість навуглецювання каталізатора (Fe_2O_3), а збільшення вмісту водню в газовій суміші при температурах 600-650°C уповільнює процес.

Наявність водню в реакційному газі в області низьких температур (400-450°), призводить до скорочення тривалості індукційного періоду, необхідного для формування активної фази каталізатора.

В інтервалі температур 400-450°C невеликому вмісті водню в реакційному газі спостерігається уповільнення процесу. З додаванням 8% об. H_2 швидкість реакції залишається високою протягом досвіду майже не змінюється. Зі зниженням вмісту H_2 у суміші до 0,8%, відбувається різке уповільнення процесу і спостерігається не високий рівень навуглецювання каталізатора. При вмісті водню в газовій суміші у кількості 0,5% диспропорціонування CO взагалі не відбувається.

Можна припустити, що скорочення індукційного періоду в процесі утворення карбіду спричинено збільшенням концентрації водню в суміші CO-H_2,

особливо при низьких температурах, коли хімічні взаємодії відбуваються з невисокою швидкістю, що значно прискорює процеси формування активного каталізатора. Вирішальним чинником у своїй виявилася температура.

Отже, швидкість карбідоутворення збільшується до вмісту водню в реакційному газі відповідного 8% (про), при цьому оптимум швидкості процесу майже не змінюється і знаходиться в області 500°С. Процес ТКР монооксиду вуглецю на металах групи заліза у присутності водню чутливий до змін температури, причому зі збільшенням концентрації водню у відновлювальних сумішах ця залежність посилюється.

Отримані експериментальні залежності впливу температури та складу реакційних CO-H_2 – сумішей на швидкість термокаталітичного розкладання CO на металах групи заліза можуть пояснюватися з позицій адсорбційно-каталітичної теорії, зокрема, припущенням про утворення на активній поверхні каталізатора проміжних металоорганічних комплексів. В результаті високотемпературної хемосорбції молекул CO на активній поверхні каталізатора паралельно з утворенням металоорганічних комплексів відбувається їхній розпад. При цьому швидкість реакції розпаду пропорційно пов'язана з концентрацією на поверхні каталізатора такого роду комплексів. Взаємодія CO та H_2 у процесі спільної адсорбції з утворенням, зокрема, гідрокарбонільних комплексів супроводжується посиленням зворотного дозування електронів з поверхні каталізатора на молекулярні орбіталі CO. Довжина зв'язку C – O цьому у поверхневому комплексі зростає, отже, її руйнація полегшується. Водень, адсорбуючись на поверхні каталізатора тільки в атомарній формі, віддає свої електрони металу і тим забезпечує посилення зворотного дозування електронів на антизв'язувальні орбіталі CO. Таким чином, довжина зв'язку C - O в гідрокарбонільному комплексі зростає до критичних значень, внаслідок чого відбувається його розпад. На користь таких припущень свідчать дані про зміщення поверхневого потенціалу металу - каталізатора в позитивному напрямку при додаванні водню до хемосорбованого CO, встановлено, що в присутності водню в газовій фазі адсорбованого шару

каталізатора частота коливань валентних електронів в молекулі CO значно зростає бік атома вуглецю.

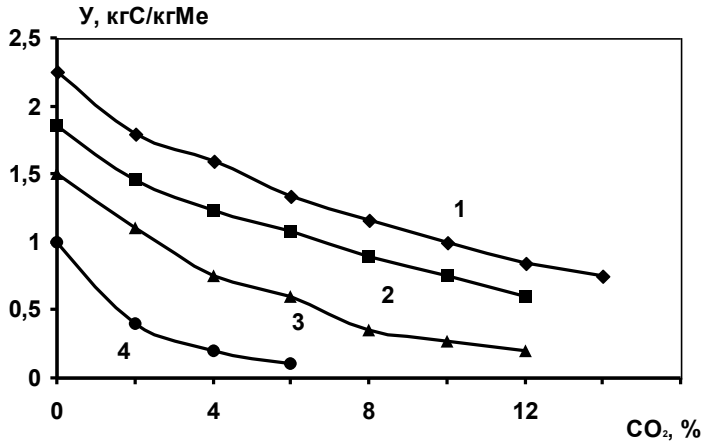
Таким чином, збільшення концентрації водню в суміші CO – H_2 прискорює формування активної фази каталізатора та утворення на його поверхні реакційно-здатних комплексів, що в результаті і призводить до підвищення швидкості термокаталітичного розкладання CO на перехідних металах групи заліза.

З експериментальних даних випливає, що збільшення концентрації водню в реакційній суміші CO – H_2 суттєво інтенсифікує процес термокаталітичного розкладання CO на металах групи заліза та процес карбідування заліза CO у всьому діапазоні досліджуваних температур незалежно від природи вихідного каталізаторутворюючого матеріалу.

3.1.2 Дослідження впливу добавок CO2 на кінетику карбідоутворення заліза

Раніше проведеними дослідами [63] встановлено гальмуючу дію CO_2 на процес розкладання та утворення карбідів, причому ступінь гальмування пропорційна концентрації вуглекислоти в газі. Але, як показує практика, ці дані потребують уточнення. З цієї причини проведено серію дослідів, присвячену вивченню впливу вмісту CO_2 у реакційному газі на кінетику його розпаду на високоактивному каталізаторутворювальному матеріалі. Як каталізаторутворювального матеріалу використовували суперконцентрат. Дослідження проводили на проточній термогравіметричній установці.

На рисунку 3.11 наведена залежність кількості відкладеного за 100 хв. вуглецю на зразках ОСК від вмісту CO_2 в CO містить газі. З малюнка видно, що найбільші швидкості навуглецювання відповідають незначному вмісту CO_2 у газовій фазі. Причому при температурах 400-550°C збільшення кількості CO_2 призводить до лінійного зменшення швидкості навуглецювання. При подальшому збільшенні температури та вміст CO_2 у газовій фазі швидкість навуглецювання стає ще менше.



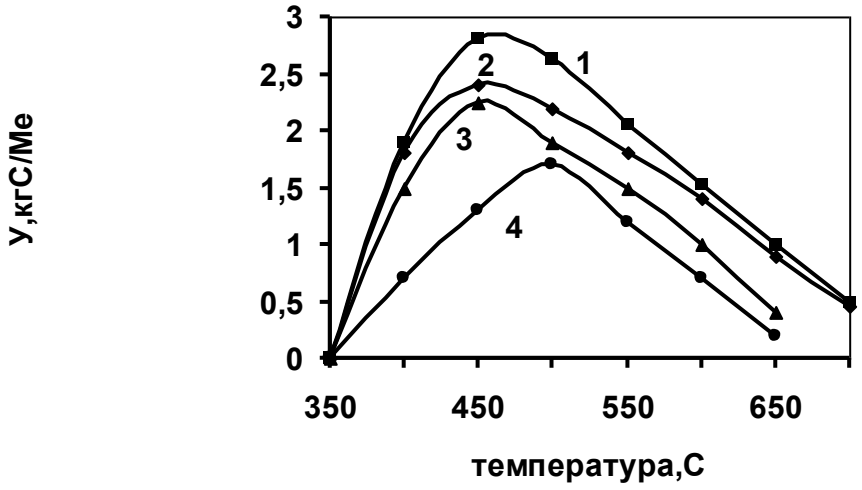
1 - температура навуглецювання 450^0С

2 - температура навуглецювання 500^0С

3 - температура навуглецювання 550^0С

4 - температура навуглецювання 600^0С.

Рисунок 3.11 - Вплив вмісту CO_2 на кількість вуглецю, що виділився ($t = 100$ хв; $m_{оск} = 300 \cdot 10^{-6}$ кг ОСК)



1 - чистий монооксид вуглецю

2 - вміст CO_2 у газі 0,5% об.

3 - вміст CO_2 у газі 2,0% об.

4 - вміст CO_2 у газі 13,5% об.

Рисунок 3.12 - Температурна залежність кількості вуглецю (У), що відклався на $300 \cdot 10^{-6}$ кг ОСК за 100 хв. досліду

З залежності представленої на рисунку 3.12 випливає, що збільшення вмісту CO_2 у реакційному газі до 2% призводить до зниження кількості вуглецю, що відклався на зразках ОСК при всіх досліджених температурах. Надалі збільшення CO_2 у газовій фазі призводить до зміщення максимуму швидкості навуглецювання в область більш високих температур.

Комплексний вплив температури та кількості CO_2 у газовій фазі на кінетику розпаду СО-містить газу на ОСК наведено на рисунку 3.13.

З рисунка випливає, що для досягнення високих швидкостей утворення карбідів з ОСК, вміст CO_2 в реакційному газі не повинен перевищувати 2% об'єм, а температура повинна відповідати 425-475°С.

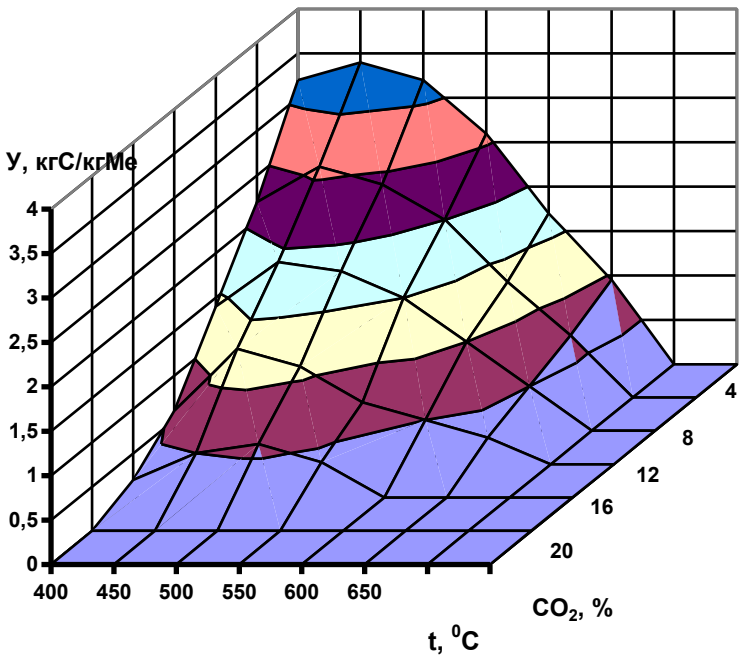


Рисунок 3.13 — Залежність кількості вуглецю (У), що відклався, на зразках ОСК від вмісту CO_2 в реакційному газі при різних температурах ($m_{оск}$=30010^{-6}кг, t=100 хв.)

