

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 661.183.122:669.14

**Небесный А.А., Котов В.Г., канд. техн. наук, Святенко А.М., канд. техн. наук, Филоненко Д.С., Ховавко А.И., канд. техн. наук, Бондаренко Б.И., акад. НАН Украины, докт. техн. наук, проф.**

**Институт газа НАН Украины, Киев**

*ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com*

## Образование углеродного наноматериала при обработке свежевосстановленного железа конвертированным природным газом

Рассмотрен механизм процесса образования углеродного материала в области умеренных температур при обработке свежевосстановленного железа продуктами воздушной конверсии природного газа. Показано, что в рассматриваемых условиях размер и форма образующегося углерода зависят от температуры и размеров формирующихся при восстановлении микроскопических зерен железа, являющегося катализатором реакции диспропорционирования монооксида углерода. Сделан вывод, что образование зародышей новой углеродной фазы происходит на границах контакта соседних зерен свежевосстановленного железа с последующим формированием в этих местах кольцеобразной углеродной манжеты. В результате дальнейшей кристаллизации углерода формируются нанотрубки и происходит отрыв частиц железа от его основной массы, то есть имеет место фрагментация вещества катализатора. Согласно результатам лабораторных исследований, оптимальная температура образования углеродных нанотрубок в среде конвертированного газа составляет 600–650 °С. Приведены доказательства гипотезы, что механизм реакции диспропорционирования СО протекает через промежуточную стадию образования оксидов железа. *Библ. 28, рис. 6.*

**Ключевые слова:** свежевосстановленное железо, фрагментация железа, монооксид углерода, углеродные манжеты, углеродные нанотрубки.

Для охлаждения производимого продукта в шахтных печах прямого получения железа обычно используют рециркулируемый колошниковый газ [1]. В этих условиях на восстановленном железе получает развитие процесс образования углерода, выделяющегося из содержащегося в колошниковом газе монооксида углерода. Свежевосстановленное железо является катализатором реакции распада монооксида углерода, а его разложение в чисто газовой среде

при атмосферном давлении практически не наблюдается [2].

В настоящее время нет общепринятого взгляда на механизм процесса образования углерода из его монооксида, в том числе и образования углеродных наноматериалов. Ранее было широко распространено мнение, что в основе механизма процесса выделения углерода из его монооксида лежит адсорбционно-каталитическая теория распада СО [3, 4]. Согласно этой

теории, в результате адсорбции молекулы монооксида углерода на поверхности железа происходит значительное ослабление связи между атомами углерода и кислорода, что при последующем столкновении новой молекулы СО с адсорбированной облегчает разрушение этой связи по реакции:



Однако дальнейшие исследования показали, что при хемосорбции молекулы СО на катализаторе разупрочнение связи между атомами С и О происходит весьма незначительно. Это обстоятельство позволило предположить, что указанный механизм образования углерода является маловероятным [5].

Высказано предположение [6], что образование углерода при разложении углеводородов может протекать через стадию образования на катализаторе карбида железа с последующим его распадом по реакции:



В зависимости от условий углерод может образовываться в сильно различающихся между собой формах: чешуйчатой, в виде сажи или углеродных нанотрубок, нановолокон, а в особых условиях в виде фуллеренов [7], алмаза [8].

В настоящей статье представлены результаты исследования и анализа образования на железном катализаторе углеродного материала из продуктов воздушной конверсии природного газа. Подложкой для получения катализатора служили пластины из стали Ст.3, на которых формировали оксид железа (III) с последующим его восстановлением водородом в кварцевом реакторе печи. После восстановления железа реактор продували азотом и затем в него подавали осушенные на силикагеле продукты воздушной конверсии природного газа следующего состава, % (об.): СО — 18–19; Н<sub>2</sub> — 32–35; СО<sub>2</sub> — 1,5–3; СН<sub>4</sub> — 0,2–0,5; N<sub>2</sub> — остальное.

Исследование полученного углеродного материала проводили при помощи электронных микроскопов: сканирующих — JEOL JSM-6700F; ZEISS EVO 50 XVP; просвечивающего — ПЭМ-У (модифицированный). Микрофотографии образцов материала, полученного на железном катализаторе, показывают, что он состоит из многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), имеющих наружный диаметр до 300 нм (рис.1). Подобные нанотрубки, получившие название «колоссальных», также были получены в результате пиролиза пропан-бутановой смеси в плазме [9].

Исходя из анализа литературных и данных лабораторных исследований, механизм образования УНТ в области умеренных температур (до 700 °С) в общем виде можно представить следующим образом.

