

УДК 662.764

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ АНТРАЦИТА, ГРАФИТА И СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ

© 2019 г. А. Н. Лопанов^{1,*}, Н. С. Кобзева^{1,**}, Е. А. Фанина^{1,***}, Н. В. Нестерова¹

¹ ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
308012 Белгород, Россия

*e-mail:alopanov@yandex.ru

**e-mail:chemiezem@yandex.ru

***e-mail:evgenia-@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Установлено, что смещение равновесия в сторону образования карбида кальция для системы графит–оксид кальция можно наблюдать при температуре 900°C, что обусловлено образованием летучего вещества – оксида углерода (II). Максимум разложения карбоната кальция при добавлении антрацита снижается с 813 до 780°C, эндотермический эффект образования карбида кальция проявляется в области 1350°C. Для смеси хлорида кальция с антрацитом или графитом в стехиометрических количествах при 1100°C наблюдали образование карбида кальция и четыреххлористого углерода. Образование карбида кальция подтверждено химическими реакциями продуктов пиролиза с водой (выделение ацетилен) и расчетами потери массы термогравиметрической кривой.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующая калориметрия, антрацит, графит, карбонат кальция, хлорид кальция, карбид кальция, напряженный углерод

DOI: 10.1134/S0023117719050086

ВВЕДЕНИЕ

Углерод образует большое количество модификаций, отличающихся по надмолекулярной структуре, строению, величинам энергий связи между атомами. Так, высказано предположение, что углерод может образовать напряженные молекулярные структуры с общей формулой C_n , которые достаточно устойчивы и могут существовать длительное время без изменений, что показано методами молекулярного моделирования [1, 2]. В напряженных формах углерода энтальпия образования больше нуля и может достигать величин $11 - 33$ кДж/кг. Энергия, выделяющаяся при переходе напряженного углерода в стабильную фазу графита, значительна, по удельным энергетическим характеристикам напряженный углерод может конкурировать с системами водородной энергетики.

Основная задача создания технологии напряженного углерода – разработка методов его получения, но в технологии напряженного углерода не решены фундаментальные проблемы, такие как стабилизация напряженных углеродных модификаций, определение условий, при которых происходит изменение орбитальной симметрии в процессе превращения веществ. Несмотря на термодинамическую неустойчивость напряженного углерода, некоторые соединения могут быть достаточно стабильны, так как при переходе в наиболее выгодное энергетическое состояние не

всегда сохраняется орбитальная симметрия электронных состояний. Еще в 1965 г. Р. Вудворд и Р. Хоффман подтвердили гипотезу, что реакция протекает легко, когда существует соответствие между характеристиками орбитальной симметрии реагентов и продуктов реакции [3]. Если такого соответствия нет, реакция идет с трудом, что важно для кинетики превращения напряженного углерода в графит. Принцип можно сформулировать для синхронных процессов: как правило, в синхронных реакциях сохраняется орбитальная симметрия молекулярных связей. Синтезируя напряженный углерод, содержащий тройные связи, происходит изменение типа гибридизации, что сказывается на энергии химической связи углерод–углерод (графит – тип гибридизации sp^2 , напряженный углерод – тип гибридизации sp). Например, для аллотропной модификации углерода–алмаза при температуре более 2100 К превращение в графит происходит за секунды. Алмаз является термодинамически нестабильным соединением, но устойчив в стандартных условиях [4].

В карбиде кальция связь между атомами углерода напряжена, поэтому авторы статьи поставили своей целью выявление закономерностей взаимодействия графита, антрацита с солями кальция $CaCl_2$, $CaCO_3$ при температурах до 1400°C. Указанные закономерности обусловлены изменением параметров орбитальной симметрии ато-