3.1.3 Дослідження впливу сірки на кінетику утворення карбідів заліза

Розглядаючи можливість використання феросплавного газу для отримання карбідів заліза, необхідно вивчити вплив на процес H_2S та SO_2, оскільки вони є основними домішками феросплавного газу.

Невеликі добавки H_2S до вуглецевого газу уповільнюють або навіть пригнічують виділення вільного вуглецю.

Враховуючи високу промислову значимість вивчення впливу сірковмісних сполук на умови карбідоутворення, останнім часом повним ходом проводяться промислові випробування газових сумішей із вмістом сірки.

У роботі [64] карбіди заліза, як альтернативні джерела чистого заліза, отримували при взаємодії залізняку з H_2-CO газовими сумішами з невеликими добавками сірки, щоб не призвести до формування FeS. Було доведено, що карбіди заліза високої якості без утворення вільного вуглецю можуть бути отримані більш ефективно на газових сумішах з сірчаними добавками при відносно високих швидкостях реакцій.

У цій роботі експерименти з карбідування проводилися з використанням CO-H_2-H_2O газової суміші з невеликими контрольованими добавками H_2S.

Дослідження проводили на гравіметричній установці, що дозволяє навуглецювати зразок каталізатора при заданій температурі, тиску та швидкості потоку газу. За допомогою спеціальної установки потік газу перед подачею його в реактор вводили суворо дозовану кількість сірководню. Усі досліди проводили у порівнянних умовах.

Каталізатор у вигляді гранул $(0,2\text{-}0,5)*10^{-3}$ м у кількості $2*10^{-3}$ кг поміщали в кварцовий реактор, що обігрівається піччю опору, через який продували реакційний CO містить газ. Як каталізатор використовували суперконцентрат.

Результати експериментів представлені у табл. 3.2 а металографія отриманих зразків на рис. 3.14.

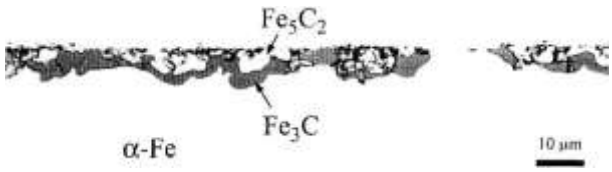


Рисунок 3.14 - Металографія залізних зразків, що навуглецьовані при 500 ^{0}C в CO-H_2-H_2O-H_2S суміші

Таблиця 3.2 - Фазовий склад продуктів взаємодії при 500 ^{o}C

№ експ.	**P_{H2S}, атм**	**Визначена фаза**
1	0	α-Fe/Fe_3C/графіт
2	$0,01*10^{-6}$	
3	$0,03*10^{-6}$	
4	$0,1*10^{-6}$	α-Fe/Fe_3C
5	$0,3*10^{-6}$	
6	$1*10^{-6}$	
7	$0,3*10^{-6}$	α-Fe/Fe_3C/Fe_5C_2
8		
9		
10		
11	$0,3*10^{-6}$	α-Fe/Fe_3C/Fe_5C_2/графіт
12	$1*10^{-6}$	α-Fe/Fe_3C/Fe_5C_2

Карбідизація починається з переміщення вуглецю до фериту до стану перенасичення для формування цементиту. Зі збільшенням вмісту H_2S переміщення вуглецю зменшується, і процес розкладання цементиту починає сповільнюватись. За дуже низьких концентрацій H_2S формування цементиту супроводжує формування графіту. При високих концентраціях H_2S формування цементиту супроводжується формуванням карбіду Хегга і, зрештою, формуванням графіту.

При взаємодії заліза з атмосферою, що навуглецьовує, з високою активністю вуглецю структура утворюються шарів розташовується в наступній послідовності α-Fe/Fe_3C/Fe_5C_2/вуглець. Після перенасичення металу вуглецем, карбіди Fe_3C та Fe_5C_2 формується на поверхні металу. Розпад обох шарів карбіду починається після виділення графіту та його внутрішнього зростання карбіди, як повідомлено раніше,

і супроводжується формуванням зовнішньої області вуглецю. Розкладання карбіду Хегга відбувається за таким самим механізмом, що і цементиту. Очевидно, що карбід Хегга перетворюється на графіт і залізо безпосередньо. «Смуги» графіту, що утворюються, ростуть в карбід, розділяючи шар карбіду на частини розміром в кілька нм. У пізнішій стадії процесу частинки карбіду стають ізольованими один від одного і розподіляються в шарі коксу з різними розмірами. У атмосфері, що містить H_2S, ці ізольовані частинки карбіду в шарі вуглецю охоплені тонким шаром карбідів. Зразки заліза, навуглецьовані в сумішах CO-H_2 без добавок H_2S, також містять ізольовані частинки карбіду в шарі коксу. Ці частинки, однак, оточені графітом.

Розглянемо дві реакції, що супроводжують процес утворення карбідів у CO-H_2-H_2O атмосфері:

$$2CO=C+CO_2 \quad (3.1)$$

$$CO+H_2 =C+H_2O, \quad (3.2)$$

У роботах Олссона та Туркдогана щодо впливу складу CO-H_2 сумішей на швидкість відкладення вуглецю на пористих залізних каталізаторах показано збільшення повної маси зразків зі збільшенням вмісту CO, вказуючи, що стійке значення активності вуглецю на залізній поверхні головним чином визначається реакції (3.1). Однак, на думку Грабці основною у процесі формування карбіду лежить на поверхні заліза стає реакція (3.2). Незважаючи на такі висновки автори цих робіт не розглядали комплексно три основні стадії процесу: диспропорціонування CO, формування цементиту та відкладення вуглецю.

Реакції формування карбідів проходять відповідно до таких рівнянь:

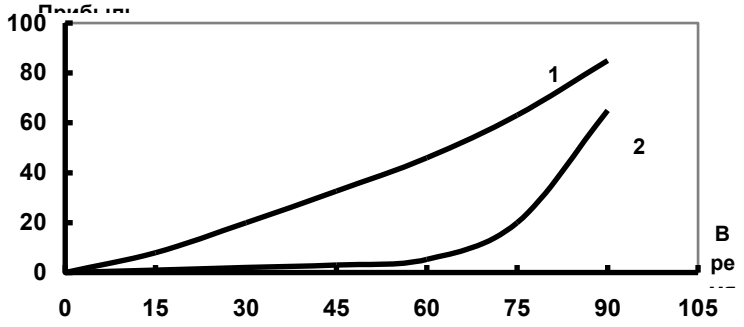
$$3Fe + C = Fe_3C,$$

$$5/6Fe_3C+1/6C=1/2Fe_5C_2$$

Визначення кількості сірковмісних компонентів газової суміші необхідного і достатнього для оптимальної швидкості проведення процесу утворення карбідів, виключивши при цьому виділення вуглецю і не допустивши пересичення і отруєння кінцевого продукту сполуками сірки, є одним з найважливіших питань вивчення процесу.

З результатів експериментів, присвячених впливу H_2S на формування та розкладання Fe_3C і Fe_5C_2 на металі при 500 ^{0}C, випливає, що мінімальний тиск H2S, необхідний для виділення графіту на поверхні та подальшого розкладання цементиту має бути приблизно $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ атм і достатньо , щоб виконати умови для карбідизації та формування карбіду Хегга на поверхні.

Сірка належить до поверхнево-активних елементів типу P, Se та Te, які мають тенденцію до адсорбції. Швидкість поверхневої реакції залежить від адсорбції сірки, отже, швидкості вуглерожування в CO стануть обернено пропорційні активності сірки $a_s = K \cdot P_{H2S}/P_{H2}$ з встановленим ставленням H_2S/H_2. Відносно низькі відносини H_2S/H_2 необхідні встановлення моношару адсорбованої сірки, при 500 ^{0}C це відношення приблизно $P_{H2S}/P_{H2} = 1 \cdot 10^{-6}$. Карбідизація продовжується навіть у присутності моношару, оскільки, присутні там вакансії сірки, дозволяють сприяти переміщенню вуглецю. Однак моношар є перешкодою ефективного відкладення графіту. Сірка також має тенденцію до адсорбції на поверхнях цементиту. Деякі дослідження показали, що добавки H_2S до CO-H_2 атмосфери уповільнюють початок розкладання метастабільних залізних карбідів. Цей гальмівний ефект сірки викликаний уповільненням дифузії вуглецю (D_C в α-Fe/D_C в $Fe_3C = 10^5$ при 500 ^{0}C) і, що важливіше, придушенням відкладення графіту. Кінетика карбідування заліза за умови відключення подачі H_2S у процесі реакції показано рисунку 3.15.



Температура досвіду – 600 ^{0}C, газова суміш CO-H_2-H_2S
1 - $P_{H2S}/P_{H2} = 1{,}5*10^{-6}$; 2-$P_{H2S}/P_{H2} = 1*10^{-5}$
Вимкнення подачі H_2S починається з 75 хв.

Рисунок 3.15 - Відкладення вуглецю за умови відключення подачі H_2S у ході реакції

Спостереження щодо утворення та розкладання карбідів заліза в CO-H_2-атмосфері з додаванням або без додавання H_2S при 500 ^{0}C можна підсумувати таким чином:

- карбідизація залізних зразків у CO-H_2 газової суміші веде до формування та подальшого розкладання цементиту. Утворений шар вуглецю містить графіт і залізні частинки, які охоплені графітом;

- цементит розкладається на межі Fe_3C/графіт на вуглець та залізо. Вуглець приєднується до суміжних атомів грат графіту, тоді як атоми заліза рухаються до зовнішньої поверхні графіту з формуванням залізних груп, які діють як каталізатори для подальшого відкладення вуглецю. Це призводить до прискореного збільшення маси зразка.

Навуглецювання в CO-H_2-H_2O-H_2S атмосфері при 500 ^{0}C і при активності вуглецю, набагато більшої, ніж рівноважне значення $a_C(Fe_3C/Fe_5C2)$ показало, що карбід Fe_5C_2 формується на поверхні цементиту, однак у присутності графіту карбіди розкладаються; розкладання карбідів у присутності сірки сповільнюється, цей ефект збільшується зі збільшенням активності сірки a_S, але зменшується зі збільшенням активності вуглецю; мінімальний тиск H_2S, необхідний для утворення цементиту, повинен бути приблизно $0{,}3\cdot10^{-6}$ атм і $(P_{H2S}/P_{H2})\geq5\cdot10^{-6}$.

3.1.4 Вплив добавок металів на швидкість карбідування залізооксидних каталізаторів CO-вмісними газами

Багатьма дослідниками відзначається істотний вплив різних добавок металів до каталізатора на швидкість його взаємодії з газом, що містить.