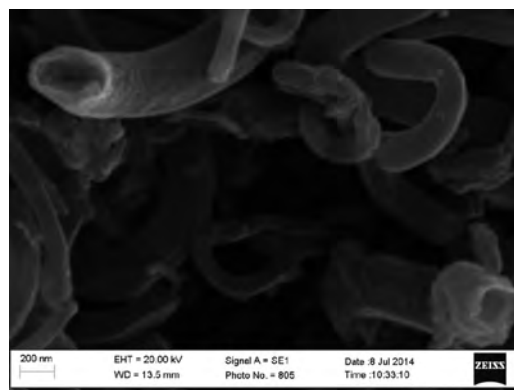
В процессе восстановления оксида металла происходит уменьшение его объема, что можно оценить по выражению:

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} = (M_{\text{ок}}/\rho_{\text{ок}})/(n A_{\text{мет}}/\rho_{\text{мет}}), \quad (3)$$

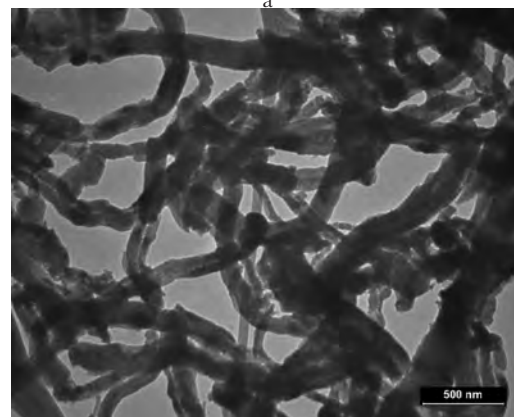
где  $V_{\text{ок}}$ ,  $V_{\text{мет}}$  — объемы оксида и металла, образующегося из него при восстановлении;  $A_{\text{мет}}$ ,  $M_{\text{ок}}$  — атомный вес металла и молекулярный вес его оксида;  $\rho_{\text{мет}}$ ,  $\rho_{\text{ок}}$  — плотность металла и его оксида;  $n$  — число атомов металла в молекуле его оксида.

В случае восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеем:  $M_{\text{ок}} = 160$ ;  $A_{\text{Fe}} = 56$ ;  $n = 2$ ;  $c_{\text{Fe}} = 7,9$ ;  $c_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,1$ . Тогда после подстановки этих данных в выражение (3) получим:

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/V_{\text{Fe}} = 2,2, \quad (3, a)$$



а

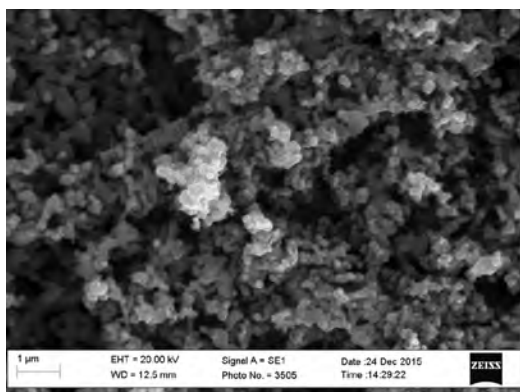


б

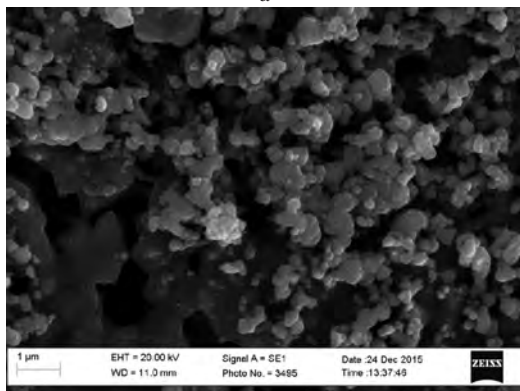
Рис.1. Микрофотографии углеродного материала в отраженном (а) и проходящем (б) свете, полученного в результате обработки свежевосстановленного железа конвертированным природным газом при  $t = 650$  °С.

то есть объем оксида железа (III) при восстановлении уменьшается более чем в 2 раза. В результате перестройки кристаллической решетки и уменьшения объема катализатора образуется сильно диспергированная структура железа в виде хаотичного нагромождения отдельных зерен, что в дальнейшем оказывает значительное влияние на формирование получаемого углеродного материала.

Влияние температуры восстановления катализатора на размер образующихся частиц железа показано на рис.2. Из него следует, что с понижением температуры восстановления размер образующихся зерен железа уменьшается, при этом подвижность (самодиффузия) его атомов (ионов) и, как следствие, процесс собирательной рекристаллизации и укрупнения частиц резко замедляются. В результате получаемый материал приобретает развитую поверхность [10] и состоит из мелких различно ориентированных кристаллов железа, решетка которых содержит множество дефектов. Из-за некомпенсированности химических связей атомы железа имеют повышенную активность, что прояв-

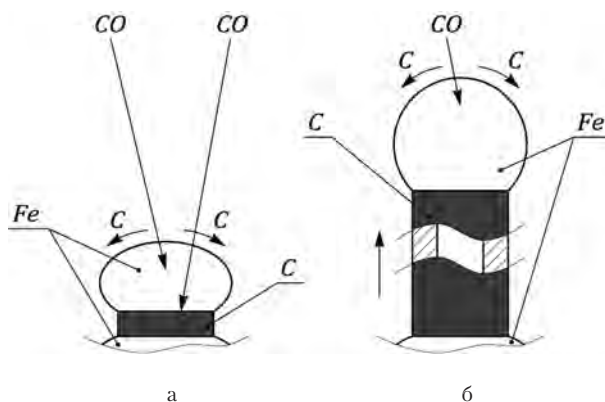


а



б

Рис.2. Микрофотографии поверхности образцов железного катализатора после его восстановления водородом при температурах 450 (а) и 650 °С (б).



