



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-79-89>
УДК 621.762.04

Поступила 13.09.2021
Received 13.09.2021

БЕЗОКСИЛИТЕЛЬНЫЙ НАГРЕВ СТРУЖКО-ПОРОШКОВЫХ ДИСПЕРСИЙ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ

О. М. ДЬЯКОНОВ, В. Ю. СЕРЕДА, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: deaconov@mail.ru

Изучен процесс температурного превращения неорганической и органической составляющих металлоотходов в твердые и газообразные продукты в проходной муфельной печи горячего брикетирования. Определен состав углеводородной атмосферы, образованной в муфеле в условиях ограниченного доступа окислителя. Показано, что термодеструкция масляной фазы СОЖ протекает по сложному механизму консекутивных реакций, включающему в себя поликонденсацию, полимеризацию и глубокое уплотнение с постоянным уменьшением содержания водорода и завершается образованием коксообразного углеродного остатка на поверхности металлических частиц и воздушной взвеси тонкодисперсных частиц углерода (дыма). При нагреве до температур горячего брикетирования 750–850 °С химически активные дисперсии черных металлов защищены от окисления вначале углеводородным газом плотностью 9,0–13,5 кг/м³, затем пироуглеродным покрытием толщиной 0,1–0,3 мм вплоть до завершения процессов прессования и охлаждения брикета.

Ключевые слова. Нагрев, температура, превращение, органический, углеводородный, атмосфера, термодеструкция, металл, дисперсия, углерод, водород, поликонденсация, полимеризация, коксообразный, пироуглерод, покрытие.

Для цитирования. Дьяконов, О. М. Безокислительный нагрев стружко-порошковых дисперсий черных металлов в углеводородной атмосфере / О. М. Дьяконов, В. Ю. Середа // *Литье и металлургия*. 2021. № 4. С. 79–89. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-79-89>.

NONOXIDIZING HEATING OF CHIP-POWDER DISPERSIONS OF FERROUS METALS IN HYDROCARBON ATMOSPHERE

O. M. DYAKONOV, V. YU. SEREDA, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosty Ave. E-mail: deaconov@mail.ru

The process of inorganic and organic components temperature transformation of metal waste into solid and gaseous products in a continuous hot briquetting muffle furnace has been studied. The composition of the hydrocarbon atmosphere formed in the muffle under conditions of limited access to the oxidizer has been determined. It is shown that the thermal destruction of the coolant oil phase proceeds according to a complex mechanism of consecutive reactions, including polycondensation, polymerization, and deep compaction with a constant decrease in the hydrogen content and ends with the formation of a coke-like carbon residue on the surface of metal particles and an air suspension of finely dispersed carbon particles (smoke). When it is heated to hot briquetting temperatures of 750–850 °C, chemically active dispersions of ferrous metals are protected from oxidation first by a hydrocarbon gas with a density of 9.0–13.5 kg/m³, then by a pyrocarbon coating with a thickness of 0.1–0.3 mm up to the completion of the processes of pressing and cooling the briquette.

Keywords. Heating, temperature, transformation, organic, hydrocarbon, atmosphere, thermal destruction, metal, dispersion, carbon, hydrogen, polycondensation, polymerization, coke-like, pyrocarbon, coating.

For citation. Dyakonov O. M., Sereda V. Yu. Nonoxidizing heating of chip-powder dispersions of ferrous metals in hydrocarbon atmosphere. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 79–89. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-79-89>.

Нагрев стружко-порошковых дисперсий металлоотходов с целью их очистки, консолидации и переплава неразрывно связан с вопросами защиты металла от окисления при нагреве, снижения угара в процессе плавки, получения качественных отливок при условии обеспечения экологической безопасности и высокой экономической эффективности технологического процесса. В связи с этим актуальным является исследование процессов химических превращений, протекающих в гетерогенных стружко-порошковых средах при нагреве: формирования защитной углеводородной атмосферы, образования твердых и газообразных продуктов ее термического разложения. Температурный интервал исследования предопределен оптимальной температурой нагрева стружки черных металлов в процессах горячего

брикетирования: 750–850 °С [1, 2]. Плотность брикета достигает величины 90–95 % плотности компактных чугунов и сталей при 100%-ной очистке от масляных загрязнений и СОЖ.

Как было показано в работе [1], техническую и экономическую эффективность технологии нагрева металлоотходов обеспечивает использование масляной компоненты СОЖ для создания защитной углеводородной атмосферы, получения твердого покрытия пироуглерода на поверхности металлических частиц, выполняющего помимо защитных функций роль смазки в процессе горячего прессования. Сжигание паров масла приводит к значительной экономии природного газа, повышает КПД нагревательной печи.

Создание и регулирование защитной углеводородной атмосферы

Исследованию процессов термической возгонки и термодеструкции углеводородов посвящен ряд работ, в основном связанных с переработкой нефти и других видов органических соединений [3–11]. Несмотря на различие условий переработки, эти работы близки по своему содержанию или совпадают с проведенными нами исследованиями термохимических превращений СОЖ при нагреве металлоотходов.

Простым и наиболее эффективным способом создания углеводородной атмосферы является нагрев стружки в муфеле печи при ограниченном доступе окислителя. В результате термической возгонки СОЖ создается газовая среда, плотность которой зависит от плотности столба стружки в муфеле и его сопротивления выходу газов. Столб стружки формируется под действием вибрации и представляет собой объемную металлическую сетку, пустоты которой заполнены воздухом и парами СОЖ. Плотность столба стружки превышает ее насыпную плотность на 25–30 %. Скорость и время нагрева металла, габариты проходной муфельной печи зависят от коэффициента теплопроводности муфельной среды, который в свою очередь зависит от плотности и теплопроводности каждого компонента среды в отдельности.