Аналіз відомих експериментальних даних свідчить про відсутність єдиної думки про вплив різних добавок до каталізатора на швидкість розпаду, а також про суперечливість висновків різних авторів. Твердо встановленим можна вважати лише сам факт можливого прискорення або уповільнення реакції введенням каталізатор спеціально підібраних добавок.

У цій роботі наведено результати лабораторного дослідження впливу Zn, K, Cu та Zr на кінетику відновлення та карбідування залізних каталізаторів. Досліди проводили на проточній термогравіметричній установці.

Вплив Zn на відновлення та навуглецювання залізних оксидів у CO

Цинквмісні каталізатори були підготовлені змішуванням оксидів Zn і оксидів Fe в магнітовихревом реакторі з різними Zn/Fe атомними відносинами (0-0,4). 2 години. Аналіз порошків показав, що у зразках із співвідношенням Zn/Fe < 0,2 утворюється Fe_2O_3 ромбоедральної форми типу корунду, а у зразках із співвідношенням Zn/Fe=0,4 – утворюється $ZnFe_2O_4$ кубічної форми типу шпінелі. у зразках із співвідношенням Zn/Fe <0,4 були виявлені як Fe_2O_3, так і $ZnFe_2O_4$.

На рисунку 3.16 показано відновлення (A) та карбідизація (B) Fe-Zn-оксидів з різними вмістами Zn у зразках. Карбідизація металевого заліза починається за 350^0C. Карбідування оксидів заліза за температури досвіду показало, що карбіди заліза виникають після процесу відновлення. Це призводить до компактної прозорої металевої структури заліза, у межах якої атоми вуглецю, необхідні формування карбіду поширюються дуже повільно.

При низьких співвідношеннях Zn/Fe (<0,2) цинк не може значно впливати на відновлення карбідизацію оксидів заліза, тому що невеликі кількості цинку присутні у вигляді сполуки $ZnFe_2O_4$. При високому вмісті цинку (Zn/Fe=0,4) $ZnFe_2O_4$ – переважна об'ємна фаза і лише невелика кількість аморфного оксиду Fe_2O_3; тому реєструється три відновлювальні піки. Перший невеликий пік характеризує відновлення аморфного Fe_2O_3 до Fe_3O_4; другий пік показує відновлення $ZnFe_2O_4$ до суміші оксидів Fe_3O_4 та ZnO_4 та третій пік – відновлення суміші оксидів.

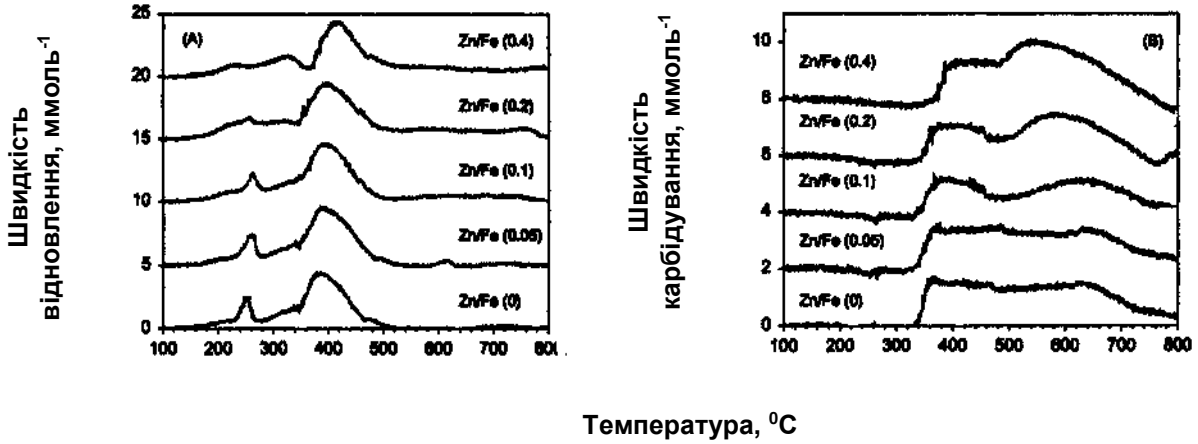


Рисунок 3.16 – Відновлення (А) та карбідування (В) Fe-Zn оксидів з різним відношенням Zn/Fe

$ZnFe_2O_4$ відновлюється та карбюрується при температурах на 50^0C вище відповідних температур Fe_2O_3. Незначне переміщення стадій відновлення-навуглецювання в область більш високих температур для зразків з високим вмістом Zn пояснюється тим, що $ZnFe_2O_4$ термодинамічно стабільніший, ніж Fe_2O_3. Оксиди ZnO, що утворилися, схоже, взаємодіють на майданчиках для реакції Белла-Будуара і призводять до більшого виділення вуглецю на зразках з високим вмістом Zn.

Вплив K і Cu на відновлення та навуглецювання залізних каталізаторів у CO

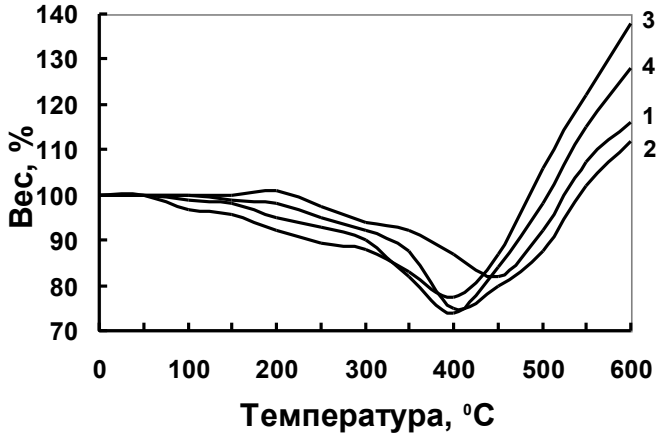
Відомо, що калій уповільнює відновлення оксидів заліза в H_2, а мідь зменшує температуру відновлення.

Температура відновлення оксиду міді (II) - приблизно на 150-200 ^{0}C, ніж температура відновлення оксиду заліза. В роботі [65] вивчали вплив міді та срібла при водневому відновленні поверхневої області α-Fe_2O_3. Мідь застосовувалася, щоб знизити температуру відновлення від ~300 ^{0}C до ~150 ^{0}C; більша кількість ділянок для подальшого відновлення. вуглецю. При відновленні залізного оксидного каталізатора ($Fe_2O_3/CuO/K_2O$) в CO оксид заліза швидко відновлюється

до Fe_3O_4 і потім повільно до карбіду заліза формується як маленькі ядра на поверхні кристалів Fe_3O_4. Встановлено, що навіть невелика кількість міді достатньо для покращення відновлення оксиду заліза.

Експерименти були виконані на ряді каталізаторів, що містять різні кількості міді (100Fe/5K, 100Fe/0,6Cu/5K, 100Fe/3Cu/5K та 100Fe/5Cu/5K). Fe-K-Cu каталізатори були підготовлені змішуванням оксидів K, Fe та Cu в магнітовихревому реакторі. Каталізатори перед використанням прожарювали в сушильній шафі СНОЛ-3,5 при температурі 350^0C протягом 1-2 годин.

Вплив на каталізатори монооксидом вуглецю призвело до послідовного відновлення Fe_2O_3 до Fe_3O_4 і Fe_3O_4 до карбіду заліза, що можна відзначити двома перегинами термогравіметричних кривих (рисунок 3.17). Після формування карбіду заліза відбувається швидке збільшення ваги вуглецю завдяки реакції Белла-Будуара ($2CO=C+CO_2$). Наші результати показують, що температура обох кроків відновлення залежить від вмісту міді у зразках. Початок послідовних відновлень, змінюється від ~250 ^{0}C та ~330 ^{0}C для 100Fe/5K каталізатора до ~200 ^{0}C та ~250 ^{0}C для 100Fe/5Cu/5K каталізатора відповідно.



1 - 100Fe/5K; 2 – 100Fe/0,6Cu/5K; 3 – 100Fe/3Cu/5K; 4 – 100Fe/5Cu/5K

Рисунок 3.17 – Зміна ваги K- і Cu-каталізаторів, що містять, при взаємодії з CO

На рисунку 3.18 показано комплексний вплив калію та міді на поведінку залізних каталізаторів при відновленні та карбідуванні в струмі CO. Встановлено,

що мідь трохи зменшує температуру, необхідну відновлення $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, але також відзначено погіршення відновлення на стадії $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{метал}$, також мідь зменшує температуру карбідування. Наприклад, 1ат. % Cu зменшує температуру карбідування приблизно на 50^0C, ніж потрібно чистого оксиду Fe_2O_3.

При використанні чистих зразків Fe_2O_3 початкова швидкість карбідування досить висока і залишається постійною на початок реакції Белла-Будуара, яка відбувається при більш високих температурах. Це передбачає, що об'єднання вуглецю в межах заліза відбувається повільніше, як тільки утворюються поверхневі форми карбіду і швидкість карбідування обмежена дифузією вуглецю у вузлах кристалічної решітки заліза.