а

б

Рис.3. Схема образования углеродной манжеты на границе контакта зерен катализатора (а) и роста нанотрубки после отделения частицы железа от основной части катализатора (б).

ляется в его пирофорности. Между соприкасающимися зернами металла образуются границы по типу «островковой модели Мотта» [11]. Согласно этой модели, на границе контактов зерен порядок в расположении атомов может в значительной мере отсутствовать — такие границы называют некогерентными.

Наибольшее количество дефектов в кристаллической решетке железа имеется на некогерентных границах контакта зерен, соприкасающихся друг с другом [12]. Именно эти участки обладают повышенной каталитической активностью, и на них, в первую очередь, происходит выделение атомов углерода в процессе разложения CO с последующим образованием зародышей новой твердой фазы. Зарождению новой фазы (процесс нуклеации) по границам зерен способствует также и более высокая скорость диффузии атомов углерода в этих местах [13, 14]. Расположенные на поверхности кристаллической решетки атомы железа, в отличие от находящихся внутри, из-за некомпенсированности связей между ними создают силовое поле [15]. В местах контакта соприкасающихся зерен железа действие этих полей усиливается, что, по-видимому, также способствует повышению каталитической активности этих мест и возникновению на них новой фазы.

До момента начала образования фазы углерода существует индукционный период, в течение которого происходит накопление свободных атомов углерода с повышением их концентрации до критического значения, при котором наблюдается начало образования новой фазы. Исследования на термогравиметрической установке показали, что индукционный период при температуре 650 °С длится около 8–10 мин.

Появляющаяся в местах контакта соседних зерен железа катализатора новая фаза первона-

чально имеет вид кольцеобразной углеродной манжеты (рис.3,а). Подобное явление наблюдается, например, при окомковании увлажненного мелкодисперсного материала, когда в местах контакта частиц образуются водяные манжеты [16]. Образование подобной водяной углеродной манжеты в дальнейшем способствует преимущественному формированию не сплошных, а пустотелых волокон, то есть нанотрубок.

Образовавшаяся углеродная манжета оказывает расклинивающее воздействие на зерна металла, и в результате последующего осаждения (кристаллизации) атомов углерода (в условиях постоянства наружного и внутреннего диаметров манжеты) происходит отрыв зерна от основной («материковой») части катализатора (рис.3, б). Таким образом, после диспергирования металла катализатора на стадии его восстановления происходит фрагментация зерен железа на начальной стадии образования углеродной нанотрубки. Возникающие при кристаллизации углерода усилия могут достигать больших величин, вследствие чего наблюдаются на практике случаи разрушения в среде СО-содержащих газов железорудных окатышей, кладки доменных печей.

Атомы углерода, образующиеся на различных активных центрах поверхности отделившейся частицы катализатора, за счет имеющегося градиента концентрации диффундируют к границе контакта частицы с нанотрубкой, где происходит их кристаллизация. Рост нанотрубки ориентирован преимущественно вдоль линии, соединяющей центры соприкасающихся зерен катализатора. Так как зерна в значительной мере расположены хаотично, то и рост нанотрубок происходит в разных направлениях относительно поверхности пластины с нанесенным катализатором. Кроме того, активность катализатора в разных местах отделившейся частицы железа не одинакова, поэтому скорость осаждения углерода в разных точках по линии контакта частицы с растущей нанотрубкой различны, что в результате приводит к ее искривлению. Искривлению, по-видимому, способствует также и механическое взаимодействие трубок между собой в процессе их роста. В результате получаемый материал приобретает вид «спутанных волос».