Процесс нагрева происходит в два этапа: этап обезвоживания и обезмасливания стружки (100–650 °С) и этап нагрева сухого металла (650–850 °С). В процессе нагрева с поверхности стружки удаляется жидкая фаза: вначале пары воды (100–350 °С), летучие фракции масла (160–350 °С), затем газообразные продукты возгонки и термодеструкции тяжелых углеводородов (350–650 °С). Продолжительность процессов испарения воды и масла зависит от их исходного процентного содержания в СОЖ. При наличии на поверхности стружки воды или масла интенсивность нагрева металла низкая, соответствует температуре возгонки (испарения) жидкости. По окончании процесса возгонки скорость нагрева резко возрастает, однако в конце процесса по мере дегазации среды несколько снижается. Температура нагрева металла на выходе из печи достигает своего заданного значения, после чего нагрев прекращается.

В условиях ограниченного пространства в муфельной трубе пары масла продувают слой стружки под давлением, вытесняя воздух и создавая защитную углеводородную атмосферу. Состав защитной атмосферы зависит от химического состава СОЖ. Избыток газа непрерывно выпускается в печь через щелевые отверстия в муфеле. Выход газа необходим для ускорения процесса обезвоживания и обезмасливания стружки.

В условиях ограниченного доступа окислителя и горения масляной фазы имеет место пиролитическое разложение продуктов возгонки. Пироуглерод адсорбируется на поверхности стружки, образуя твердый защитный слой, предохраняющий металлические частицы от окисления как в процессе нагрева, так и на выходе из печи. Процесс адсорбции наиболее интенсивно протекает по окончании процесса дегазации при резком повышении температуры металла. Стальная стружка является хотя и слабым, но присутствующим в большом количестве катализатором этого процесса [6, 7].

Продукты возгонки СОЖ проходят все этапы термического разложения и только после этого выпускаются из муфеля в топку печи. Пористый слой стружки выполняет роль непрерывно обновляемого фильтра, на котором оседают частицы капельно-взвешенной жидкости и сажи. Поэтому в топку поступает очищенный газ, который сгорает практически в полном объеме. Тепло от сгорания идет на нагрев стружки.

Состав углеводородной атмосферы

Процесс формирования фазового состава углеводородной атмосферы условно можно разделить на четыре этапа:

I – предварительный нагрев (до 100 °С) – две фазы: жидкая (СОЖ) и твердая (металл, абразив);

II – парообразование (100–350 °С) – три фазы: жидкая (СОЖ), твердая (металл, абразив) и газообразная (пары воды, летучие низкомолекулярные углеводороды);

III – термическая возгонка масла (350–650 °С) – три фазы: жидкая (масло), твердая (металл, абразив) и газообразная (тяжелые высокомолекулярные углеводороды);

IV – нагрев сухого металла (650–850 °С) – две фазы: твердая (металл, абразив, сажистый углерод) и газообразная (угарный и углекислый газ, водород, оксиды азота, углеводородные соединения).

На первом этапе фазовые превращения и термодеструкция компонентов смеси отсутствуют. На втором происходит процесс испарения воды. Нагрев металла растянут во времени, протекает при низких температурах. Перегрев пара до 350 °С сопровождается испарением летучих фракций масла. Пары воды удаляются из муфеля практически полностью, а масло – частично. На третьем этапе происходит процесс термической возгонки (испарения) масла. Образуется защитная атмосфера, состоящая в основном из тяжелых углеводородов. При температуре 650 °С заканчивается процесс обезмасливания стружки. На четвертом этапе нагревается сухой металл, скорость нагрева резко возрастает.

Процессы температурной возгонки и деструкции СОЖ исследовали по следующей методике. Стальную стружку в количестве 1 кг с процентным содержанием вододисперсионной СОЖ 7% в тигле с открытым верхом помещают в муфельную печь СНОЛ-1100 и без доступа воздуха нагревают до заданной температуры в интервале 100–1000 °С. По достижении фиксированной температуры проводят анализ газовой среды и металла на наличие исходных примесей и углеродистых образований на хроматографе ЛХМ-8МД. Затем новый образец нагревают уже до более высокой температуры и опять повторяют анализы. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1, 2.

Как видно из табл. 1, удаление воды из стружки начинается при температуре 100 °С и заканчивается практически полностью при 350 °С. Основная масса воды (90%) удаляется в интервале температур 100–250 °С, при более высоких температурах до 500 °С удаляется вода, содержащаяся в кристаллогидратах неорганических примесных солей (следовые количества).

Таблица 1. Влияние температуры прокаливания на содержание в отходящих газах и стружке продуктов термодеструкции СОЖ (исходное содержание СОЖ 7%)

Температура прокаливания, °С	Газообразные продукты, %	Содержание остаточных продуктов в шлаках, %
100	H ₂ O–0,4	Нитрит Na – 0,02, сода кальцинированная – 0,03, олеат – 0,03
200	H ₂ O–4,2	То же
250	H ₂ O–6,2; CO ₂ –0,01	Нитрит Na – 0,02, сода кальцинированная – 0,03, олеат – 0,02
300	H ₂ O–6,8; CO ₂ –0,02	Нитрит Na – 0,02, сода кальцинированная – 0,03
350	-	То же
400	-	То же
450	NO–0,01; H ₂ O–0,05	Нитрит Na – 0,01, сода кальцинированная – 0,03
500	NO–0,02; H ₂ O–0,1	Сода кальцинированная – 0,03
600	-	То же
850	-	То же

Из неорганических примесей (сода кальцинированная, бикарбонат натрия, нитрит натрия, свободная щелочь) после нагрева до 750 °С в металломесели присутствует только безводный карбонат натрия, температура разложения которого 851 °С. Нитрит натрия и свободная щелочь удаляются из системы в интервале температур 450–500 °С вследствие термического разложения с выделением азота и воды.