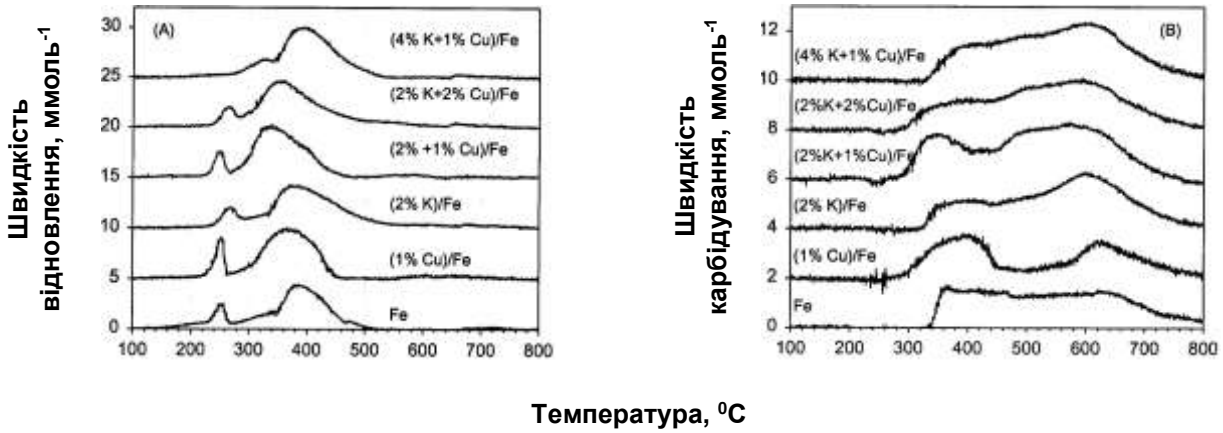


Рисунок 3.18 – Відновлення (А) та карбідування (В) залізних оксидів з різними вмістами К і Cu

Для оксидів заліза, промотованих 1% ат. Cu (2ат.%К+1ат.%Cu), карбідування та відновлення протікають одночасно, тобто, із заліза утворюється карбід, а Fe_3O_4 – відновлюється. Схоже, що мідь дисоціює СО при температурі >270 ^{0}C, і це сприяє відновленню Fe_3O_4 до $Fe_{мет}$. При цьому залізо може реагувати з дисоційованим вуглецем з утворенням карбіду. Однак, утворений карбід не дозволяє дифундувати частинкам вуглецю вглиб решітки. Мідь, можливо, виявляє роль «зв'язувальної ланки» для частинок вуглецю між внутрішніми та зовнішніми проміжними положеннями, тому що добавки міді, мабуть, полегшують поєднання вуглецю із залізом та дифузію вуглецю у вузли кристалічної решітки заліза. Для цього

потрібно, щоб карбід мав високу поверхневу площу; тобто, вуглець повинен об'єднатися із залізом, як тільки у Fe_3O_4 видалений кисень і заповнити вакансію, залишену відібраним киснем. Хоча незрозуміло, чому оксиди заліза, з добавками 2%ат.K+1%ат.Cu показують нижчі температури відновлення/карбідування, ніж з добавками Cu і окремо. Очевидно, існує синергізм між Cu і компонентами.

Вплив ZrO_2 на відновлення та навуглецювання залізних каталізаторів

Для проведення дослідження карбідування залізних зразків використовували каталізатори з добавками Zr і K. Безпосередньо перед відкладанням зразків карбідування каталізатори відновлювали. Відновлення великої частини гематиту (α-Fe_2O_3) проходить відповідно до правила А. А. Байкова через магнетит (Fe_3O_4) та вюстит (FeO) до металевого заліза [66]. Однак формування FeO – не спостерігається, тому що вюстит метастабілен при температурі нижче 843 K [66], при якій він розпадається на Fe_3O_4 і Fe. За умови використання залізних каталізаторів, що промотуються, залізо в двовалентному стані може бути стабілізовано при більш низькій температурі через формування змішаних оксидів.

Відновлення за відносно низьких температур і нормального тиску веде до формування заліза Fe^{2+}, яке після формування негайно мігрує до цирконію, щоб утворити змішаний оксид. Атоми заліза (II) також перебувають у контакті з вуглецем. У разі добавок цирконію іон цирконію зв'язує кисень, який є частиною змішаного оксиду. Зблизька розташований поверхневий шар вуглецю, який, мабуть, реагує з металевим залізом. При цьому формується цементит, який є у відносно великих за розміром частинках. Це можна пояснити високою рухливістю залізних атомів на поверхні металевого заліза, на противагу низької рухливості заліза в ґратах карбідів. Ця рухливість дозволяє FeO частинкам об'єднуватися, після цього FeO частинки охоче перетворюються в θ-Fe_3C. Цей процес протікає відносно швидко за низьких температур відновлення.

Навуглецювання оксидів CO-H_2 газовою сумішшю починається з диспропорціонування молекул CO, відкладення атомів вуглецю та атомів кисню на

або в межах поверхні каталізатора та розкладання молекули водню. Поверхневий кисень може або реагувати з металом з утворенням оксиду, або реагувати з воднем з утворенням води, або - з утворенням діоксиду вуглецю CO_2, який у свою чергу може десорбуватися на поверхні зразків. Особливо протягом початкової стадії реакції атоми кисню реагує із CO з утворенням діоксиду вуглецю. Інший можливий шлях - об'єднання кисню у водневуглецевий ланцюг, що формує, наприклад, алкоголь або альдегід. На залізооксидних каталізаторах, однак, такі продукти спостерігаються у невеликих кількостях у вигляді гасу та (або) олефінових фракцій.

Встановлено, що каталізатор $Fe/K/ZrO_2$ містить набагато більше цементиту (θ-Fe_3C), ніж каталізатор Fe/ZrO_2. Спостерігається, що загальна сума карбіду заліза та металевого заліза протягом відновлення, синтезу та регенерації (при 623 K) не змінюється. Ступінь відновлення $Fe/K/ZrO_2$ каталізатора - набагато вищий. Цю невідповідність можна пояснити присутністю калію, що впливає на властивості відновлення оксиду заліза або кількість води, яка (насамперед) сформована протягом синтезу. Якщо останнє має місце, перетворення вище для Fe/ZrO_2 каталізатора. Ймовірно, формування змішаного оксиду заліза та метали-добавки відіграють важливу роль у стабільності карбідів.

Висновки

1.Проведені дослідження показали, що введення невеликих добавок водню (0,5-0,8%) в газову фазу при температурах 400-450°С не робить значного впливу на швидкість процесу і в цих умовах вона відрізняється від впливу чистого СО. При введенні газову фазу 4-6% об. H_2 швидкість утворення карбідів збільшується майже в 2 рази, але при подальшому збільшенні концентрації H_2 в СО-H_2-суміші швидкість процесу трохи знижується, а при вмістах водню більше 15-20%, спостерігається гальмування реакції. Максимальна швидкість утворення карбідів заліза спостерігається в ділянці 500°С. Збільшення вмісту водню у газовій фазі не викликає змін оптимуму температури процесу. Як показали досліди, при температурах 400-450°С збільшення вмісту H_2 в газовій суміші значно збільшує швидкість вуглерожування каталізатора (Fe_2O_3), а збільшення вмісту водню в газовій суміші при температурах 600-650°С уповільнює процес.

З експериментальних даних випливає, що збільшення концентрації водню в реакційній суміші СО – H_2 суттєво інтенсифікує процес термокаталітичного розкладання СО на металах групи заліза та процес карбідування заліза СО у всьому діапазоні досліджуваних температур незалежно від природи вихідного каталізаторутворюючого матеріалу.

2. Вивчено вплив концентрації CO_2 у СО-містить газі на швидкість процесу утворення карбідів та виділення вуглецю при ТКР СО на суперконцентраті. Для досягнення високих швидкостей отримання карбідів з ОСК, кількість CO_2 в реакційному СО містить газі не повинна перевищувати 2% об., а температура синтезу повинна знаходитися в межах 425-475 ^{0}С. Збільшення вмісту CO_2 у реакційному газі призводить лише до зниження кількості утвореного карбіду та вуглецю, що відклався на зразках ОСК при всіх досліджених температурах. Подальше збільшення CO_2 у газовій фазі призводить також до зміщення максимуму швидкості навуглецювання у бік більш високих температур, що спричиняє додаткові витрати.

3.Сполуки сірки, будучи каталітичною отрутою в процесах синтезу металовуглецевих композицій і сажистого заліза, дуже ефективно сприяють формуванню карбідів заліза і гальмують процес їх розкладання, уповільнюючи осадження вільного вуглецю. Тому в запропонованому нами способі отримання карбіду заліза з феросплавних газів відпадає необхідність ретельного очищення газів від сполук сірки, що позитивно позначиться на собівартості одиниці готової продукції. Додаткового вивчення вимагають питання визначення граничної концентрації сірчистих сполук у газах, що застосовуються для виробництва карбіду, а також вплив інших домішок на швидкість карбідоутворення.

4.Невеликі кількості цинку не можуть значно впливати на відновлення-карбідизацію оксидів заліза. При високому вмісті цинку утворюється змішаний оксид $ZnFe_2O_4$, який відновлюється і карбюрується при температурах на 50^0C вище за відповідні температури для Fe_2O_3, пояснюється це тим, що $ZnFe_2O_4$ термодинамічно більш стабільний, ніж Fe_2O_3. Однак високий вміст Zn призводить до великого виділення вуглецю на поверхні.

5.Медь зменшує температуру карбідування (1ат. % Cu зменшує температуру карбідування приблизно на 50^0C, ніж потрібно для чистого оксиду Fe_2O_3). Доведено, що оксиди з добавками калію та міді разом показують нижчі температури відновлення/карбідування, ніж з добавками Cu та K окремо.

6. Добавки Zr призводять до утворення змішаного оксиду в ході відновлення/карбідування. Цирконій дещо знижує температуру утворення карбідів по ходу процесу.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Техніка безпеки виробництва

4.1.1 Основні шкідливості та небезпеки

Лабораторна установка для вивчення процесів карбідування залізовмісних матеріалів у CO-вмісних атмосферах змонтована в аудиторії 016 корпусу 10 ІННІ ЗНУ. Приміщення лабораторії та всієї будівлі загалом відповідають санітарно-гігієнічним вимогам за всіма чинними нормами та правилами. У лабораторії існують фактори, що надають несприятливий вплив на здоров'я людини, головним чином це запиленість та загазованість.

Вдихання шкідливих газів та аерозолів

Особливу небезпеку представляє вдихання малих, часто невідчутних по запаху концентрацій шкідливих речовин протягом тривалого часу. Гранично допустима концентрація CO в повітрі робочої зони виробничих приміщень 20 мг/м^3, що відповідає IV класу небезпеки, ГДК пилу в повітрі виробничих приміщень, становить 4мг/м^3 [67]. Пилоподібний продукт у якому до 50% вуглецю знаходиться у вигляді дрібнодисперсної пилу.

Існує також ряд факторів, які не мають постійного впливу на організм людини, але при несприятливому збігу обставин можуть стати причиною серйозної травми. До таких факторів належать небезпека ураження електричним струмом, пожежонебезпека та небезпека отримання механічних травм.

Ураження електричним струмом

У лабораторії міститься різне електроустаткування (електродвигуни, освітлювальні прилади, нагрівальні елементи реакторів та ін.), яке у разі пробою на корпус або короткого замикання може бути небезпечним для людини.

Як джерело живлення обладнання в лабораторії служить змінний струм із частотою ~ 50 Гц, напругою 220-380 В, тому ураження електричним струмом становить особливу небезпеку. Найбільшу небезпеку становить змінний струм низької частоти. Проходячи через живі тканини людини, електричний струм може мати термічну, електролітичну та біологічну (опік, судомні скорочення м'язів при електричному ударі) вплив.

Небезпечним для організму є струм, при якому неможливо відірватися від провідника, що становить 20-25 мА. Величиною найбільшого безпечного струму прийнято вважати 50-75 мкА при 50 Гц, цей струм може протягом тривалого часу проходити через тіло людини, не викликаючи в ньому жодних почуттів [68].