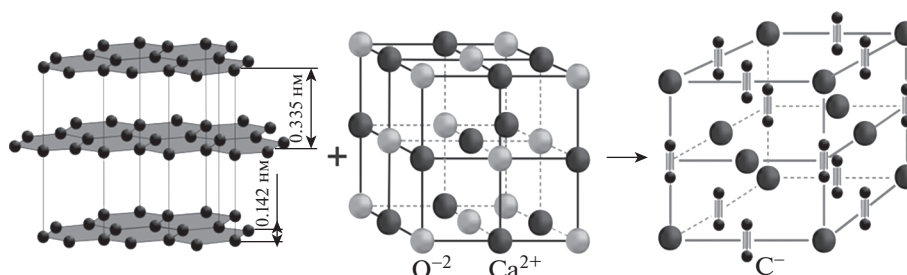


Рис. 1. Схема образования тетрагональной ячейки карбида кальция (тип CaC_2) из кристалла оксида кальция (кубическая гранецентрированная решетка) и графита.

мов углерода, что можно использовать в технологии напряженного углерода, синтезируемого через карбиды металлов. Более того, переходные формы углерода, классификация которых предложена в [5], находят широкое применение во многих технологических процессах, в частности в технологии получения карбидов при взаимодействии угля (антрацита), другого углеродного вещества с металлами или оксидами. Работа актуальна и для совершенствования технологии карбида кальция. Несмотря на то, что технология карбида кальция достаточно исследована, оптимизация технологического процесса, расширение сырьевой базы углеродных веществ являются важными направлениями. Карбид кальция — это сырье для производства ацетиленовой сажи, продуктов органического синтеза, применяется в металлургии, сельском хозяйстве при производстве регулятора роста растений, объемы его производства растут ежегодно.

Термическая обработка углеродных веществ и изменение энергии связи между атомами углерода при синтезе карбидов. Как правило, первичная стадия технологии карбидов связана с термической обработкой углеродных веществ, поэтому процессы, протекающие при высокой температуре углеродных веществ (антрацита), имеют большое значение. Пиролиз углей достаточно хорошо исследован, обзор по пиролизу углей, начиная с 30-х годов прошлого столетия, выполнен Т.А. Кухаренко [6]. Автор ссылается на работы Райли, Ван-Кревелена, Уиллера (H.L. Riley, D.W. van Krevelen, R.V. Wheeler), в которых исследован пиролиз углей в вакууме. Термический анализ донецких углей впервые выполнен в [7], где показано, что антрациты имеют достаточно монотонные дифференциальные кривые, а выход летучих заканчивается при температуре 850–900°C. Следует отметить, что измерения, выполненные в раннем периоде развития термогравиметрического метода анализа, не проводились в атмосфере инертных газов и в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии.

Разработаны различные технологии карбидов металлов, различающихся структурой, количеством примесей [8]. Так, в дуговом разряде с графитовыми электродами можно получать карбиды кальция, железа, кремния, титана, вольфрама [9]. Карбид кремния высокой чистоты получают термическим разложением полиметилсилана в атмо-

сфере инертного газа аргона при относительно невысоких температурах [10, 11]. Для получения карбида кремния высокой чистоты применяют ацетилен и кремний [12, 13].

Физические и химические свойства карбидов исследованы и систематизированы по различным признакам. Все структурные типы карбидов разделяют на четыре группы в соответствии с расположением атомов углерода в кристаллической решетке — карбиды с изолированными атомами углерода, изолированными парами атомов углерода, цепями из атомов углерода, сетками из атомов углерода [14]. В отдельных случаях карбиды классифицируют по химическим свойствам в реакциях взаимодействия с водой — если в процессе реакции выделяется ацетилен, то их рассматривают как продукты замещения атомов водорода в ацетилене (карбиды щелочноземельных металлов). При выделении метана (карбиды бериллия и алюминия) — это продукты замещения атомов водорода в метане. Для карбидов редкоземельных элементов характерны реакции с выделением смеси углеводородов, а при взаимодействии карбида магния с водой образуется метилацетилен [15]. Как указано, классификация карбидов должна отражать характер химических связей, но в большинстве работ отсутствуют параметры, связанные с орбитальной симметрией химических связей, отражающих возможность получения и устойчивость напряженных структур углерода. Например, при синтезе карбида кальция из графита и оксида кальция между атомами углерода образуются напряженные тройные связи, что сказывается на энтальпии образования соединений (рис. 1). Сравнивая энтальпии образования различных карбидов — BeC_2 , Al_3C_4 , MgC_2 , CaC_2 , BaC_2 , равные –240; –196; –88; –59; –51 кДж/моль, соответственно [14], можно отметить, что в соединениях с напряженной тройной химической связью между атомами углерода энтальпия образования выше, чем в соединениях, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в метане. Энтальпии образования метана и ацетилена соответственно –74.85; +226.75 кДж/моль [16]. В метане реализовано состояние с наименьшей энергией химических связей, соответствующих sp^3 -гибридизации электронного облака атома углерода. Следовательно, если химическая связь

