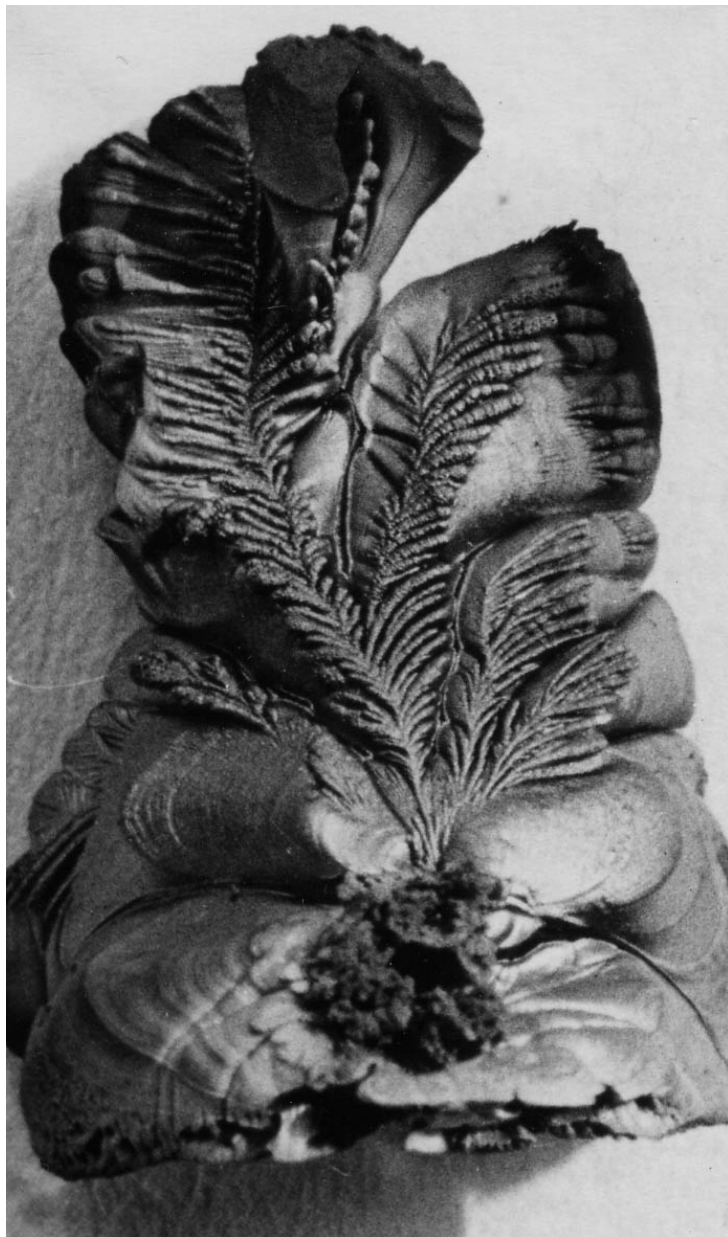


С.В. ДИГОНСКИЙ, В.В. ТЕН

НЕИЗВЕСТНЫЙ ВОДОРОД



НАУКА

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ
(РОСНЕДРА)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«УРАНГЕОЛОГОРАЗВЕДКА»

С.В. ДИГОНСКИЙ, В.В. ТЕН

НЕИЗВЕСТНЫЙ ВОДОРОД

**(РОЛЬ ВОДОРОДА В ПОЛИМОРФИЗМЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРОЦЕССАХ
ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ И СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ)**

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ НАУКА 2006

С.В. ДИГОНСКИЙ, В.В. ТЕН
«НЕИЗВЕСТНЫЙ ВОДОРОД»

АННОТАЦИЯ

Известные технологические процессы рассмотрены с позиции участия в них водорода, практически всегда остающегося не замеченным. Изучена роль водорода в образовании кристаллической структуры графита и сделан вывод, что все твердые углеродистые вещества содержат в своем составе водород. Поскольку явление выделения водорода при нагревании угля, кокса или графита хорошо известно, то во всех высокотемпературных процессах с их участием непременно участвует и водород.

Развитие подобных представлений позволило создать новую концепцию твердофазного восстановления металлов и спекания порошкообразных веществ, в которой водороду отводится роль транспортирующего агента в газофазных транспортных химических реакциях.

На основании экспериментов сделана попытка связать с ювенильным водородно-метановым флюидом образование твердых и жидких ископаемых углеродистых веществ.

Изучение возможности получения водорода путем газификации не горючих углеродистых веществ, например графита, является актуальным и вносит вклад в развитие водородной энергетики.

Для специалистов в области физической химии, металлургии и материаловедения.