Пожежонебезпека

При пожежах та у випадках займання одягу існує небезпека отримання важких опіків. За ступенем небезпеки опіки поділяють на чотири групи. Опіки першого ступеня небезпечні при ураженні понад 50% шкіри, опіки другого ступеня – 20-30%, третього – менше 25%. Опіки можуть з'являтися при дотику до печі та інших нагрітих предметів. Термічні опіки кистей, рук, ступнів - поразки, що найчастіше зустрічаються.

Небезпека отримання механічних травм

Ця небезпека виникає при відкриванні та закриванні печі, роботі з різними слюсарними інструментами та пристроями.

Крім вище перерахованих небезпек існує також небезпека вибуху так як чадний газ застосовується в даному процесі, утворює вибухонебезпечні газо-повітряні суміші, а продукт, що отримується в ході процесу, містить до 50% вуглецю у вигляді пилу, який має вибухонебезпечні властивості при концентраціях її в повітрі від 12,5 до 78% [67].

4.1.2 Заходи щодо усунення шкідливостей та небезпек

Для забезпечення безпечних умов праці слід вживати інженерних та організаційних заходів щодо усунення шкідливостей та небезпек. Інженерне рішення: для зменшення впливу пилоподібних матеріалів всі агрегати виконуються закритими. У місцях найбільш можливого виділення шкідливих речовин встановлюються місцеві витяжки. Для виключення виділення чадного газу реактори виконуються герметичними. Крім того, в реакторі підтримується тиск, що перевищує атмосферний на 2-4кПа для запобігання підсмоктування повітря в робочу зону. Перед відкриттям реактора для завантаження та розвантаження матеріалів припиняють подачу газу і протягом певного часу проводять продування його інертним газом. Це робиться для видалення залишків чадного газу. У місцях найбільш ймовірного витоку СО розставлені газоаналізатори які у разі підвищення концентрації СО в атмосфері попереджають про витік. В цьому випадку подача реакційного газу припиняється, реактор продується інертним газом і одночасно з цим проводиться вимкнення всіх електроустановок, включення всіх місцевих пилогазовідсмоктувачів та загальної вентиляційної системи. Хімічна лабораторія належить до категорії приміщення В1- вибухонебезпечне [68], тому зниження ймовірності виникнення вибуху у разі аварії, все електрообладнання повинно мати групу Н – устаткування підвищеної надійності проти вибуху. Для того, щоб унеможливити небезпеку ураження електричним струмом, все обладнання повинно бути підключене до захисного заземлення. Не слід нехтувати також засобами індивідуального захисту.

Організаційні заходи включають: інструкції з техніки безпеки, які становлять для кожного виду робіт і визначають порядок і умови виконання даної роботи, обов'язки та правила поведінки працівника.

Інструкція з техніки безпеки містить вказівки щодо організації робочого місця, правила особистої гігієни та способи надання першої допомоги постраждалим. Проходження інструктажу обов'язково всім працівників незалежно від своїх освіти, стажу роботи чи посади. Інструкція з техніки безпеки видається

працівнику під розписку та вивішується на робочому місці. Крім основної інструкції з техніки безпеки, існують додаткові інструкції щодо виконання окремих видів робіт.

Основними умовами при проведенні досліджень у хімічній лабораторії мають бути:

- кожен співробітник повинен знати правила користування індивідуальними засобами захисту та засобами пожежогасіння.

- на робочому місці повинні знаходитись тільки необхідні для виконання конкретної роботи реактиви, прилади та обладнання;

- до будь-якої роботи можна приступати тільки в тому випадку, якщо ознайомлений з інструкцією з техніки безпеки.

- операції пов'язані з підвищеною небезпекою, необхідно проводити лише під безпосереднім наглядом керівника чи досвідченого працівника;

- Дослідницькі роботи результат яких заздалегідь передбачити неможливо неприпустимо проводити з великою кількістю реагуючих речовин. Якщо пробні досліди проходять нормально, то при переході до експериментів з великими обсягами реагентів все ж таки слід дотримуватися обережності.

- під час роботи кожен співробітник повинен носити у собі спецодяг [69].

4.1.3 Електроустаткування

Лабораторію відносять до приміщень з підвищеною небезпекою ураження електричним струмом. У зв'язку з цим до електрообладнання, що застосовується в лабораторії, пред'являють такі вимоги:

- за способом захисту людини від ураження електричним струмом, прилади та обладнання належать до класу 01 за ГОСТ 12.2.007-75;

- за стійкістю до технічних впливів лабораторія належить до групи №3;

- ступінь захисту від впливу пилу та води 1P-S4;

- напруженість магнітного поля не більше 400А/м;

- вібрація має перевищувати 0,1мм при частоті 5-25Гц;

Основними способами захисту від ураження електричним струмом є: захисне заземлення, занулення, відключення, ізоляція струмопровідних елементів. У лабораторії заземляється: електродвигуни, освітлювальні прилади, нагрівальні елементи реакторів та ін.

Захисному заземленню підлягають металеві нетоковедучі частини електрообладнання, які внаслідок порушення ізоляції можуть опинитися під напругою.

4.2 Виробнича санітарія

4.2.1 Природне та штучне освітлення

У лабораторії є природне бічне освітлення, яке здійснюється через світлові віконні шляхи. Природне освітлення використовується для лабораторії S=8x5 і відповідно до пояса світлового клімату відповідає вимогам БНтаП II-4-79 для зорової роботи 4б розряду. Відповідно до вимог цього БНтаП найменша освітленість робочих поверхонь та об'єктів для хімічних лабораторій є освітленість в 200лк, допустимий коефіцієнт запасу $k_з$ для люмінесцентних ламп 1,5. Висока якість освітлення досягається сталістю освітленості, раціональністю напряму світлового потоку без різких тіней, обмеженням прямої і відбитої блискості.

Допустимою напругою електричного струму для живлення світильників загального освітлення для приміщень з підвищеною небезпекою може бути напруга 220 В.

Розрахунок загального освітлення

Для розрахунку загального рівномірного освітлення при горизонтальній робочій поверхні основним метод світлового потоку. Світловий потік групи ламп світильника при використанні люмінесцентних ламп розраховують за формулою:

$$Ф_л = 100E_нSzk/(Nη), \quad (4.1)$$

де $E_н$ - нормована мінімальна освітленість (200), лк. Розмір мінімальної освітленості встановлюється характером зорової роботи (робота середньої точності розряд 4б), яку визначають найменшим розміром об'єкта розрізнення (0,5-1,0мм), характеристикою фону (середній) наведені відповідно до БНтаП 11-А.9-71.

S – площа приміщення, що освітлюється, $м^2$

$$S = 8x5 = 40\ м^2;$$

z-коефіцієнт мінімальної освітленості, що приймається для люмінесцентних ламп 1,1.

k-коефіцієнт запасу визначається за довідником; k = 1,5.

N-число світильників у приміщенні, N=6;

η- коефіцієнт та використання світлового потоку ламп, що залежить від висоти підвісу світильників та показника приміщення і. Значення коефіцієнта визначається з довіднику. Показник приміщення розраховується за такою формулою:

$$i= AB/H_р(A+B)= 8*5/2,5(8+5)=1,23м; \quad (4.2)$$

де А і В – два характерні розміри приміщення;

$H_р$ - висота світильників над робочою поверхнею приймаємо рівною 2,5 м.

Тоді η=46 (для світильників ЛОУ при $\rho_п$=50% та $\rho_с$=30%).

$$Тоді\ Фл = 100 * 200 * 40 * 1,1 * 1,5 / (6 * 46) = 4782\ лм;$$

За величиною $Ф_л$ підбираємо найближчу стандартну лампу, такою є ЛБ80. Таким чином, для створення загального рівномірного освітлення в цьому приміщенні необхідно встановити шість ламп типу ЛБ80.

4.2.2 Вентиляція

Відповідно до вимог стандарту ССБТ, метеорологічні умови в лабораторії відповідають таким умовам:

- категорія роботи – легка;

- температура повітря - 18-21 °С;

- відносна вологість – 50-60%;

швидкість руху повітря – до 0,2 м/с.

Оскільки лабораторія використовується як учбове приміщення, за вимогами ГОСТ 12.1.005-76 та СН 254-71 мінімальна кількість повітря, що подається в приміщення, повинна бути не менше 30 $м^3$/год на людину виходячи з умови, що на людину припадає менше 20 $м^3$ обсягу приміщення .

Для забезпечення наведених умов праці в лабораторії передбачено:

- як загальна вентиляція використовуються шахти природної вентиляції;

- як місцева вентиляція передбачені витяжні парасольки.

Рух повітря, що видаляється, проводиться через канали в будівельних конструкціях. Для створення організованого повітрообміну на даху бібліотечного корпусу встановлено дефлектори. Як нагнітальний вентилятор застосований вентилятор ЦВ-Ц9-57з електродвигуном ЛО62-4.

Розрахунок витяжної парасольки

Парасолька (рисунок), що встановлюється над джерелом виділення шкідливостей, повинна мати розміри отвору, що всмоктує, що забезпечують повне захоплення підтікаючого конвективного потоку. Необхідний розмір сторони всмоктуючого перерізу прямокутної парасольки визначається за формулою:

$$B=0+0,8h=0,5+0,8*0,8=1,14 \text{ м;} \qquad (4.3)$$

де $в_0$ - відповідна сторона джерела шкідливостей, що перекривається в плані;

h-відстань від джерела шкідливості до всмоктуючого отвору парасольки.

Розрахунок парасольки для уловлювання неспрямованого потоку зводиться до визначення швидкостей у зоні утворення шкідливостей та об'єму повітря, що відсмоктується, що забезпечують задовільну роботу парасольки.

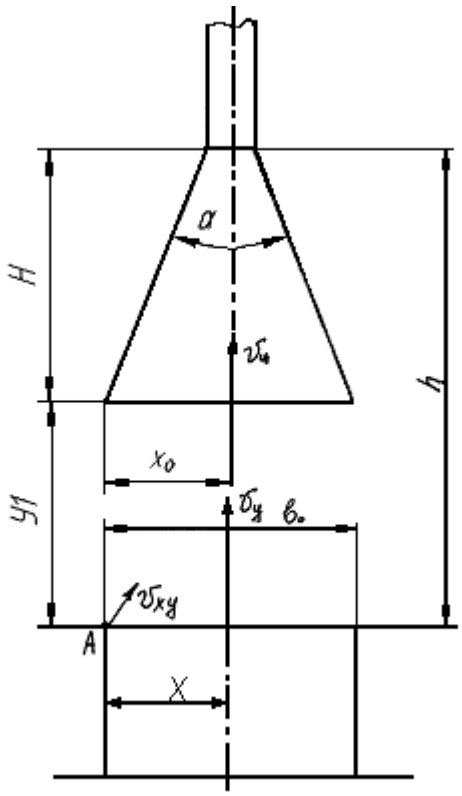


Рисунок 4.2 - Розрахункова схема витяжної парасольки

Еквівалентний діаметр парасольки прямокутної форми визначається за формулою:

$$d_{ек} = 2аб / (а + б) = 2 * 1,14 * 1,14 / (1,14 +1,14) = 1,14 м; \quad (4.4)$$

де а і б - відповідно ширина і довжина парасольки, м.