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованного антрацита

| Уголь | Пласт, символ угля, марка графита | Технический и элементный анализы угля, % | | | | | $S_{уд}$, м ² /г |
|-----------|-----------------------------------|--|-------|-------|-------|------|------------------------------|
| | | A^c | C^c | S^c | N + O | H | |
| Антрацит* | Кашеевский, h_7 | 4.0 | 92 | 0.35 | 2.1 | 1.64 | 13 |

*В расчете на сухое вещество.

между атомами углерода напряжена, то энтальпия образования карбидов металлов увеличивается, что можно использовать в дальнейшем в технологии получения напряженного углерода.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА

Для проведения измерений применяли синхронный термический анализатор “*STA 449 F1 Jupiter*” с разрешением сигнала по гравиметрии (ТГ) 0.025 мкг. Измерения проводили в атмосфере аргона в режиме дифференциально-сканирующей calorиметрии (ДСК). Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин. Перед основным измерением снимали кривые коррекции – ДСК и ТГ, при измерении которых в держателе образца находился тигель без вещества. В качестве объектов исследования использовали спектральный графит С-3 с содержанием углерода более 99%, ТУ 3497-001-51046676-2008(ООО “НПО Графит гарант”) [17], антрацит с зольностью 4.0% (табл. 1, 2). Карбонат кальция, хлорид кальция использовали квалификации “химический чистый”.

Распределение частиц по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц “Микросайзер 201 С” (рис. 2). Основная доля фракций по размерам для графитов и антрацитов находится в пределах 1–15; 5–150 мкм соответственно. Перед проведением основного эксперимента проводили съемку кривых ДСК, ТГ антрацита. На антраците кривые ДСК и ТГ имеют сложный вид (рис. 3). Эндотермический эффект при 80–180°С соответствует потере сорбционной и связанной воды (до 2 мас. %). Далее до 600°С следует последовательность сложных превращений, соответствующих возможному выходу летучих веществ и реакций органических компонентов антрацита. Вероятно, что эндотермический эффект при температурах 850–950°С в атмосфере аргона обусловлен изменением структуры углеродной массы антрацита. Если в изотермических условиях в вакууме потеря массы прекращается при температуре 850–900°С [7], то при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере аргона потеря массы антрацита прекращается при температуре 1200°С. Установлено, что процесс термической деструкции каменных углей заключается в отщеплении атомных групп из боковых цепей элементарных структурных единиц с одновременным протеканием процесса поликонденсации в ядерной части, росте размеров углеродных сеток и упорядочении их пространственного положения [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 представлены кривые ДСК и ТГ графита и антрацита в смеси с карбонатом кальция в области температур 700–1400°С. Массовая доля карбоната кальция составляла 67.5%, что несколько меньше, чем по стехиометрии (73.5%) в соответствии с формальной схемой процессов:



Меньшее количество карбоната кальция, взятое для исследования, обусловлено тем, что тепловые эффекты, связанные с химическим взаимодействием оксида кальция и графита, при большем содержании CaCO_3 менее выражены и труднее поддаются интерпретации.