УДК 661.96 : 622.701 : 549.211

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1 РОЛЬ ВОДОРОДА В ПОЛИМОРФИЗМЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ	8
Глава 2 РОЛЬ ВОДОРОДА В ТВЕРДОФАЗНЫХ УГЛЕРОДВОССТАНОВИ- ТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ	58
Глава 3 РОЛЬ ВОДОРОДА В СПЕКАНИИ ПОРОШКОВ, КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ И УПРОЧЕНИИ КЕРАМИКИ ПРИ ОБЖИГЕ	108
Глава 4 РОЛЬ ВОДОРОДА В ЕСТЕСТВЕННОМ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	156
Глава 5 НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	206
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	218
ЛИТЕРАТУРА	219

ПРЕДИСЛОВИЕ

Поскольку еще В.И. Вернадский указывал, что водород среди всех элементов занимает в химическом строении мироздания совершенно особое, не сравнимое с другими элементами господствующее положение, то не следует сомневаться, что любая обобщающая работа, посвященная водороду, имеет серьезное научное значение. Не является исключением и монография С.В. Дигонского и В.В. Тена «Неизвестный водород», в которой известные технологические и природные процессы рассматриваются с точки зрения участия в них водорода, который почти всегда и вполне привычно «не замечается» исследователями. Особую актуальность эта монография приобретает в двадцать первом веке – веке грядущей водородной энергетики.

Авторы, рассматривая роль водорода в полиморфизме твердых веществ, приходят к теоретическому выводу, что все без исключения твердые углеродистые вещества содержат в своем составе водород. Поскольку явление выделения водорода при нагревании углеродистых веществ (угля, кокса или графита) хорошо известно, то в конечном счете не столь важно, является водород структурным элементом углеродистого вещества или окклюдированным газом – важно, что водород, выделяющийся из углеродистых веществ при их нагревании, всегда участвует во всех высокотемпературных процессах.

Развитие таких представлений о высокотемпературных процессах с участием углерода позволило авторам создать новую – водородную – концепцию твердофазного восстановления металлов и спекания порошкообразных веществ. В этой концепции водороду отводится роль транспортирующего агента в газофазных транспортных химических реакциях.

Определенный интерес представляет и попытка авторов связать с ювенильным водородом процессы образования ископаемых углеродистых веществ. Концепция глубинного происхождения нефти и газа не нова, но можно полагать, что предлагаемая читателю ее водородная интерпретация даст дополнительный стимул развитию представлений о генезисе естественных углеводородов.

Рассматриваемый в монографии вопрос получения водорода (синтез-газа) путем газификации не горючих углеродистых веществ, например графита, также является весьма актуальным и, несмотря на некоторую недоработку в практическом отношении, вносит определенный вклад в развитие концепции

водородной энергетики и, следовательно, энергетической безопасности России.

Появление такой объемной научной работы в стопроцентной, казалось бы, производственной организации, каковой является ФГУПП «Урангеологоразведка», вызывает приятное удивление. Однако надо учитывать, что В.В. Тен и С.В. Дигонский имеют в активе почти 40 совместных научных работ, в том числе 23 патента Российской Федерации на изобретения, поэтому можно полагать, что монография по водородным технологиям является логическим продолжением их творческой деятельности.

Кроме того, следует отметить, что возглавляющий ФГУПП «Урангеологоразведка» В.В. Тен всегда отличался организаторским талантом и способностью создавать творческие коллективы для решения нестандартных научных и производственных задач. Под его руководством, в частности, впервые в России были внедрены в производство зимнее орошение в кучном выщелачивании благородных металлов, пирометаллургическая переработка бедных цинковых цементатов и гравитационных концентратов, и многие другие новаторские идеи. Будем надеяться, что и водородные технологии, разрабатываемые ведущими сотрудниками уранового предприятия, также найдут применение в отечественной промышленности.

Директор Всероссийского института минерального сырья
Доктор геолого-минералогических наук
Академик РАН, АГН

Г.А. Машковцев

ВВЕДЕНИЕ

Водород является самым простым химическим элементом, про который наука, кажется, знает уже все. Однако водород является вездесущим и всепроникающим газом, который всегда принимает активное участие даже в тех химических процессах, где его обычно не замечают. В то же время признание ведущей роли водорода позволяет с новой точки зрения оценить известные технологические процессы и природные явления. Приведем два примера.

1. Сверхтвердый материал на основе кубического нитрида бора был впервые получен в США сотрудниками компании «Дженерал Электрик» под руководством Р. Венторфа. Этот материал – «боразон» и способ его получения были запатентованы во всех ведущих странах, что не оставляло возможности выхода на зарубежные рынки для советской промышленности сверхтвердых материалов. Однако группе ученых из ленинградского абразивного института под руководством В.В. Дигонского и В.А. Пономаренко удалось доказать, что технологический процесс получения кубического нитрида бора при высоких давлениях и температурах невозможен без участия в этом процессе водорода и требует введения в шихту водородсодержащих веществ, на что американские исследователи не обратили внимания – водород везде, но он не всегда заметен. Исследования ленинградских ученых позволили им запатентовать собственный сверхтвердый материал на основе кубического нитрида бора – «эльбор» и способ его получения в 24 странах, в том числе и в США (US Patent No 4186022). Таким образом, внимательное изучение роли водорода в известном технологическом процессе позволило получить отечественной промышленности огромную политическую и коммерческую выгоду.