Наличие частиц железа на концах образующихся нанотрубок (рис.4, а) может служить косвенным подтверждением того факта, что местом первоначального выделения углерода и образования новой фазы являются границы контакта зерен катализатора друг с другом. Размер частиц железа на концах углеродных нанотру-

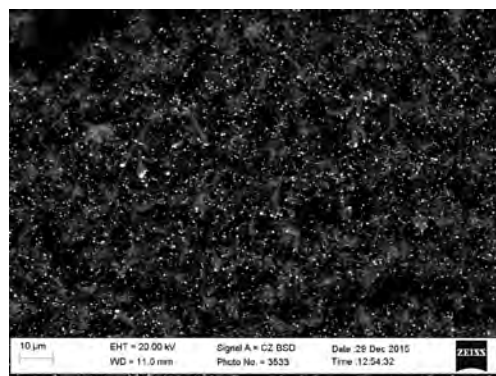
бок соответствует наружному диаметру этих трубок. Это хорошо заметно на микрофотографии (рис.4, б), на которой видны два массива УНТ, имеющих трубки диаметром около 300 и 70 нм; примерно такие же размеры имеют и находящиеся на их концах частицы железа. Указанное соответствие размеров позволяет заключить, что диаметр растущих УНТ определяется размером частиц железа диспергированного катализатора. Подобная модель образования УНТ была предложена Бейкером [17].

Выделяющийся на активных центрах поверхности катализатора углерод способен растворяться в железе, образуя твердый раствор внедрения. Предельную растворимость углерода в  $\alpha$ -железе в интервале температур 600–723 °С можно оценить по выражению [2]:

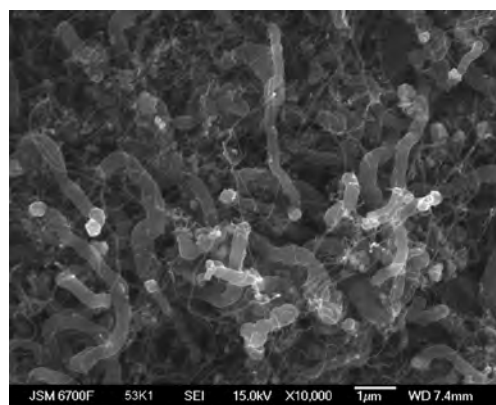
$$\lg C = 3,22 - 4509/T - 2,25 \cdot 10^{-4} T, \quad (4)$$

где  $T$  — температура, К.

При температуре 923 К (650 °С) предельная растворимость углерода в железе составля-



а

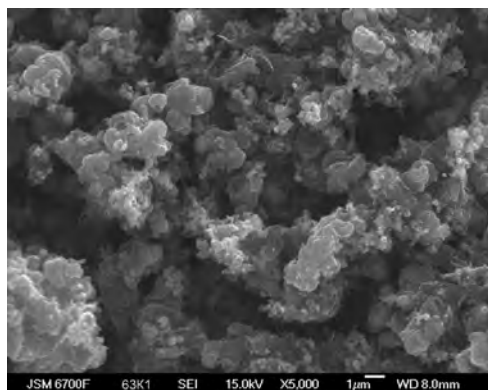


б

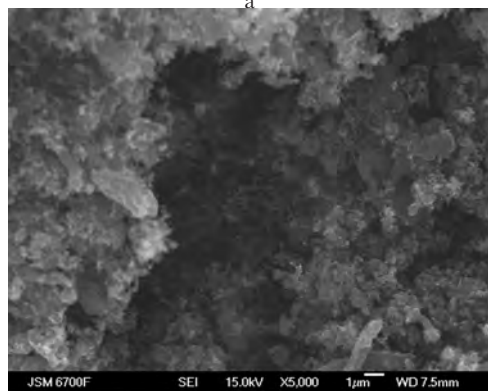
Рис.4. Микрофотографии образцов УНТ, иллюстрирующих фрагментацию железа катализатора (светлые точки — частицы железа) (а) и соответствие наружного диаметра образовавшихся нанотрубок размеру отделившихся частиц железа (б).

ет всего лишь 0,013 %. Вследствие малой растворимости углерода миграция его атомов от активных центров к месту роста УНТ, на наш взгляд, происходит преимущественно за счет поверхностной диффузии, тем более, что на границах зерен ее скорость на 2–3 порядка выше внутренней [18]. В пользу этого свидетельствует и то обстоятельство, что образующиеся нановолокна пустотелые внутри. Действительно, доставка атомов углерода во внутреннюю часть волокна предполагает их диффузию через кристаллическую решетку железа, то есть внутреннюю диффузию.

Свидетельством недостаточно высокой внутренней диффузионной способности углерода является образование феррита и цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) при полиморфном превращении  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  в стали. Несмотря на то, что энергетически более выгодным является образование графита, из-за сравнительно низкой скорости диффузии атомов углерода в железе распад аустенита при понижении температуры обычно происходит с образованием перлита [19]. По-видимому, не способствует ускорению внутренней



а



б

Рис.5. Микрофотографии образцов углеродного материала, полученных на железном катализаторе при температуре 750 °С (а) и при 650 °С (б) на ранее полученном материале при 750 °С.