В смеси карбонат кальция–графит эндотермический эффект, соответствующий разложению CaCO_3 , начинается при температуре 700°С, достигает пика при 813°С и заканчивается при температуре 880°С (рис. 4, а). Существенно, что потеря массы продолжается вплоть до 1400°С, кривая ДСК резко снижается при температуре 880°С, что может быть вызвано не только увеличением теплоемкости компонентов, но и эндотермической реакцией образования карбида кальция. Как правило, в промышленности карбид кальция получают при температуре более 1900°С, но как следует из анализа кривых ДСК, ТГ смещение равновесия в сторону образования карбида кальция можно наблюдать при температуре 900°С, что вызвано образованием летучего вещества – оксида углерода (II). Вероятно, в соответствии с правилами смещения равновесия, в вакууме процесс

Таблица 2. Содержание примесей в спектральном графите С-3 [17]

| Наименование примеси | Содержание примеси, % |
|----------------------|-----------------------|
| Бор (В) | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| Железо (Fe) | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Марганец (Mn) | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Медь (Cu) | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| Кальций (Ca) | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Кремний (Si) | $4 \cdot 10^{-4}$ |
| Алюминий (Al) | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Титан (Ti) | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Ванадий (V) | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Никель (Ni) | – |
| Серебро (Ag) | – |
| Магний (Mg) | $4 \cdot 10^{-5}$ |

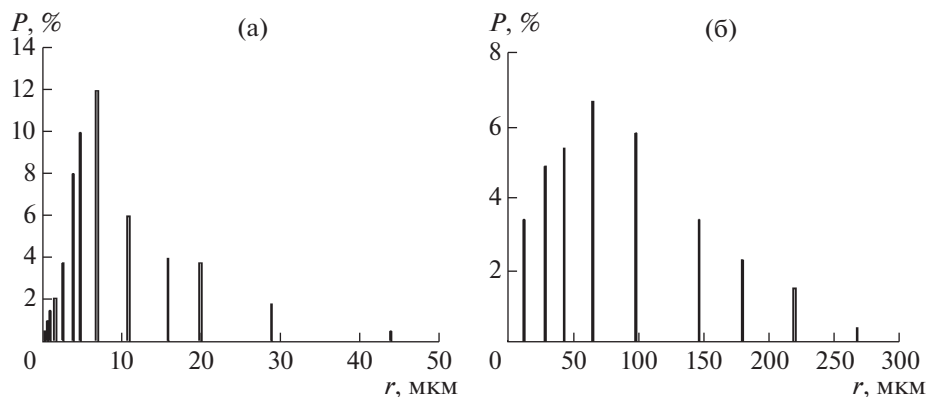
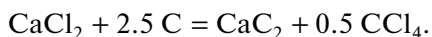


Рис. 2. Распределение частиц графита (а) и антрацита (б) по размерам.

получения карбида кальция можно реализовать при более низких температурах.

В отличие от системы графит–карбонат кальция, в случае замены графита на антрацит, максимум разложения карбоната кальция снижается с 813 до 780°C, эндотермический эффект образования карбида кальция проявляется более отчетливо в области 1350°C. Для антрацита в атмосфере аргона потеря массы заканчивается при 1200°C, но в смеси с карбонатом кальция потеря массы продолжается при более высоких температурах вследствие образования оксида углерода (II).

Для смеси графит–хлорид кальция (рис. 5, а) наблюдали два эндотермических эффекта при температурах 768, 1100°C, соответствующих плавлению хлорида кальция и образованию карбида кальция по формальной схеме:



Потеря массы, соответствующая началу реакции, наблюдается при температуре 900°C. В указанной области температур процесс перехода жидкого хлорида кальция в пар незначителен, так как температура кипения хлорида кальция равна 1600°C [16]. Максимум эндотермического эффек-

та, как указано выше, лежит в области 1100°C, что на 500°C ниже, чем температура кипения хлорида кальция. Вероятно, при указанных температурах происходит диссоциация четыреххлористого углерода (температура разложения четыреххлористого углерода – 500–600°C), но суммарная формальная схема процесса не меняется.