Более сложно в системе протекают процессы разложения органической фазы (табл. 2), представленной минеральными маслами И-20А и МР-7 с содержанием их в исследуемой смеси 3,7% и небольшими (до 0,1%) количествами ПАВ (олеиновая кислота и ее триэтаноламинная соль). По групповому химическому составу эти масла представлены следующими составляющими: углеводороды нафтенопарафиновые – 45–55%, легкие ароматические – 5–10, средние ароматические – 20–30, тяжелые ароматические – 3–7 и смолы – 1–3%. Кольцевой состав ароматических углеводородов представлен нафтеновыми кольцами – 20–30%, ароматическими кольцами – 2–5, парафиновыми цепями – 70–80%. Такой химический состав с преобладанием нафтенопарафиновых и ароматических соединений накладывает определенный отпечаток на протекание процессов термодеструкции масляной фазы при ее нагреве

в ограниченном пространстве без доступа воздуха в присутствии хотя и слабого, но в очень большом количестве катализатора – стружки хромистых сталей (X18H9T, ШХ15).

Таблица 2. Влияние температуры прокаливания на содержание в отходящих газах и металлоотходах продуктов разложения масла (исходное содержание масла 3,7%)

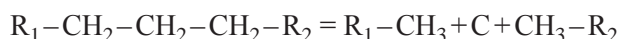
Температура прокаливания, °С	Выход газообразных продуктов, % от масляной фазы	Содержание остаточных продуктов в стружке, %
200	CO ₂ –0,2	Масло – 3,6
300	CO ₂ –1,2	Масло – 3,2
400	Метан, бутан, ацетилен группа этилена, CO ₂ –18,8	Смолистые вещества – 0,2, группа бензола, группа парафинов – следы
500	Метан, бутан, циклогептан, CO ₂ –4,8, дымообразный сажистый углерод – 0,2	Смолистые вещества – 3,0, кокс – 0,3
700	CO ₂ –1,8, дымообразный сажистый углерод–4,2	Кокс – 4,9, смолистые вещества – 0,4

Наибольшее влияние на состав газов и продуктов их разложения оказывают температура и продолжительность нагрева. Отмечено слабое протекание реакций полимеризации и перераспределения водорода, однако с увеличением температуры повышаются глубина распада и выход углеводородсодержащих газов (олефинов непредельных). В интервале температур 750–850 °С наблюдается максимальный выход дымообразного сажистого углерода и его равномерное распределение по всему объему металлической фазы и смеси легкогорючих углеводородных газов.

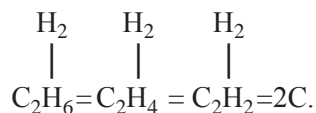
В процессе термической деструкции органической фазы на основании анализа характера и объема выделяющихся продуктов можно выделить три температурные зоны и временных этапа этого процесса. На первом этапе (до 400 °С) преобладают реакции распада органических соединений с образованием дистиллятных фракций и газа при незначительном образовании продуктов глубокого уплотнения (смола). На втором этапе (400–500 °С) интенсивность реакций распада сохраняется, но отмечается резкое снижение содержания в газах непредельных углеводородов и возрастание количества образовавшейся смолы, появление сажистого углерода (0,3%). На этом этапе возрастает роль реакций циклизации и введения непредельных углеводородных групп в качестве заместителей в высокомолекулярные соединения. Третий этап (выше 500 °С) характеризуется непрерывным ростом содержания коксообразного остатка, который при 850 °С достигает до 4,5–5,0%. Здесь определяющими являются реакции поликонденсации и глубокого уплотнения высокомолекулярных соединений до нерастворимых в бензоле соединений. На первых двух этапах протекают в основном реакции термодеструкции. На третьем этапе преобладают процессы конденсации, уплотнения и роста зародышей карбонизации, так как наименьшую свободную энергию имеет конечный продукт глубокого уплотнения – коксообразный углерод.

Процесс уплотнения углеродной фазы сопровождается образованием различных по структуре продуктов с реакциями изомеризации и перераспределения водорода и в меньшей степени реакциями трансмутации алкильных групп, дезалкилирования, полимеризации и дегидрогенизации. Процессы уплотнения приводят к образованию коксоподобного высокоактивного углерода [8].

Для различных химических компонентов масла скорость указанных реакций различна. Наиболее реакционноспособны олефиновые и нафтеновые углеводороды, далее следуют нафтеноароматические, ароматические с длинными боковыми цепями и затем уже только ароматические углеводороды. Распад олефинов и парафинов обычно происходит сразу в нескольких местах с образованием низкомолекулярных продуктов этой группы с содержанием трех и более атомов углерода в молекуле по следующей схеме:



или



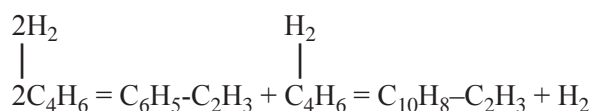
Нафтеновые и нафтеноароматические углеводороды претерпевают разрыв нафтенового кольца или его отщепление от ароматического кольца, а также деалкилируются и в дальнейшем разлагаются по реакциям, характерным для разложения циклогексана и бензола:



Возможно протекание реакции $C_6H_6 = 6C + 3H_2$ с полным дегидрированием бензольного ядра без разрыва связей C–C с образованием шестичленного углеродного кольца, полимеризующегося с подобными структурами по механизму ароматической конденсации.