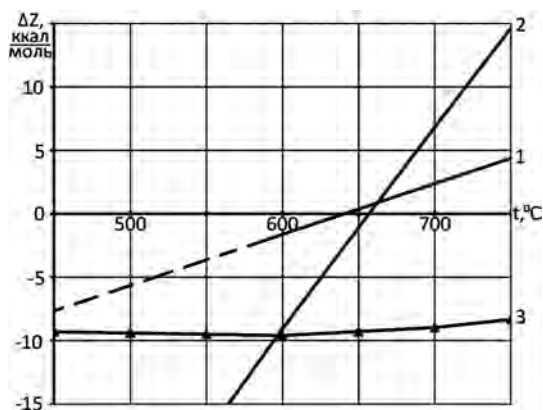
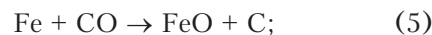


Рис.6. Изменение изобарного потенциала  $\Delta Z$  от температуры реакций: 1 –  $\text{Fe} + \text{CO} \rightarrow \text{FeO} + \text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 0,18$  атм; 2 –  $3 \text{Fe} + 4 \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 0,18$  атм; 3 –  $2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (по данным [25]).

диффузии углерода и то обстоятельство, что его атомы в кристаллической решетке железа испытывают взаимное отталкивание [20].

Проведенные исследования показали, что температура максимальной скорости образования УНТ из продуктов воздушной конверсии природного газа на свежавосстановленном железе находится в диапазоне 600–650 °С. При температуре свыше 700 °С получаемый углеродный материал имеет чешуйчатую форму, и несмотря на наличие железа (до 13 % и более) нанотрубки в нем практически отсутствуют (рис.5, а). Но если полученный при этой температуре углеродный материал повторно обработать конвертированным природным газом, но уже при температуре 650 °С, то на нем нанотрубки образуются (рис.5, б). Это позволило предположить, что механизм образования УНТ в рассматриваемых условиях протекает через стадию образования оксидов железа по реакциям:

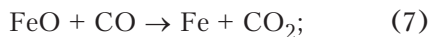


Термодинамическая возможность протекания этих реакций в области умеренных температур видна из рис.6, на котором представлено изменение их изобарного (изобарно-изотермического) потенциала  $\Delta Z$  (энергии Гиббса) в зависимости от температуры. Расчеты изобарного потенциала реакций выполнены с использованием данных работы [21]. При этом следует отметить некоторую приближенность расчета, связанную с отсутствием термодинамических данных по образованию УНТ.

Как следует из рис.6, в области температур свыше 700 °С протекание реакций (5) и (6) становится термодинамически невозможным,

согласно экспериментальным данным, в этой области прекращается также образование УНТ.

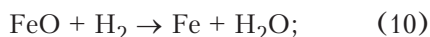
В атмосфере конвертированного природного газа образовавшиеся по реакциям (5) и (6) оксиды железа восстанавливаются до исходного металла:



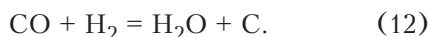
Просуммировав уравнения реакций (5) и (7), а также (6) и (8), получаем итоговую брутто-реакцию образования углерода из монооксида углерода:



При наличии в газовой фазе водорода железо из его оксидов также может восстанавливаться по реакциям:



Просуммировав реакции (5) и (10), а также (6) и (11), получаем вторую итоговую брутто-реакцию образования углерода, протекающую с участием водорода:



Очевидно, что чем выше содержание водорода в исходном газе, тем в большей мере будут протекать реакции (10) и (11) по сравнению с (7) и (8). В результате возрастает доля углерода, образующегося по итоговой брутто-реакции (12), в сравнении с реакцией (9), что и было подтверждено в эксперименте [22].

В пользу предположения о возможности образования в рассматриваемых условиях оксидов железа свидетельствует следующий экспериментально обнаруженный факт. В том случае, когда в качестве подложки для катализатора используется пластина из трансформаторной стали, то образование углеродного материала (в любой форме) подавляется.

Трансформаторные стали имеют повышенное содержание кремния (до 4,5 %) [23]. Кремний обладает высоким сродством к кислороду, поэтому даже незначительное присутствие в газовой фазе окислителей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ведет к его окислению [24]. По всей видимости, образующийся оксид кремния вступает во взаимодействие с появляющимся на активных центрах оксидом железа (II) с образованием химического соединения файлита  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . О термодинамической возможности образования файлита сви-

детельствует отрицательное значение изобарного потенциала его образования (рис.6, линия 3) (данные заимствованы из работы [25]). В результате этого происходит дезактивация катализатора и образование углерода не происходит. А в работе [26] указывается о наблюдавшихся на практике случаях образования углерода и оксидов железа при пониженной температуре в среде с высоким соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  при отжиге стали в термических печах. Наконец, оксиды железа обнаружены на рентгенограммах образцов железного катализатора после его предварительного восстановления водородом, а затем обработки смесью монооксида углерода с азотом [27].