Для визначення швидкостей у центрі парасольки $v_ц$ і середньої швидкості всмоктування (v_0) парасольки, при яких буде забезпечена швидкість v_{xy} (швидкість у площині джерела виділення шкідливості, як правило, що перевищує швидкість поширення шкідливості в точці А, приймаємо 0,25м/с) у площині джерела виділення шкідливості, визначаємо відносні величини у частках еквівалентного діаметра за формулами:

$$x'_0=x_0/d_{ек}=0,57/1,14=0,5 \quad (4.5) \quad x'=x/d_{ек}=0,5/1,14=0,4 \quad (4.6)$$

$$y'_1=y_1/d_{ек}=0,8/1,14= 0,7 \quad (4.7) \quad H'=H/d_{ек}=0,6/1,14=0,53 \quad (4.8)$$

де $v_y/v_ц$ -відносна швидкість, в якій v_y-швидкість повітря на відстані y_1 від парасольки до позначки виділення шкідливостей; x' і y'_1 – координати точки, для

якої визначається відносна швидкість v_{xy}/v_y; x'_0-відносна відстань від осі парасольки до його кромки; H'- відносна висота парасольки; x - відстань від осі парасольки до краю джерела шкідливих виділень (тобто половина б); y_1-відстань по вертикалі від краю парасольки до позначки виділення шкідливості; H-висота парасольки.

За графіком знаходимо для $y'_1=0,7$ значення $v_y/v_ц=0,17$. Знаходимо значення $v_ц$ за формулою:

$$v_ц = v_{xy}/ (\underline{Vy/V_ц}) - 0,1*(x^2_0 - (y`_1+0,27)\sqrt{H}) = 0,25/(0,26- \frac{0,38^2}{0,1*(0,54^2(0,54+0,27)\sqrt{0,95})}$$

$$v_ц=0,26 м/с$$

Середню швидкість всмоктування визначаємо за такою формулою:

$$V_0= \eta v_ц=1*0,26=0,26 м/с$$

де η-поправочний коефіцієнт визначається за графіком, що залежить від кута розкриття парасольки α =60°.

Об'єм повітря, що відсмоктується, складе:

$$L=абv_0*3600= 1,14*1,14*0,26*3600=1216 м^3/год.$$

4.2.3 Побутові та допоміжні приміщення

Санітарно-гігієнічні вимоги до розміщення обладнання допоміжних приміщень 10 корпусу ЗНУ відповідають вимогам БНтаП 11-92-76. Лабораторія оснащена умивальником та шафою. Сан. вузли тощо знаходяться в 10 корпусі ЗНУ.

4.2.4 Індивідуальні засоби захисту

У лабораторії передбачаються індивідуальні засоби захисту для робіт із слаботоксичними газами за наявності впливу електричного струму:

1.Спецодяг - халати білі (бавовняні);

2. Спеціальне взуття з гумовою або шкіряною підошвою;

3. Засоби для захисту рук – бавовняні та повстяні рукавиці;

4. Засоби захисту очей – окуляри захисні з оправою із пластмаси, скла безбарвні;

5.Для захисту особи під час роботи з хімічними реактивами та розплавами передбачені лицьові щитки;

6.Для захисту органів дихання передбачаються фільтруючі протиаерозольні, безклапанні респіратори "пелюстка-5", а також протигази типу ФУ-1 зі спеціальними насадками, що утримують окис вуглецю;

7.Для захисту від ураження електричним струмом використовуються гумові рукавички та діелектричні килимки.

4.3 Протипожежна безпека

4.3.1 Характеристика провадження по пожежонебезпечній небезпеці

Будівля 10 корпусу ЗНУ за характеристикою займистості та відповідно до БНтаП 2.01.02-85 відноситься до приміщень у яких утворюються горючі речовини та матеріали у холодному стані 2-го ступеня вогненебезпечності категорії 3В. Стіни перекриття сходові марші виконані з вогнетривких матеріалів (залізобетон, керамічна плитка і т.д.).

Джерелами займання можуть стати електричні прилади та обладнання: електричні печі, сушильні шафи, муфелі тощо.

4.3.2 Профілактичні протипожежні заходи

У плані інженерних заходів під час проектування та будівництва будівлі було враховано всі вимоги ГОСТ 12.1.004-76. Будівля має вільний доступ для пожежних машин із трьох сторін та один в'їзд між розривом із суміжною будівлею навчального корпусу. Передбачено три виходи з лабораторного корпусу – центральний та два бічні (аварійні). Відстань від найвіддаленішої точки евакопоміщень до виходу не перевищує 50 м. Ширина проходів дверей коридорів

сходових маршів та майданчиків відповідає встановленим нормам і становить відповідно 1,2 м; 1,4 м; 2,4 м; 2 м; 2,4м.

Проектом передбачено встановлення трьох пожежних гідрантів у закритих колодязях із прив'язкою до загальної системи пожежогасіння, а також внутрішнього трубопроводу із встановленням на кожному поверсі по 2 пости пожежогасіння, укомплектованих інвентарем (шланги, брандспойти тощо) відповідно у лівому та правому крилах. У плані вимог БНтаП 2.01.02-85 передбачено не менше ніж 2 димові шахти на кожні 1000м^2 площі. Заходи пов'язані з евакуацією людей розробляються з урахуванням умов великого скупчення людей та різнорідності навчальних приміщень. Розробляються інструкції про порядок роботи з пожежонебезпечними речовинами, дії людей при виникненні пожежі тощо.

Будівля корпусу захищається від прямих ударів блискавки, це забезпечується установкою на даху блискавковідводів, лабораторія відноситься до 2-ї категорії пристрою блискавкозахисту.

Електричні частини пристроїв заземлюються, а вентиляційні канали та камери виконуються з вогнетривких матеріалів (залізобетонні стіни та перекриття металеві двері та жалюзі решіток). в окремих приміщеннях та у всіх коридорах встановлюються пожежні сповіщувачі відповідно до вимог типових правил безпеки.

4.3.3 Засоби гасіння пожеж

В умовах лабораторії за наявності горючих та вибухонебезпечних речовин необхідно правильно та своєчасно застосовувати первинні засоби пожежогасіння.

- вуглекислотні вогнегасники ОУ-2;

Дуже ефективні, зручні, не завдають шкоди обладнанню, призначені для гасіння практично будь-яких видів загоряння, зокрема електроустановок, що знаходяться під напругою;

- азбестове полотно – для гасіння хімічних установок та хімічних рідин з невисокою температурою займання, горіння яких не відбувається без доступу кисню;

- сухий пісок – при загорянні невеликих кількостей горючих та легкозаймистих рідин, а також твердих речовин у невеликих кількостях. Застосовується через дешевизну. Але через цінність лабораторного устаткування з його подальшої експлуатації найбільш доцільно комплектувати приміщення лабораторії вуглекислотними вогнегасниками.

ВИСНОВКИ

1.Наведений в літературному огляді матеріал показує, що процес взаємодії каталізаторів з вуглецевими газами має складну природу і в даний час є недостатньо вивченим. Всі раніше проведені дослідження з цього питання вказують на те, що найбільш важливими факторами, що впливають на швидкість процесу ТКР і властивості одержуваних продуктів, є температура, тиск, природа каталізатора і склад газової фази. Проте оцінки їхнього впливу вкрай суперечливі.

2.Проведені дослідження показали, що введення невеликих добавок водню (0,5-0,8%) в газову фазу при температурах 400-450°С не надає значного впливу на швидкість процесу і в цих умовах вона відрізняється від впливу чистого СО. При введенні в газову фазу 4-6% об. H_2 швидкість утворення карбідів збільшується майже вдвічі, але при подальшому збільшенні концентрації H_2 в СО-H_2-суміші, швидкість процесу трохи знижується, а при вмісті водню більше 15-20%, спостерігається гальмування реакції. Максимальна швидкість утворення карбідів заліза спостерігається в області 500°С. Як показали досліди, при температурах 400-450°С збільшення вмісту H_2 в газовій. суміші, що значно збільшує швидкість навуглецювання каталізатора (Fe_2O_3), а збільшення вмісту водню в газовій суміші при температурах 600-650°С уповільнює процес.

3.Не існує однозначної думки вчених про механізм реакції розпаду СО та утворення карбідів; а також про роль карбідів при ТКР СО. З усіх запропонованих схем найбільш прийнятною є адсорбційно-каталітична, але вона є суперечливою.

4. Вплив тиску на швидкість процесу також не пояснюється через відсутність даних про наявність або відсутність у газовій фазі мікродомішок.

5.Взаємодія вуглецевмісних газів із залізними каталізаторами неодмінно проходить етап формування карбідів.

6.Посилене навуглецювання каталізаторів починається виключно при досягненні певного рівня відновлення.

7.Швидкість навуглецювання каталізаторів визначається сукупним впливом взаємопов'язаних факторів, серед яких найголовнішими є температура, тиск газової

фази, тривалість взаємодії, природа каталізатора та склад навуглерожуючого середовища.

8.Вивчено вплив концентрації CO_2 у CO-містить газі на швидкість процесу утворення карбідів та виділення вуглецю при ТКР CO на суперконцентраті. Для досягнення високих швидкостей отримання карбідів з ОСК, кількість CO_2 в реакційному CO містить газі не повинна перевищувати 2% об., а температура синтезу повинна знаходитися в межах 425-475 ^{0}C. Збільшення вмісту CO_2 у реакційному газі призводить лише до зниження кількості утвореного карбіду та вуглецю, що відклався на зразках ОСК при всіх досліджених температурах. Подальше збільшення CO_2 у газовій фазі призводить також до зміщення максимуму швидкості навуглецювання у бік більш високих температур, що спричиняє додаткові витрати.