Алкилароматические углеводороды отщепляют алкильную группу и образуют дезалкилированный ароматический углеводород и олефин. Парафины и нафтены почти не изомеризуются, олефины же изомеризуются очень легко и реакция часто достигает равновесия. Для ароматических углеводородов трансмутация алкильных групп затруднена.

Образующиеся на ранних стадиях термодеструкции низкомолекулярные продукты (метан, этан, пропан, ацетилен, бензол, стирол, циклопентан, водород и др.) с повышением температуры переходят в многоядерные ароматические структуры по механизму конденсации с циклизацией, а затем превращаются в кокс по следующим реакциям:



Здесь наиболее важной реакцией является перераспределение водорода, заключающееся в насыщении олефинов с третичным атомом углерода водородом за счет образования бедных водородом продуктов уплотнения. Полимеризация олефинов не может протекать в значительной степени в силу термодинамических ограничений, тем не менее, она может быть первой ступенью к образованию коксообразного углерода даже в условиях невысокой равновесной концентрации полимера. Конденсация ароматических и олефиновых углеводородов является основной реакцией, ведущей к образованию кокса. Поэтому повышенное содержание ароматических углеводородов в сырье дает повышенный выход коксообразного углерода и создает более надежную защитную оболочку вокруг металлических частиц.

Таким образом, термодеструкция масляной фазы металлоотходов протекает по сложному механизму консективных реакций, включающему в себя поликонденсацию, полимеризацию и глубокое уплотнение с постоянным уменьшением содержания водорода, и завершается образованием коксообразного углеродного остатка на поверхности металлических частиц и воздушной взвеси тонкодисперсных частиц сажистого углерода (дыма).

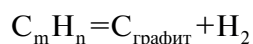
С точки зрения термодинамики такой процесс возможен, так как обусловлен переходом системы в термодинамически более устойчивое состояние с меньшим значением изобарного потенциала реагирующих веществ $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, который связан с константой равновесия реакции уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p = -9,63T \lg K_p,$$

где ΔH_T – изменение энтальпии (теплота образования), Дж/моль; ΔS_T – изменение энтропии в результате химической реакции, Дж/(град·моль); T – абсолютная температура, К; K_p – константа равновесия реакции.

В процессе уплотнения углеводородов наряду с понижением значения ΔH_T уменьшается и значение ΔS_T вследствие утраты некоторых колебательных и вращательных степеней свободы исходных молекул, переходящих в продукты уплотнения. Поэтому направление реакций должно определяться значением $|\Delta H_T - T\Delta S_T| < 0$.

Для процесса термического разложения масла с образованием кокса однозначной является оценка нестабильности его углеводородов и термодинамической возможности их разложения до углерода и водорода. Так как величины изменений свободных энергий образования углеводородов различных классов при комнатной температуре лишь для нескольких низших парафиновых углеводородов имеют отрицательные значения (метан-пентан), а при температуре выше 350 °С и эти вещества становятся неустойчивыми, то для любого углеводорода в принципе возможен распад по схеме



и для любой такой реакции величина

$$\Delta G = \Delta G_{\text{графит}} + \Delta G_{H_2} - \Delta G_{C_m H_n} = -\Delta G_{C_m H_n}$$

будет иметь отрицательное значение, равное по абсолютной величине свободной энергии образования данного вещества. Несмотря на то что процесс является очень сложным, кинетика его протекания удовлетворительно описывается уравнением 1-го порядка:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = bV_0 y + a,$$

где V_0 – начальный объем масляной фазы в реакторе; y – степень превращения; b – величина, пропорциональная константе скорости реакции; a – коэффициент, отражающий замедление реакции продуктами превращения.

Температурный коэффициент скорости реакции мал, для увеличения скорости процесса вдвое необходимо повысить температуру на 70 °С. В соответствии с этим энергия активации низкая и составляет 41 800–45 980 Дж/моль. Дальнейшее повышение температуры (выше 750 °С) практически не влияет на качественно-количественные показатели процесса.

Экспериментальными исследованиями установлено, что для предотвращения окисления черных металлов при нагреве до 850 °С в муфеле достаточно присутствия в стружке 1,0–1,5% масла. Плотность защитной атмосферы должна составлять 9,0–13,5 кг/м³. Защитные функции вододисперсионной СОЖ объясняются наличием в ее составе, помимо масляного компонента (5–7%), ингибиторов коррозии.

Закономерности формирования защитного пироуглеродного покрытия

Образование на поверхности металлических частиц коксообразных углеродных отложений подтверждено электронно-микроскопическими и рентгенографическими исследованиями на лазерном растровом микроскопе ЛРЭМ-150В (Япония) с рентгеновской приставкой, позволяющей проводить точечный качественно-количественный анализ на любых участках поверхности (площадь 2x2 мкм). Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1–3 и в табл. 3.