То обстоятельство, что при температурах свыше 700 °С выделившийся углерод имеет чешуйчатое строение, а при более низких он синтезируется в виде нанотрубок, позволяет предположить, что в области температур ниже 700 °С решающую роль в образовании УНТ играют циклы окисления-восстановления железа катализатора. Этот фактор совместно с неразрывно связанным с ним процессом выделения углерода по реакциям (5) и (6) способствует фрагментации железа на мельчайшие частицы размером менее 300 нм и образованию в конечном итоге нанотрубок. При температуре свыше 700 °С разложение монооксида углерода происходит уже по другому механизму: без стадии образования оксидов железа. В этом случае, хотя и происходит фрагментация катализатора, но образующиеся частицы железа имеют больший размер, а выделяющийся углерод имеет чешуйчатую форму.

Видимая поверхность частиц железа на нанотрубках по форме близка к сферической. Специально проведенные исследования [28] показали, что даже при комнатной температуре кристаллы металлов под действием сил поверхностного натяжения изменяют свою форму в сторону уменьшения их наружной поверхности. Однако при пониженных температурах этот процесс протекает очень медленно и становится заметным лишь по истечении длительного времени (нескольких месяцев).

При температурах образования УНТ и микроскопических размерах частиц железа их сфероидизация протекает значительно быстрее. По-видимому, большую роль в этом процессе играют также многократно повторяющиеся циклы окисления-восстановления железа в процессе роста УНТ, что ведет к ослаблению связей между его атомами в кристаллической решетке и способствует тем самым интенсификации их самодиффузии.

### Выводы

Рассмотрен механизм возникновения и роста углеродных нанотрубок на железном катализаторе в условиях низкотемпературного диспропорционирования монооксида углерода, содержащегося в продуктах воздушной конверсии природного газа. Установлено, что в условиях низкотемпературного восстановления образуется сильно диспергированная структура железа в виде хаотического скопления его частиц микроскопического размера. Наибольшей каталитической активностью обладают границы контакта частиц, где и происходит зарождение новой фазы в виде кольцообразных манжет за счет выделяющегося углерода при разложении монооксида углерода. В результате последующей кристаллизации в этих местах углерода происходит фрагментация катализатора с отрывом частиц железа от основной его массы, при этом наружный диаметр нанотрубок, образующихся в процессе роста углеродных манжет, определяется размерами отделяющихся частиц железа. Оптимальная температура образования УНТ из продуктов воздушной конверсии природного газа составляет 600–650 °С. Высказано предположение, что механизм процесса образования углеродных нанотрубок в рассмотренных условиях протекает через промежуточную стадию окисления-восстановления железа на активных центрах катализатора.

### Список литературы

1. Бондаренко Б.И., Шаповалов В.А., Гармаш Н.И. Теория и технология бескоксовой металлургии. — Киев : Наук. думка, 2003. — 536 с.
2. Каталитические свойства веществ : Справ. / Под ред. В.А.Ройтера. — Киев : Наук. думка, 1968. — 1462 с.
3. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. — М. : Металлургиздат, 1956. — 516 с.
4. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — Свердловск : Металлургиздат, 1962. — 671 с.
5. Колесник Н.Ф., Кудиевский С.С., Кириченко А.Г., Прилуцкий О.В. Термокаталитический распад монооксида углерода. — Запорожье : Изд-во Запорож. гос. инж. акад., 2006. — 363 с.
6. Чесноков В.В., Буянов Р.Л. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 7. — С. 675–692.
7. Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах / Под ред. Г.Г.Гнесина, В.В.Скорюхи. — Киев : Наук. думка, 2008. — Т. 1. — 1152 с.
8. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. — М. : Наука, 1977. — 116 с.
9. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменная переработка углей // Теплоэнергетика. — 2013. — № 12. — С. 23–29.
10. Уварова И.В. Феноменологические аспекты диспергирования продуктов при топочимических реакциях восстановления металлов из оксидов (Обзор) // Порошковая металлургия. — 1990. — № 2. — С. 59–65.
11. Лившиц Б.Г. Металлография. — М. : Металлургия, 1971. — 405 с.
12. Гуляев А.П. Металловедение. — М. : Металлургия, 1978. — 647 с.
13. Физическое материаловедение. Вып. 2. Фазовые превращения. Металлография. / Пер. с англ. Под ред. Кана Р. — М. : Мир, 1968. — 490 с.
14. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. — М. : Металлургия, 1974. — 280 с.
15. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. — М. : Мир, 1984. — 269 с.
16. Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. — М. : Металлургия, 1978. — 208 с.
17. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. — М. : Техносфера, 2003. — 336 с.
18. Пикунов М.В., Десипри А.И. Металловедение. — М. : Металлургия, 1980. — 256 с.
19. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. — М. : Наука, 1977. — 238 с.
20. Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. — М. : Металлургия, 1972. — 399 с.
21. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. — М. : Металлургия, 1970. — 528 с.
22. Котов В.Г., Святенко А.М., Ховавко А.И. и др. Экспериментальные исследования процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2014. — № 2. — С. 33–38.
23. Дубров Н.Ф., Лапкин Н.И. Электротехнические стали. — М. : Металлургия, 1963. — 384 с.
24. Ващенко А.И., Зеньковский А.Г., Лившиц А.Е., Шульц Л.А. Окисление и обезуглероживание стали. — М. : Металлургия, 1972. — 336 с.
25. Богданди Л., Энгель Г.Ю. Восстановление железных руд. — М. : Металлургия, 1971. — 520 с.
26. Эстрин Б.М. Производство и применение контролируемых атмосфер. — М. : Металлургия, 1973. — 392 с.
27. Наумов В.А., Павлова Т.Н. Исследование кинетики реакции диспропорционирования окиси углерода на железном катализаторе // Журн. физ. химии. — 1972. — № 6. — С. 1480–1483.
28. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. — М. : Металлургия, 1985. — 246 с.