9.Сполуки сірки, будучи каталітичною отрутою в процесах синтезу металовуглецевих композицій і сажистого заліза, дуже ефективно сприяють формуванню карбідів заліза і гальмують процес їх розкладання, уповільнюючи осадження вільного вуглецю. Тому в запропонованому нами способі отримання карбіду заліза з феросплавних газів відпадає необхідність ретельного очищення газів від сполук сірки, що позитивно позначиться на собівартості одиниці готової продукції. Додаткового вивчення вимагають питання визначення граничної концентрації сірчистих сполук у газах, що застосовуються для виробництва карбіду, а також вплив інших домішок на швидкість карбідоутворення.

10. Невеликі кількості цинку не можуть значно впливати на відновлення-карбідизацію оксидів заліза. При високому вмісті цинку утворюється змішаний оксид $ZnFe_2O_4$, який відновлюється і карбюрується при температурах на 50^{0}C вище за відповідні температури для Fe_2O_3, пояснюється це тим, що $ZnFe_2O_4$ термодинамічно більш стабільний, ніж Fe_2O_3. Однак високий вміст Zn призводить до великого виділення вуглецю на поверхні.

11.Медь зменшує температуру карбідування (1ат. % Cu зменшує температуру карбідування приблизно на 50^{0}C, ніж потрібно для чистого оксиду Fe_2O_3).

Доведено, що оксиди з добавками калію та міді разом показують нижчі температури відновлення/карбідування, ніж з добавками Cu та K окремо.

12.Добавки Zr призводять до утворення змішаного оксиду під час відновлення/карбідування. Цирконій дещо знижує температуру утворення карбідів у процесі. Однак каталізатор з добавками $Fe/K/ZrO_2$ містить набагато більше цементиту, ніж каталізатор Fe/ZrO_2.

13.Оскільки основну небезпеку при тривалій роботі в лабораторії становить вдихання малих, часто невідчутних по запаху концентрацій шкідливих речовин, таких як газ CO, що використовується в технологічному процесі і пилу, джерелом якої є одержуваний пилоподібний продукт, розроблені заходи щодо усунення впливу газоподібних і пилоподібних матеріалів. Для більш ефективного знепилення приміщення пропонується встановити над джерелами найбільш ймовірного виділення шкідливих речовин місцеві витяжки – парасольку, для запобігання виділенню шкідливих речовин у повітря робочої зони виробничого приміщення всі агрегати виконуються закритими. Для створення в лабораторії більш комфортних умов роботи необхідно створення рівномірного освітлення у зв'язку з цим здійснено розрахунок та вибір потужності ламп та тип світильників.

14. Існуючий експериментальний матеріал не може бути основою для вирішення та створення оптимальних технологічних процесів отримання карбідів із заданим комплексом властивостей. Тому необхідну для цього інформацію слід уточнити, бажано у промислових умовах.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Niemantsverdriet J.W., Van der Kraan A.M., Van Dijk W.L. Behavior of metallic iron catalysts during Fischer-Tropsch synthesis studied with Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, carbon content determination and reaction kinetic measurements. *The journal of physical chemistry*. 1980. Vol. 84. Pp. 3363-3370.
2. Dry M.E. The Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis-Science and technology*. New York : Springer Verlag, 1981. Vol. 1. Pp. 160-255.
3. Rao K.R.P.M., Huggins F.E., Mahajan V., Huffman G.P. Mössbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis. *Top. Catal.* 1995. Vol. 2. Pp. 71-78.
4. Chattrjee B., Das P.P. Nature of the catalyst in the decomposition of carbon monoxide in presence of iron. *Nature*. 1954. V. 173. № 4413. P. 1046.
5. Chattrjee B., Das P.P. The nature of the catalyst in the decomposition of carbon monoxide in presence of iron. *Frans. Indian Snst. Metals.* 1953. № 7. P. 189-196.
6. Schmitt B. Mise an point d'un appareil de mesure de l'activite catalytigue des alliages fer-carbone dans la decomposition de l'oxide de carbone. *C.J.T.* 1964. V. 6. P. 1477-1486.
7. Renshaw G.D., Roscoe C., Walker P.L. Disproportionation of CO. Over iron and silicon – iron single crystals. *J. catal*. 1970. № 18. P.164-183.
8. Anderson J. R., Boudart M. Catalysis Science and Technology. New York : Springer-Verlag, 1981. 211 p.
9. Mills G. A. Catalysts for Fuels from Syngas. London : IEA Coal Research, 1988. 87 p.
10. Dry M.E. The Fischer-Tropsch Synthesis (Catalysis Science & Technology), New York : Springer-Verlag, 1981. 156 p.
11. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник для металург. спец. вищ. навч. закл. / Д. Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю. Я. Готвянський [та ін.] ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.

12. Дурягіна З. А., Лизун О. Я., Пілюшенко В. Л. Сплави з особливими властивостями : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закладів. Львів : Львівська політехніка, 2007. 236 с.
13. Теорія будови рідкого, аморфного і кристалічного стану (об'єм поверхні та поверхня в об'ємі) : монографія / М.М. Бережний та ін. Кривий Ріг : «Мінерал», 2007. 291 с.
14. Смірнов О. М., Макуров С. Л., Сафонов В. М. Виробництво зливків сталі та промислових сплавів : навч. посіб. Донецьк : Ноулідж, 2013. 405 с.
15. Попович В. В., Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Львів : Світ, 2006. 624 с.
16. Атаманюк В. В. Технологія конструкційних матеріалів. Київ : Кондор, 2006. 528 с.
17. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва : навч. посіб. / А. М. Верховлюк, А. В. Нарівський, В. Г. Могилатенко. За ред. академіка НАН України В. Л. Найдека. Київ : Видавничий дім "Вініченко", 2016. 224 с.
18. Збожна О. М. Основи технологій : навч. посіб. Тернопіль : Картбланш, 2002. С. 30–58.
19. Смирнов В. О., Білецький В. С. Фізичні та хімічні основи виробництва. Київ : Наука, 2005. С. 45−48.
20. Афтанділянц Є. Г., Зазимко О. В., Лопатько К. Г., Поліщук А. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Конспект лекцій в 2-х книгах. Київ: НУБіП України, 2016. 125 с.
21. Сологуб М. А., Рожнецький І. О., Некоз О. І. Технологія конструкційних матеріалів та матеріалознавство. Київ : Техніка, 2002. С. 374.
22. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга І. Львів. 2000. С. 264.
23. Попович В., Голубець В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга ІІ. Суми : Університетська книга, 2002. С.259.

24. Державні санітарні правила «Підприємства чорної металургії» ДСП 3.3.1.038-99.
25. Наказ МОЗ від 14.07.2020 № 1596 «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони».
26. Наказ МОЗ України «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони» 14.07.2020 № 1596.

ДОДАТОК А

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Інженерний навчально-науковий
інститут ім. Ю. М. Потебні

ІНЖЕНЕРНІ ІННОВАЦІЇ ТА РОЗБУДОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ ЕКОНОМІКИ

Матеріали
І Міжнародної науково-практичної конференції
Інженерного навчально-наукового інституту
ім. Ю. М. Потебні

09–10 травня 2024 року

Видавничий дім
«Гельветика»
2024

УДК 001.895:62+330.341.1(477)(062.552)
І-62

Редакційна колегія:

В. В. Храпкіна, доктор економічних наук, професор, професор кафедри маркетингу та управління бізнесом, Національний університет «Києво-Могилянська академія» (м. Київ);

О. Г. Вагонова, доктор економічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної економіки, підприємництва та публічного управління, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» (м. Дніпро)

Рекомендовано до друку
Рішенням Вченої ради Запорізького національного університету
(протокол № 14 від 27 червня 2024 року)

І-62 **Інженерні інновації та розбудова національної економіки** : матеріали І Міжнародної науково-практичної конференції Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю. М. Потебні (09–10 травня 2024 року, м. Запоріжжя) / наук. ред. Н. Г. Метеленко ; Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні Запорізького національного університету. – Одеса : Видавничий дім «Гельветика», 2024. – 1020 с.

ISBN 978-617-554-288-0

У виданні представлені тези доповідей учасників І Міжнародної науково-практичної конференції «Інженерні інновації та розбудова національної економіки» (09–10 травня 2024 року), підготовлені за такими базовими тематичними напрямами, як: Цифрова трансформація економіки України: Industry 4.0, інноваційне підприємництво, національна безпека; Європейські інтеграційні процеси розбудови національної економіки: фінанси, оподаткування, страхування; Фізична електроніка та біоінженерія: тренди розвитку; Інженерна екологія. Сучасні технології кольорової та чорної металургії; Інновації в інженерії програмного забезпечення; Електрична інженерія: відновлювані джерела енергії, «зелена» воднева енергетика, інтеграція в енергетичну інфраструктуру Європи; Архітектура та будівництво: фундатор сучасних будівельних технологій; Механічна інженерія: сучасне обладнання та новітні технології в промисловості; Філософія управління та адміністрування: ризик-менеджмент і цифровізація на макро- і мікрорівнях; Автоматизація, комп'ютерно-інтегровані технології та робототехніка: сучасні виклики.

УДК 001.895:62+330.341.1(477)(062.552)

© Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету, 2024
© Автори статей, 2024

ISBN 978-617-554-288-0

Список використаних джерел

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник для металург. спец. вищ. навч. закл. / Д. Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю. Я. Готвянський та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища шк., 2006. 503 с.
2. Охотський В. Б. Феноменологія сталеплавильних процесів : навч. посібник. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2011. 90 с.

УДК 669.111.3

Гаврильєва Дар'я Олександрівна
магістрант, 1 курс, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні Запорізького національного університету

Кириченко Олексій Геннадійович
к. т. н., доцент, доцент кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні Запорізького національного університету

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАРБІДУ ЗАЛІЗА

Актуальність. Нині близько 5–7 % сталі в Україні одержують в електропечах. Через низьку якість вихідних залізорудних матеріалів якість виробленої з них електросталі теж неухильно падає. У цих умовах карбід заліза є унікальним шихтовим матеріалом для спеціальної електрометалургії, який дозволяє вносити в піч одночасно залізо і вуглець. У той же час його технологічні переваги дозволяють отримувати сталь високої якості, чисту за домішками кольорових металів та азоту.

Перші спроби отримати карбід заліза шляхом відновлення залізорудних матеріалів окисом вуглецю було зроблено в 1958 р. шведським ученим Стеллингом, у результаті було запропоновано метод названий ім'ям автора.

Наприкінці 80-х років фірма Iron Carbide Holdings Ltd розробила нову технологію виробництва карбіду заліза в низькотемпературному (600°) реакторі киплячого шару, що поєднує відновлення з вуглецюванням губчастого заліза до Fe_3C.