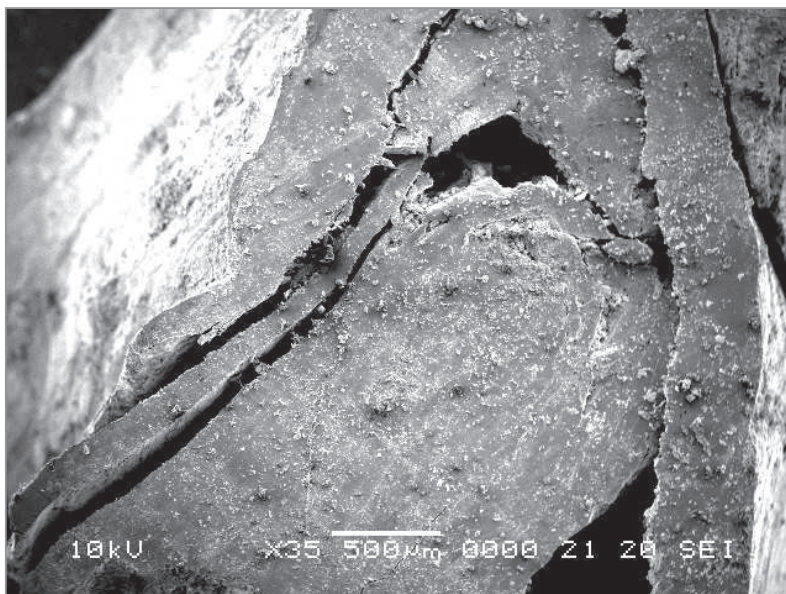


Рис. 1. Углеродный слой на поверхности стальной стружки

Известно, что усредненный элементарный состав кокса зависит от условий образования и существенно меняется в широком диапазоне. Содержание его удобно характеризовать атомным отношением С/Н. Чем выше этот показатель, тем больше кокс приближается к кристаллической форме графита. Но даже кристаллические формы кокса, приближающиеся по составу к графиту, содержат незначительное количество водорода. В процессе термической деструкции масла выявлены два типа углеродных образований:

- угольные пленки, адсорбированные на металлической поверхности в виде блестящего слоя, состоящие из массы определенным образом ориентированных микрокристалликов графита и отдельных молекул карбоида, сшитых друг с другом химическими связями; соотношение С/Н=0,02 свидетельствует о том, что по сравнению с поликристаллическими графитами такие пленки богаче водородом и формируются путем сорбции в точечных центрах в местах образования;

- частицы сажи в виде дыма с размером до 1 мкм и соотношением C/H=0,125, что соответствует формуле C₈H и структуре частиц, представляющих собой систему кристаллитов из нескольких десятков конденсированных ароматических колец, у которых атомы водорода локализованы на периферии и на поверхности частиц нет свободных валентностей; кристаллиты имеют псевдографитовую упаковку.

Свойства пироуглерода объясняются особенностями строения его кристаллической решетки и структурой отложения. Изучению свойств кристаллической решетки пироуглерода посвящено значительное количество работ [3–5]. Структура отложения пироуглерода, а именно форма, размеры и характер взаимного расположения кристаллов относительно подложки изучены крайне мало. Известно, что при низких температурах пиролиза образуется как сажистый, так и плотный пироуглерод, количество и соотношение которых колеблется в зависимости от химической природы пиролизуемого материала. В некоторых случаях [3] отмечено образование нитевидного пироуглерода. Именно структура отложения во многом влияет на анизотропию физических свойств.

Одной из задач данной работы являлось исследование формирования структуры пироуглеродных пленок, полученных при низкотемпературном (600–1000 °С) пиролизе масляной фазы на поверхности металлических частиц. В качестве масляной фазы стружки использовали промышленное масло И-20А. Углеродные пленки синтезировали в кварцевом реакторе при температуре 600–1000 °С на стружке сталей 45, ШХ15, Х18Н9Т. Толщину полученных пленок измеряли по их оптической плотности на фотоколориметре КФО. Электронно-графические исследования проводили на приборе ЭГ-100М в режиме прямой и наклонной съемки «на просвет». Средние размеры структурных элементов рассчитывали по формулам Уоррена и Селякова-Шеррера. Спектры комбинационного рассеяния снимали на приборе СР с компьютерной приставкой (аргоновый лазер, линия – 514,5 нм, мощность – 200 МВт). Структуру пироуглеродных покрытий изучали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 на CuK_α-излучении, пористость – адсорбционно-структурным методом. Для адсорбционных исследований использовали порошки, которые получали путем растирания фрагментов углеродного покрытия, осажденного на поверхность металлических пластин тем же способом, что и на стальную стружку.

Визуальный контроль за состоянием поверхности частиц стружки показывает, что процесс разложения масляной фазы в своей начальной стадии сопровождается выделением точечных образований углерода, затем его тонких пленок, а также округлых сферолитоподобных образований, тесно соприкасающихся друг с другом и образующих плотный покров, лишенный пор. С повышением температуры обработки до 850 °С на поверхности металлических частиц преобладает образование тонких пленок. При изучении покрытых пироуглеродом частиц в отраженном поляризованном свете отчетливо выявляется концентрически-слоистая структура пироуглерода. При скрещенных поляризаторах в радиальном направлении сечения наблюдается темный крест, пересекающий концентрические слои с балками, расширяющимися от центра к периферии. При вращении предметного столика со шлифом крест остается неподвижным. Потемнение отдельных концентров происходит неодинаково для различных слоев. На одних слоях образуется отчетливо выраженный темный крест, на других – менее четкий (размазанный), кое-где он вообще отсутствует. Указанные факты свидетельствуют о различной степени упорядоченности в расположении слоев пиролитического углерода. В тех случаях, где слои пироуглерода расположены плоскостями (002) строго параллельно поверхности отложения, наблюдается отчетливый черный крест. Когда же слои пироуглерода разориентированы, черный крест не образуется. При промежуточных степенях упорядоченности образуется расплывчатый черный крест. Количество концентрических слоев пироуглерода постоянно и колеблется от 10 до 260.

В местах изгиба на ребрах пластинок образуются зоны пироуглерода с концентрически-слоистым строением. Здесь при скрещенных поляризаторах полосы затемнения сходятся в центре изгиба слоев и при вращении столика микроскопа вращаются вокруг этого центра. В наружной части изогнутых слоев образуются радиальные трещины, покрытые пироуглеродом структуры типа веточек. При скрещенных поляризаторах каждая часть этой веточки угасает самостоятельно, обнаруживая волнистое угасание, свидетельствующее о сферолитовом строении.