Поступила в редакцию 12.11.15

**Небесний А.А., Котов В.Г., канд. техн. наук, Святенко О.М., канд. техн. наук, Філоненко Д.С., Ховавко О.І., канд. техн. наук, Бондаренко Б.І., акад. НАН України, докт. техн. наук, проф. Інститут газу НАН України, Київ**  
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com

## **Утворення вуглецевого наноматеріалу при обробці свіжовідновленого заліза конвертованим природним газом**

Розглянуто механізм процесу утворення вуглецевого наноматеріалу в області помірних температур при обробці свіжовідновленого заліза продуктами повітряної конверсії природного газу. Показано, що в розглянутих умовах розмір та форма утвореного вуглецю залежать від температури та розмірів формованих при відновленні мікроскопічних зерен заліза, яке є каталізатором реакції диспропорціонування монооксиду вуглецю. Зроблено висновок, що утворення зародків нової вуглецевої фази відбувається на межах контакту сусідніх зерен свіжовідновленого заліза з наступним формуванням у цих місцях кільцеподібної вуглецевої манжети. Внаслідок подальшої кристалізації вуглецю формуються нанотрубки та відбувається відрив частинок заліза від його основної маси, тобто має місце фрагментація речовини каталізатора. Згідно результатів лабораторних досліджень, оптимальна температура утворення вуглецевих нанотрубок у середовищі конвертованого газу становить 600–650 °С. Наведено докази гіпотези, що механізм реакції диспропорціонування СО відбувається через проміжну стадію утворення оксидів заліза. *Бібл. 28, рис. 6.*

**Ключові слова:** свіжовідновлене залізо, фрагментація заліза, монооксид вуглецю, вуглецеві манжети, вуглецеві нанотрубки.

***Nebesniy A.A., Kotov V.G., Candidate of Technical Sciences, Svyatenko M.A., Candidate of Technical Sciences, Filonenko D.S., Khovavko A.I., Candidate of Technical Sciences, Bondarenko B.I., Academician of NAS of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor***  
***The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev***  
*39, Degtyarevskaya Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: andriinebesnyi@gmail.com*

## **Carbon Nanomaterial Formation at the Processing of Fresh-Reduced Iron by Products of Natural Gas Conversion**

The mechanism of process of carbon nanomaterial formation at moderate temperatures while processing of fresh-reduced iron by products of air conversion of natural gas is considered. It is shown that under given conditions the size and the shape of the resulting carbon are depended on the temperature and the size of microscopic iron grains formed during reduction. These iron grains are the catalyzer of the reaction of carbon monoxide disproportionation. It is concluded that the formation of nucleus of the new carbon phase occurs at the contact boundaries of neighboring grains of newly reduced iron with the subsequent formation in these places of ring-shaped carbon cuff. Nanotubes are forming as a result of further carbon crystallization and separation of iron particles from the main mass is occurring i.e., there is a fragmentation of the substance of the catalyst. According to the results of laboratory studies the optimum temperature of carbon nanotubes formation in the environment of converted gas is 600–650 °C. The evidence of the hypothesis that the mechanism of the reaction of carbon monoxide disproportionation flows through the intermediate stage of iron oxides formation is given. *Bibl. 28, Fig. 6.*