В отличие от системы графит–хлорид кальция в смеси антрацит–хлорид кальция, (рис. 5, б) наблюдали начало потери массы, соответствующей образованию карбида кальция, при 850°C. Кривая ТГ имела более пологий вид – на два эндотермических эффекта при температурах 1013, 1131°C накладывается широкий эндотермический эффект образования карбида кальция.

Существует общая закономерность изменения кривых ДСК, заключающаяся в их снижении при температурах свыше 900–1000°C. Указанная особенность обусловлена несколькими причинами. Во-первых, увеличением теплоемкости веществ с повышением температуры [2]. Во-вторых, происходит образование новой структуры, в которой углерод меняет вид орбитальной симметрии и образует напряженные химические связи между атомами углерода (рис. 1). Процесс образования напряженных структур углерода требует энергетических затрат, что проявляется на кривых ДСК.

В целом, можно отметить, что формальные схемы образования карбида кальция достаточно обоснованы, так как при взаимодействии продуктов пиролиза с водой наблюдали выделение ацетилена.

ВЫВОДЫ

1. Проведенное исследование важно для понимания процесса получения карбида кальция, а также расширения сырьевой базы технологии карбида кальция. В частности, показана возможность получения карбида кальция и четыреххлористого углерода при взаимодействии хлорида кальция с графитом, антрацитом при температуре 1100°C.

2. На антрацитах кривые ДСК и ТГ имеют сложный вид, что свидетельствует о последовательности превращений, соответствующих выхо-

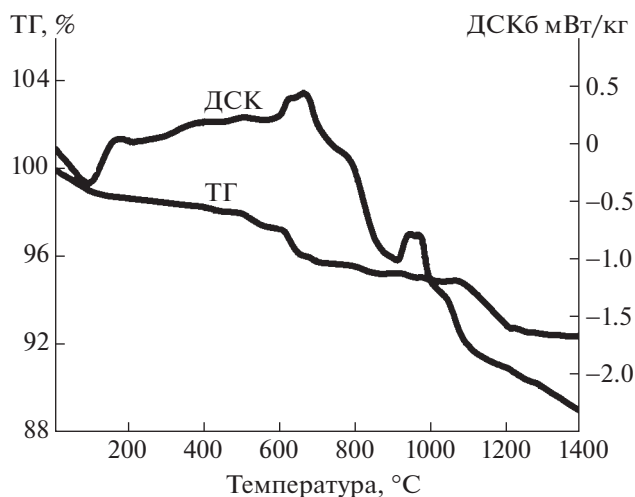


Рис. 3. Дифференциально-сканирующая калориметрия антрацита.

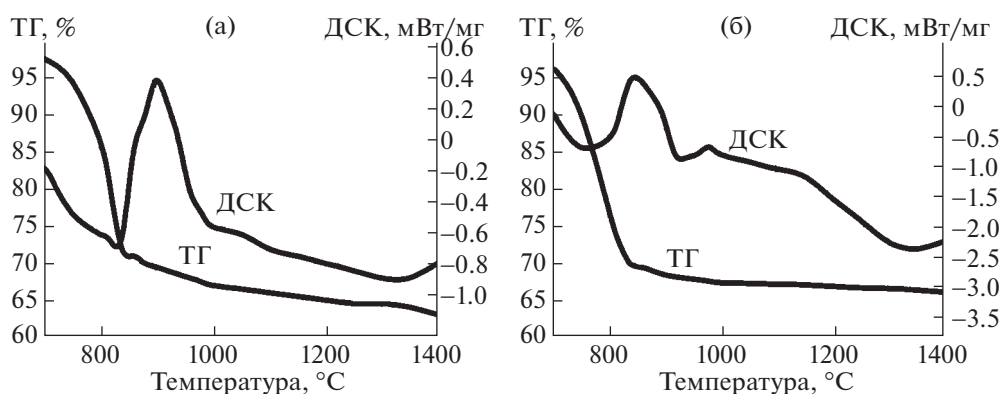


Рис. 4. Дифференциально-сканирующая калориметрия графитов (а) и антрацитов (б) с карбонатом кальция.