На рентгенограмме пироуглерода, отложившегося на поверхности металлической стружки, обнаружен лишь один размытый пик с максимумом в интервале углов 12°30' – 12°40', характерный для пироуглерода. Размытость пика свидетельствует о двухмерной упорядоченности структуры, имеющей вид разупорядоченных плоских гексагональных сеток, близких к кристаллической решетке графита и аналогичных по структуре прокаленному антрациту (табл. 3).

Таблица 3. Рентгеноструктурные характеристики углеродных покрытий

Материал покрытия	Кристаллографический индекс d_{002} , нм	Рентгенометрическая плотность $\rho_{\text{рент.}}$, г/см ³
Пироуглерод: при температуре 600 °С	0,344	2,25
при температуре 800 °С	0,352	2,45
Нефтекокс	0,343	2,24
Сажа	0,387	1,95
Антрацит	0,352	2,14

Интенсивность максимума 002 резко возрастает при наклонной (70°) съемке, что свидетельствует о предпочтительной ориентации сферолитов базисной плоскостью параллельно подложке. Исследование ближнего порядка в пленках показало наличие в них наряду с тригональными тетрагональных типов связывания углеродных атомов, что вытекает из значений средних межатомных расстояний и координационных чисел, полученных из расчета функции радиального распределения атомов (рис. 2): $r_1=1,46-1,58 \text{ \AA}$, $N_1=3,6-3,8$, $r_2=2,50-2,52 \text{ \AA}$, $N_2=9,3-9,5$. Упорядоченность структуры углеродных пленок возрастает с уменьшением содержания масляной фазы, увеличением температуры и отношения «поверхность: объем» реакционного пространства. При этом скорость роста пленки увеличивается в той же последовательности.

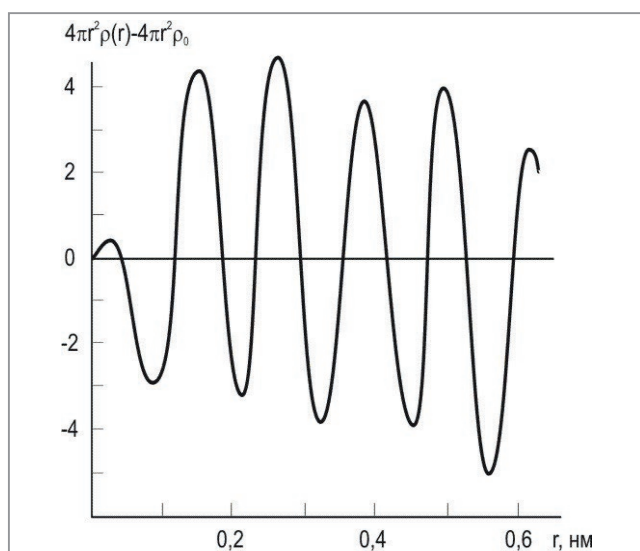


Рис. 2. Интегральная часть функции радиального распределения для пироуглерода, полученного в системе «масло И-20А – стальная стружка» при температуре 600 °С

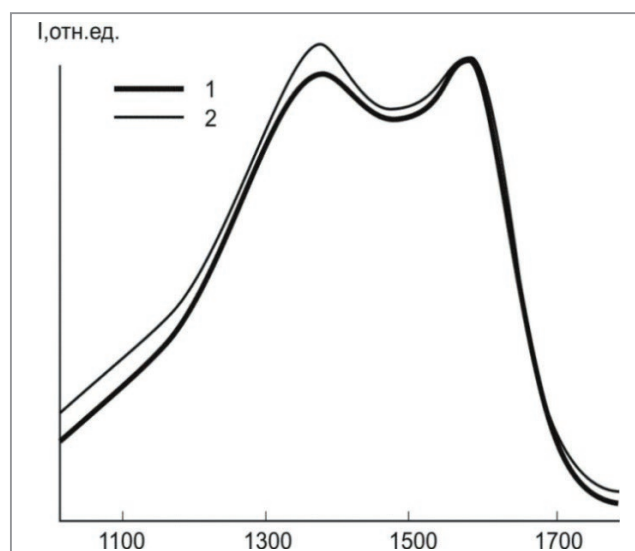


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния пироуглерода, полученного в системе «масло И-20 – стальная стружка»: 1–600 °С; 2–800 °С

Спектры КР (рис. 3) позволяют характеризовать структуру пироуглеродной пленки как турбостратноаморфную. При увеличении температуры синтеза до 850 °С наблюдается рост высоты и заостренности пика 1350 см⁻¹, что свидетельствует об упорядочении структуры пироуглерода. Отсутствие дополнительных полос поглощения в области 1000–1500 см⁻¹ свидетельствует об относительной чистоте образовавшегося пироуглерода – отсутствии заметных посторонних включений и примесей. Рентгенометрическая плотность пироуглерода колеблется в пределах 2,13–2,19 г/см³, размеры углеродных блоков составляют 32–46 Å. Пироуглерод отличается повышенной твердостью (6,5 по шкале Мооса), незначительной химической активностью, очень низкой, практически нулевой газопроницаемостью.