**Key words:** fresh-reduced iron, iron fragmentation, carbon monoxide, carbon cuffs, carbon nanotubes.



## References

1. Bondarenko B.I., Shapovalov V.A., Garmash N.I. Teoriya i tehnologiya beskoksovoj metallurgii, Kiev : Naukova dumka, 2003, 536 p. (Rus.)
2. Kataliticheskie svojstva veshhestv. Ed. V.A.Rojter, Kiev : Naukova dumka, 1968, 1462 p. (Rus.)
3. Rostovcev S.T. Teoriya metallurgicheskikh processov, Moscow : Metallurgizdat, 1956, 516 p. (Rus.)
4. Esin O.A., Gel'd P.V. Fizicheskaja himija pirometallurgicheskikh processov, Sverdlovsk : Metallurgizdat, 1962, 671 p. (Rus.)
5. Kolesnik N.F., Kudievskij S.S., Kirichenko A.G., Priluckij O.V. Termokataliticheskij raspad monooksida ugljeroda, Zaporozh'e : Zaporozhskaya gosudarstvennaya inzhenernaya akademiya, 2006, 363 p. (Rus.)
6. Chesnokov V.V., Bujanov R.L. Obrazovanie ugljerdnyh nitej pri kataliticheskom razlozhenii uglevodorodov na metallah podgruppy zheleza i ih splavah, *Uspehi himii*, 2000, 69 (7), pp. 675–692. (Rus.)
7. Neorganicheskoe materialovedenie. Osnovy nauki o materialah. Ed. G.G.Gnesin, V.V.Skorohod, Kiev : Naukova dumka, 2008, 1, 1152 p. (Rus.)
8. Derjagin B.V., Fedoseev D.V. Rost almaza i grafita iz gazovoj fazy, Moscow : Nauka, 1977, 116 p. (Rus.)
9. Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plazmennaja pererabotka uglej, *Teploenergetika*, 2013, (12), pp. 23–29. (Rus.)
10. Uvarova I.V. Fenomenologicheskie aspekty dispergirovaniya produktov pri topohimicheskikh reakcijah vosstanovlenija metallov iz oksidov (Obzor), *Poroshkovaja metallurgija*, 1990, (2), pp. 59–65. (Rus.)
11. Livshic B.G. Metallografija, Moscow : Metallurgija, 1971, 405 p. (Rus.)
12. Guljaev A.P. Metallovedenie, Moscow : Metallurgija, 1978, 647 p. (Rus.)
13. Fizicheskoe metallovedenie. Vyp. 2. Fazovye prevrashhenija. Metallografija / Per. s angl. Pod red. R. Kana, Moscow : Mir, 1968, 490 p. (Rus.)
14. Bokshtejn B.S., Bokshtejn S.Z., Zhuhovickij A.A. Termodinamika i kinetika diffuzii v tverdyh telah, Moscow : Metallurgija, 1974, 280 p. (Rus.)
15. Dzhejkok M., Parfit Dzh. Himija poverhnostej razdela faz, Moscow : Mir, 1984, 269 p. (Rus.)
16. Korotich V.I. Osnovy teorii i tehnologii podgotovki syr'ja k domennoj plavke, Moscow : Metallurgija, 1978, 208 p. (Rus.)
17. Harris P. Ugljerdnye nanotruby i rodstvennye struktury. Novye materialy XXI veka, Moscow : Tehnosfera, 2003, 336 p. (Rus.)
18. Pikunov M.V., Desipri A.I. Metallovedenie, Moscow : Metallurgija, 1980, 256 p. (Rus.)
19. Kurdjumov G.V., Utevsckij L.M., Jentin R.I. Prevrashhenie v zheleze i stali, Moscow : Nauka, 1977, 238 p. (Rus.)
20. Krishtal M.A. Mehanizm diffuzii v zheleznyh splavah, Moscow : Metallurgija, 1972, 399 p. (Rus.)
21. Vladimirov L.P. Termodinamicheskie raschety ravnovesija metallurgicheskikh reakcij, Moscow: Metallurgija, 1970, 528 p. (Rus.)
22. Kotov V.G., Svyatenko A.M., Khovavko A.I., Nebesnyi A.A., Filonenko D.S. Jeksperimental'nye issledovanija processa sazheobrazovanija pri vysokoj koncentracii vodoroda v gaze, sodержashhem monooksid ugljeroda, *Jenergotehnologii i resursoberezenie [Energy Technology and Resource Saving]*, 2014, (2), pp. 33–38. (Rus.)
23. Dubrov N.F., Lapkin N.I. Jelektrotehnicheskie stali, Moscow : Metallurgija, 1963, 384 p. (Rus.)
24. Vashhenko A.I., Zen'kovskij A.G., Livshic A.E., Shul'c L.A. Okislenie i obezuglerozhivanie stali, Moscow : Metallurgija, 1972, 336 p. (Rus.)
25. Bogdandi L, Jengel' G.Ju. Vosstanovlenie zheleznyh rud, Moscow : Metallurgija, 1971, 520 p. (Rus.)
26. Jestrin B.M. Proizvodstvo i primenenie kontroliruemyh atmosfer, Moscow : Metallurgija, 1973, 392 p. (Rus.)
27. Naumov V.A., Pavlova T.N. Issledovanie kinetiki reakcii disproporcionirovaniya okisi ugljeroda na zheleznom katalizatore, *Zhurnal fizicheskoi himii [J. Phys. Chem.]*, 1972, (6), pp. 1480–1483. (Rus.)
28. Ivensen V.A. Fenomenologija spekanija i nekotorye voprosy teorii, Moscow : Metallurgija, 1985, 246 p. (Rus.)

Received November 12, 2015