Починаючи з 1989 р., випуск карбіду заліза серед основних газовідновних процесів прямого отримання металу становив лише 1,2 %, а 1999 р. світове виробництво карбіду заліза досягло 0,96 млн т [1].

Аналіз останніх досліджень. Найбільш повно інформація щодо цього питання представлена у роботах [1; 2].

Мета. Аналіз існуючих способів карбідування заліза.

Основний текст. Утворення карбіду заліза при термокаталітичному розкладанні монооксиду вуглецю проходить по реакції $2CO = C + CO_2$ за досить низьких температур і з їх зростанням помітно зменшується. Через високу енергію зв'язку в молекулі CO реакція розпаду може протікати тільки за наявності твердих каталізаторів, при цьому максимальна швидкість навуглерожування досягається при температурах 500–550 °C.

Проводячи дослідження з навуглерожування відновлених у водні обпалених котунів була встановлена максимальна швидкість процесу в інтервалі температур 500–600 °C.

Оптимальна температура навуглерожування залізного каталізатора спостерігалася при 550 °C.

Вивченням питання про те, що ж є каталізатором у процесі розкладання CO у присутності заліза займалося багато вчених, проте досі дійти спільного рішення їм не вдалося. Очевидно лише те, що в процесі розкладання утворюються проміжні сполуки. Саме тому необхідно ретельно розглядати роль карбідів у цьому процесі.

Процес розпаду монооксиду вуглецю протікає у разі коли залізовмісні матеріали легко відновлюються до металевого заліза, при цьому каталізатор процесу утворюється при взаємодії останнього з у вигляді перкарбіду заліза.

До висновку про те, що каталізатором процесу, що розглядається, є все-таки металеве залізо, а не його карбід. До такого висновку вони дійшли провівши дослідження з використанням різних каталізаторів (порошкоподібне залізо, отримане відновленням H_2 при низьких температурах оксалату Fe (А), карбід Fe з вмістом Fe 92,3 % та 7,2С % (Б), порошкоподібне залізо з карбіду Fe, отримане відновленням H_2 при 900 °C (В)), після закінчення якого стало відомо, що каталізатор А активніше, а каталізатор Б не активний.

Про те, що у реакції $2CO = CO_2 + C$ роль каталізатора грає залізо, а чи не його карбід. Під час експерименту було встановлено, що отримане відновлення Fe_2O_3 або FeC_2O_4 порошкоподібне залізо каталізує реакцію Белла-Будуара, причому максимальна кількість вуглецю виділяється при 550°. У міру розвитку процесу, активність каталізатора зменшується, це пояснюється утворенням карбіду заліза. Після нагрівання втратив активність каталізатора до температури 900 °C в струмі H_2 карбіди, що утворилися, розпадаються і його активність відновлюється.

Незважаючи на обгрунтованість висновків, зроблених з описаних вище експериментів, існує ряд абсолютно протилежних даних. Так наводяться дані про те, що залізо, магнетит і нормальний цементит не є активними по відношенню до реакції термокаталітичного розкладання, в цьому випадку каталізаторами є карбід Хегга (400–565 °С) і карбід зі структурою цементиту, але з більш низькою температурою Кюрі (565–700 °С). Карбідування заліза безперечно передує розпаду монооксиду вуглецю. Крім того, виділення вуглецю проходить з утворенням проміжних карбідів.

Досліди з навуглецювання монооксидом вуглецю залізної губки і Fe_2O_3 при температурі 500С показали, що практично весь вуглець знаходиться у вигляді карбідів Fe_3C, Fe_2C, $Fe_{20}C_9$ при зональному протіканні процесу. Було встановлено, що після насичення поверхні зразка вуглецем, швидкість процесу зростає, на підставі цього можна зробити висновок, що карбіди, що утворилися, граю провідну роль в каталізі процесу розпаду окису вуглецю.

Ввідзначається утворення низькотемпературного карбіду Fe_2C, який при низьких температурах виявляє більшу активність. Карбід заліза Fe_2C був знайдений у двох модифікаціях ε – Fe_2C утворення якого спостерігалося при температурах 170–230 °С, після того як температура починає перевищувати 200 °С, цей карбід розпадається, утворюючи χ – Fe_2C-фазу. Карбід χ – Fe_2C був також виявлений при взаємодії СО з – залізом при 300 °С.

Досліджуючи реакції карбідування заліза окисом вуглецю розглядалося також отримання низькотемпературних карбідів заліза за реакцією $2Fe + 2CO = Fe_2C + CO_2$ при температурах 200–250 °С встановлено, що при даних температурах реакція йде рівномірно і результатом її протікання є утворення карбіду Fe_2C як твердого продукту.

Досліди, проведені волюмометричним методом у герметичній установці циркуляційного типу, на зразках Fe_2O_3 і Fe_3O_4 при досить низьких температурах (210–310 °С), говорять про те, що термокаталітичний розпад монооксиду вуглецю протікає з утворенням карбідів заліза, а процес починається за більш високих температур.

Відновлюючи залізорудні матеріали газоподібним СО та його сумішами з H_2 в інтервалі температур 400–800 °С основними продуктами взаємодії є Fe_3O_4 та Fe_3C. Уповільнене відкладення вуглецю обгрунтовується тим, що це продукти є каталізаторами процесу розкладання окису вуглецю. Каталізатором процесу є металеве залізо, що утворюється в ході процесу, оскільки процес навуглерожування починається з появою його перших порцій.

Дані дослідів, проведених в інтервалі температур 500–900°. З використанням як відновник суміші СО і H_2, вказують на те, що при температурах перевищують 900 °С відбувається утворення карбідів і розчину вуглецю, а при температурах менше 500 °С утворюється вільний вуглець.

Наголошується, що CO при відновленні Fe_2O_3 за низьких температур більш активний, ніж водень. При температурах менше 300° С після появи металевої фази роль водню як відновника по відношенню до CO збільшується. Це пояснюється утворенням (у разі коли відновником є CO) разом із металевою фазою карбідів, які блокують центри кристалізації металевої фази і як наслідок знижується швидкість процесу.

Однією з перших вдалих спроб напівпромислового виробництва карбіду заліза навуглерожуванням вуглецевими газами є спосіб Стеллінга. Відновлення проводили окис вуглецю при 700˚С, що утворюється в процесі металеве залізо в подальшому взаємодіяло з CO з утворенням карбіду по реакції:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2 + 130\,959{,}4 \text{ кДж}.$$

До початку освіти Fe_3C відновлені продукти містили приблизно 5–10 % $Fe_{мет}$, зміст якого з розвитком реакції освіти Fe_3C помітно зменшується. Це дозволяє припустити, що процес утворення Fe_3C протікає у два щаблі:

$$3FeO + 3CO = 3Fe + 3CO_2 + 40\,755 \text{ кДж};$$
$$3Fe + 2CO = 3Fe_3C + CO_2 + 130\,959{,}4 \text{ кДж};$$
$$3FeO + 5CO = Fe_3C + 4CO_2 + 171\,714{,}4 \text{ кДж}.$$

При невеликих температурах швидкість першої реакції дуже мала, тому можна припустити наявність безперервного процесу утворення Fe_3C безпосередньо з FeO.

Як видно, наявні дані про процес термокаталітичного розкладання в умовах карбідоутворення носять вельми суперечливий характер. Існує безліч питань на які поки що не дано однозначних відповідей. Так, наприклад, різні джерела наводять різні температури утворення низькотемпературних карбідів, одні призводять до температури 240–250 °С, інші – 500 °С, треті – 560 °С. Не сходяться також думки різних дослідників щодо впливу однакових добавок до вихідного каталізатора, оскільки проведені дослідження показали різні результати. Немає узгодженості та в оцінці впливу складу газової фази на перебіг процесу навуглецювання та склад продуктів. Також не вдається однозначно відповісти на питання про роль карбідів у процесі термокаталітичного розкладання CO та механізми реакцій утворення карбідів заліза та розпаду CO. Відсутня достатня кількість інформації про вплив тиску на швидкість процесу та наявність домішок у газовій фазі. Виходячи з цього, за викладеним вище матеріалом можна зробити наступний висновок, що найбільш важливими факторами, що впливають на швидкість процесу та властивості одержуваних продуктів, є температура, тиск, природа каталізатора і склад газової фази. Великий вплив на якість продукту надає ступінь попередньої обробки каталізатора. Також на підставі розглянутого матеріалу

можна зробити висновок про те, що процес взаємодії вуглецевмісного газу із залізним каталізатором завжди проходить стадію формування карбідів; швидкість навуглецювання каталізаторів залежить від ряду взаємопов'язаних факторів таких як температура, тиск газової фази, час взаємодії, складу газів, що вуглецюють, і природи каталізатора; посилення процесу навуглецювання каталізаторів починається після досягнення певного рівня відновлення.

Оскільки існуючий експериментальний матеріал через свою неузгодженість не може прийматися за основу, то інформацію, що цікавить, треба отримати експериментальним шляхом. Необхідно встановити роль водню, CO, H_2S, SO_2 у процесі карбідоутворення при термокаталітичному розкладанні монооксиду вуглецю; уточнити кількісні характеристики взаємодії металооксидних матеріалів з CO на початкових стадіях, коли в системі одночасно протікає відновлення металу, і його навуглецювання; зміна активності каталізатора під час навуглецювання; вивчити вплив природи вихідних металооксидних матеріалів на кінетику їхньої взаємодії з CO, а також виявлення зв'язків між умовами синтезу та складом одержуваних продуктів.

Найбільш підходящим реагентом для одержання карбідів заліза є CO, оскільки реакція $2CO = C + CO_2$ протікає з виділенням тепла, а максимальна швидкість цієї реакції спостерігається при температурі 500–550 °C. Перспективним джерелом окису вуглецю для цього процесу є гази, що містять, металургійних виробництв, зокрема колошникові гази закритих феросплавних печей. Вміст монооксиду вуглецю в таких газах досягає 88 %, а їх загальний викид тільки на Нікопольському заводі феросплавів становить 2 млрд м^3.

Переважна більшість колошникових газів нині спалюється на свічках, що зовсім раціонально оскільки крім втрати цінного сировини, у повітряний басейн скидається значної частини шкідливих речовин і споживається атмосферний кисень.

Висновки. Найбільш доцільно як джерело монооксиду вуглецю використовувати колошникові гази закритих феросплавних печей.

Список використаних джерел

1. Бродов А. А. Некоторые аспекты развития отечественной черной металлургии. *Сталь*. 2000. № 6. С. 82–86.
2. Dry M. E. The Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis-Science and technology. New York : Springer Verlag, 1981. Vol. 1. P. 160–255.