Изучение пористости полученных пленок показало, что у синтезированных при температуре 600 °С пленок пористость практически отсутствует. С ростом температуры до 850 °С сорбционный объем пор возрастает до 0,02 см³/г. Дальнейшее увеличение температуры до 1000 °С приводит к незначительному увеличению пористости покрытия (0,04 см³/г). Хотя эта величина и небольшая, но она позволяет констатировать, что определяющее влияние на формирование пористости пироуглеродного покрытия оказывает температура. Анализ распределения пор по объемам свидетельствует о развитой пористой структуре синтезированных покрытий, охватывающей интервал размером от единиц до сотен нанометров. Весь интервал можно разделить на три участка: малых пор (с радиусом 3 нм), средних (3–5 нм) и больших (5–80 нм). Если при температуре 850 °С в объеме всех пор преобладают малые поры (до 90%) и очень

небольшое количество средних и крупных пор, то уже при температуре 1000 °С количество малых пор начинает уменьшаться (до 50%) и увеличивается количество средних и крупных пор (до 50%).

Максимальный выход пироуглеродных отложений на стружке различных металлов наблюдается при разных температурах. На стружке нержавеющей стали X18H9T и стали ШХ15 наибольший выход получен при температуре 650–850 °С – 8,1 и 5,3% соответственно. Минимальный выход углеродной фазы отмечен на стружке стали 45 (1,5%). Термогравиметрический анализ образцов стружки различных металлов показал, что при температуре 580–630 °С снижение массы навески соответствует количеству образовавшихся углеродных отложений. В этой области температур на термограммах наблюдается двойной экзотермический пик, свидетельствующий о частичном окислении пироуглерода.

Таким образом, наибольшей каталитической активностью в процессе пиролиза масла обладает стружка металлов, содержащих никель и хром (нержавеющая сталь X18H9T и сталь ШХ15). Это объясняется и согласуется с механизмом протекания процессов при пиролизе [6], где разная активность металлов обусловлена различными температурными интервалами устойчивости существования карбидных фаз в системах Me-C. Пиролиз масла на металлосодержащих катализаторах протекает через ряд стадий: разложение составляющих масло компонентов до карбидов, диффузия карбида до места роста углеродных структур и дальнейший рост углеродных структур. Установлено, что цементит (Fe_3C) практически не катализирует разложение углеводородов. Катализатор, содержащий никель и железо (нержавеющая сталь X18H9T), показал более высокую активность по сравнению с одним железным катализатором – сталь 45, при этом зависимость выхода углерода от температуры не проходила через максимум. Это может быть связано с тем, что два активных металла взаимодействуют друг с другом с образованием структуры типа интерметаллида, что сопровождается увеличением активности катализатора при 600 °С. Дальнейшее повышение температуры процесса, как правило, приводит к разрушению интерметаллической структуры и снижению активности катализатора.

Результаты исследования структуры пироуглерода, полученного при пиролизе масла на поверхности металлической стружки при температурах 600–1000 °С, показали, что изменение условий термодеструкции сказывается как на степени упорядоченности структуры коксовых отложений, так и на ее природе. В зависимости от температуры нагрева изменяется степень упорядоченности структуры пироуглеродного слоя – от плотного непористого коксового пироуглерода с остатками асфальтенов до коксообразного пироуглерода, обладающего наименьшей степенью двухмерной упорядоченности, близкой к таковой для антрацита [9]. Углерод этой структуры характеризуется наличием гексагональных сеток, объединенных в блоки. Такой пироуглерод занимает промежуточное положение между кристаллическими телами с трехмерной решеткой и безрешеточными аморфными жидкостями. Здесь углерод образует гексагональные плоскости, ориентированные вдоль определенного направления. Структура пироуглерода зависит от каталитических свойств матрицы, так как структура, полученная при температуре 650 °С на поверхности металла, оказалась идентичной структуре, полученной при температуре 850 °С на кварцевой поверхности. Кристаллооптический метод изучения структуры пироуглерода позволил изучить характер взаимного расположения слоев углерода и показал, что они представляют собой преобладание скоплений беспорядочных параллельно-ориентированных гексагональных сеток. Чередование таких слоев приводит к образованию слоистой структуры. Образование визуально наблюдаемых участков на поверхности стружки – островковых пленок пироуглерода сферолитовой структуры можно объяснить осаждением пироуглерода из газовой фазы, образующейся при крекинге масла.

Выводы

1. В результате муфельного нагрева стружко-порошковых дисперсий черных металлов, загрязненных маслами и СОЖ, компоненты жидкой фазы удаляются в следующих интервалах температур: вода – 100–350 °С, летучие фракции масла – 160–350 °С, газообразные продукты возгонки и термодеструкции тяжелых углеводородов – 350–650 °С. Из неорганических примесей (сода кальцинированная, бикарбонат натрия, нитрит натрия, свободная щелочь) после нагрева до 750 °С в металлосмеси присутствует только безводный карбонат натрия. Нагрев сухого металла происходит в интервале температур 650–850 °С.

2. Возгонка масляной фазы в температурном интервале 350–650 °С приводит к образованию защитной углеводородной атмосферы, которая состоит из углеводородов: нафтено-парафиновые – 45–55%, легкие ароматические – 5–10, средние ароматические – 20–30, тяжелые ароматические – 3–7 и смолы – 1–3%. Кольцевой состав ароматических углеводородов представлен нафтеновыми кольцами – 20–30%, ароматическими кольцами – 2–5, парафиновыми цепями – 70–80%.

3. Термодеструкция углеводов протекает по сложному механизму консекутивных реакций, включающему в себя поликонденсацию, полимеризацию и глубокое уплотнение с постоянным уменьшением содержания водорода, и завершается образованием коксообразного углеродного остатка на поверхности металлических частиц и воздушной взвеси тонкодисперсных частиц сажистого углерода (дыма). В процессе термодеструкции выявлены два типа углеродных образований:

- угольные пленки, адсорбированные на металлической поверхности в виде блестящего слоя, состоящие из массы определенным образом ориентированных микрокристалликов графита и отдельных молекул карбоида, сшитых друг с другом химическими связями. Соотношение $C/H=0,02$ свидетельствует о том, что по сравнению с поликристаллическими графитами такие пленки богаче водородом и формируются путем сорбции в точечных центрах в местах образования;

- частицы сажи в виде дыма с размером частиц до 1 мкм и соотношением $C/H=0,125$, что соответствует формуле C_8H и структуре частиц, представляющих собой систему кристаллитов из нескольких десятков конденсированных ароматических колец, у которых атомы водорода локализованы на периферии и на поверхности частиц нет свободных валентностей. Кристаллиты имеют псевдографитовую упаковку.