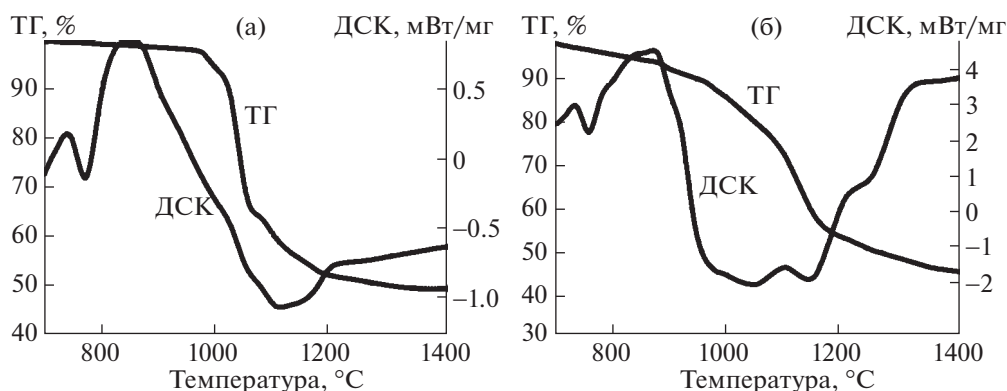


Рис. 5. Дифференциально-сканирующая калориметрия графитов (а) и антрацитов (б) с хлоридом кальция.

ду летучих веществ и химических реакций органических компонентов антрацита.

3. Установлено, что смещение равновесия в сторону образования карбида кальция для системы графит–оксид кальция можно наблюдать при температуре 900°C, что обусловлено образованием летучего вещества – оксида углерода (II).

4. Максимум разложения карбоната кальция при добавлении антрацита снижается с 813 до 780°C, эндотермический эффект образования карбида кальция проявляется в области 1350°C.

5. Образование карбида кальция подтверждено химическими реакциями продуктов взаимодействия графита, антрацита с солями кальция и водой – наблюдалось выделение ацетилена, и расчетами потери массы по термогравиметрической кривой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопанов А.Н., Фанина Е.А. // ХТГ. 2015. № 2. С. 41. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49. no. 2, P. 99. DOI: 10.3103/S036152191502007X] <https://doi.org/10.7868/S0023117715020073>
2. Лопанов А.Н. Молекулярное моделирование переходных форм углерода. Циклоэнергетика: монография. Белгород. Изд-во БГТУ. 2013. 183 с.
3. Woodward R.B., Hoffmann R. The Conservation of Orbital Symmetry / Verlag Chemie and Academic Press. Weinheim and New York. 1970. 177 p.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2 т. СП(б): изд. "Лань". 2003. Т. 1. С. 499.
5. Касаточкин В.И. // Переходные формы углерода. М.: Наука, 1969. С. 7.
6. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. С. 211–229.
7. Климов Б.К., Канавец П.И., Чибисова К.И. Термический анализ торфа и каменных углей // Тр. 1-го Всесоюз. Совещ. по термографии. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 57.
8. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
9. Подгорный В.И., Белашев Б.З., Осауленко Р.Н. // Журн. техн. физики. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 77.
10. Борунова А.Б., Стрелецкий А.Н., Мудрецова С.Н. // Коллоидный журн. 2011. Т. 73. № 5. С. 599.
11. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Дербенев А.В. // Журн. Неорганической химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1279.
12. Pitcher M.W., Joray S.J., Bianconi P.A. // Advanced Materials. V. 16. № 4. 2004. P. 706.
13. Bunsell A.R., Plant A. // J. Materials Science. 2006. V. 41. P. 823.
14. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 300 с.
15. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, Т. III. 1964. С. 424.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 128, 162.
17. Графит спектральный [Электронный ресурс] // ООО НПО Графит Гарант. URL: <http://grafit-garant.ru/grafit/us/> (дата обращения 25.01.2019).
18. Глуценко И.М. Термический анализ твердых топлив. М.: Металлургия, 1968. 192 с.