4. Изменение условий модифицирования муфельной среды (температура, состав атмосферы) сказывается на степени упорядоченности структуры коксовых отложений – от плотного непористого коксового пироуглерода с остатками асфальтенов до сажистого пироуглерода, обладающего наименьшей степенью двумерной упорядоченности, близкой к таковой для антрацита. Углерод этой структуры характеризуется наличием гексагональных сеток, объединенных в блоки. Такой пироуглерод занимает промежуточное положение между кристаллическими телами с трехмерной решеткой и безрешеточными аморфными жидкостями. Структура пироуглерода слоистая, зависит от каталитических свойств матрицы и представляет собой скопление беспорядочных параллельно-ориентированных гексагональных сеток.

5. Металлическая стружка и неорганические соли за счет своих каталитических свойств сдвигают процесс пиролиза в более низкотемпературную (на 200 °С) область.

6. Химически активные дисперсии черных металлов защищены от окисления как в процессе нагрева, так и на выходе из печи: вначале углеводородным газом плотностью 9,0–13,5 кг/м³, затем пироуглеродным покрытием толщиной 0,1–0,3 мм вплоть до завершения процесса прессования и охлаждения брикета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьяконов, О.М. Комплексная переработка стружки и металлосодержащих шламов / О.М. Дьяконов. Минск: Технология, 2012. 262 с.
2. Дорофеев, Ю.Г. Динамическое горячее прессование пористых материалов / Ю.Г. Дорофеев. М.: Наука, 1968. 120 с.
3. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. 312 с.
4. Магарил, Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводов / Р.З. Магарил. М.: Химия, 1970. 224 с.
5. Плавник, Г.М. Рентгенографическое исследование пористой структуры пироуглеродных покрытий, полученных при различных температурах / Г.М. Плавник, Т.Н. Трошкин, Г.Н. Хрусталева // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. № 5. С. 982–987.
6. Суханов, В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке: 3-е изд. / В.П. Суханов. М.: Химия, 1979. 344 с.
7. Буянов, Р.А. Закоксовывание катализаторов / Р.А. Буянов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1983. 207 с.
8. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. М.: Химия, 1966. 264 с.
9. Камьянов, В.Ф. Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов их озонолиза / В.Ф. Камьянов [и др.] // Нефтехимия. М.: Наука, 1978. Т. 18. № 1. С. 138–144.
10. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. М.: Химия, 1976. 312 с.
11. Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов: 3-е изд. / Е.В. Смидович. М.: Химия, 1980. 328 с.

REFERENCES

1. D'jakonov O.M. *Kompleksnaja pererabotka struzhki i metallosoderzhashih shlamov* [Integrated processing of shavings and metal-containing sludge]. Minsk, Tehnologija Publ., 2012, 262 p.
2. Dorofeev Ju.G. *Dinamicheskoe gorjachee pressovanie poristykh materialov* [Dynamic hot pressing of porous materials]. Moscow, Nauka Publ., 1968, 120 p.
3. Fenelonov V.B. *Poristyj uglerod* [Porous carbon]. Novosibirsk, IK SO RAN Publ., 1995, 312 p.
4. Magaril R.Z. *Mehanizm i kinetika gomogennykh termicheskikh prevrashhenij uglevodorodov* [Mechanism and kinetics of homogeneous thermal transformations of hydrocarbons]. Moscow, Himija Publ., 1970, 224 p.
5. Plavnik G.M., Troshkin T.N., Hrustaleva G.N. *Rentgenograficheskoe issledovanie poristoj struktury pirouglerodnykh pokrytij, poluchennykh pri razlichnykh temperaturah* [X-ray study of the porous structure of pyrocarbon coatings obtained at different temperatures]. *Izvestija AN SSSR: Ser. him. nauk = Izvestia of the USSR Academy of Sciences*, 1990, no.5, pp. 982–987.

6. **Suhanov V.P.** *Kataliticheskie processy v neftepererabotke* [Catalytic processes in oil refining]. Moscow, Himija Publ., 1979, 344 p.
7. **Bujanov R.A.** *Zakoksovyvanie katalizatorov* [Coking of catalysts]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1983, 207p.
8. **Krasjukov A.F.** *Nefljanoj koks* [Petroleum coke]. Moscow, Himija Publ., 1966, 264 p.
9. **Kam'janov V.F.** Issledovanie struktury nefjanyh asfal'tenov i produktov ih ozonoliza [Study of the structure of petroleum asphaltenes and products of their ozonolysis]. *Neftehimija = Petrochemistry*, Moscow, Nauka Publ., 1978, vol.18, no.1, pp.138–144.
10. **Magaril R.Z.** *Teoreticheskie osnovy himicheskikh processov pererabotki nefti* [Theoretical foundations of chemical processes of oil refining]. Moscow, Himija Publ., 1976, 312 p.
11. **Smidovich E.V.** *Tehnologija pererabotki nefti i gaza. Kreking nefljanogo syr'ja i pererabotka uglevodorodnyh gazov* [Oil and gas processing technology. Cracking of crude oil and processing of hydrocarbon gases]. Moscow, Himija Publ., 1980, 328 p.