2. Разрушение озонового слоя земной атмосферы учеными всего мира однозначно признавалось результатом воздействия на атмосферный озон фреонов – промышленных хладоносителей. В 1987 году был заключен так называемый Монреальский протокол, согласно которому подписавшие его страны (в том числе СССР) должны перейти на производство и потребление новых типов хладоносителей взамен фреонов. С 1 января 1996 года в отношении России как правопреемницы СССР вступили в силу санкции Монреальского протокола, что грозит отечественному производству серьезными убытками, причем речь идет не только о холодильной промышленности, но и об электронике, ракетной технике и т.д.

Однако профессору геологического факультета МГУ В.Л. Сывороткину в результате длительных исследований удалось показать, что разрушение озонового слоя не является следствием техногенных процессов, а происходит под воздействием ювенильного водорода, выделяющегося в тектонически ак

тивных зонах земной коры и взаимодействующего с атмосферным озоном. В том случае, если исследования В.Л. Сывороткина получат международное признание, санкций удастся избежать не только России, но и другим странам – участницам протокола.

Эти примеры наглядно показывают, что влияние водорода на различные процессы вообще следует искать везде и всегда. Например, хорошо известен такой факт: все без исключения твердые углеродистые вещества (уголь, кокс, графит и т.п.) при нагревании выделяют значительные количества водорода. Однако в настоящей монографии излагается новый взгляд на этот процесс – в нашем понимании такое выделение водорода означает, что при рассмотрении любых высокотемпературных процессов с участием твердого углерода следует признавать активное участие в них и водорода.

Сорок лет назад на русском языке была издана ставшая уже классической монография Гаральда Шефера «Химические транспортные реакции. Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение», в которой была наглядно показана возможность газофазного транспорта вещества с участием водорода в качестве транспортирующего агента. Продолжая исследования в данном направлении, мы установили ведущую роль водорода в самых разнообразных технологических процессах – от синтеза минералов и коксования углей до твердофазного спекания порошкообразных веществ и восстановления оксидов металлов. Учитывая доказанное свойство углеродистых материалов выделять водород при высокой температуре, эксперименты проводились с применением кокса и графита в куполообразных нагревательных устройствах, удерживающих водород.

Настоящая монография включает пять глав. В первой главе приводятся теоретические и экспериментальные данные о наличии водорода в твердых углеродистых материалах и показывается роль водорода в полиморфизме твердых веществ. Эти данные частично были ранее уже опубликованы (В.В. Дигонский, С.В. Дигонский «Закономерности образования алмаза». – С-Пб, Недра, 1992). Вторая глава посвящена изучению роли водорода в высокотемпературных металлургических процессах с использованием твердого углеродистого вещества в качестве восстановителя. В третьей главе изложены результаты экспериментов по спеканию порошкообразных веществ в атмосфере водорода и рассмотрена возможность их практического использования. В четвертой главе сделана попытка обосновать генезис природных углеродистых веществ за счет естественного высокотемпературного преобразования ювенильного водородно-метанового флюида. И, наконец, в пятой главе рассматривается возможность увеличения коэффициента использования тепловой способности углеродистых веществ, в том числе и не горючих, путем их газификации с получением водорода (синтез-газа).

Авторы не считают свою работу завершенной, но полагают, что обобщение исследований, связанных с водородом, является своевременным на любой стадии.

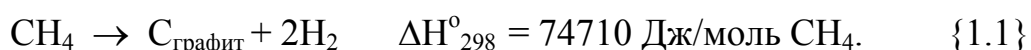
ГЛАВА 1

РОЛЬ ВОДОРОДА В ПОЛИМОРФИЗМЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

I. Любые рассуждения о полиморфизме твердых веществ следует начинать, конечно же, с углерода, поскольку графит и алмаз не только представляют собой удивительные вещества, но и являются наиболее ярко выраженными антиподами. В наших построениях мы исходили из предположения, что различие между кристаллическими структурами алмаза и графита легче всего связать с различными условиями образования этих модификаций из одного и того же вещества. Комплекс представлений, полученных нами в результате исследования процессов синтеза графита и алмаза из метана, а также превращения графита в алмаз, дал возможность обосновать решающую роль водорода в формировании кристаллической структуры графита.

Для производства искусственного графита в качестве исходных веществ обычно используют или материалы, представляющие собой непосредственно различные углеводороды (смола, пек и т.п.), или материалы, полученные из различных углеводородов путем их термической переработки (нефтяной кокс и т.п.). Графит и все разновидности так называемого черного углерода (сажа и др.) получают в результате термической переработки различных углеводородов. Очевидно, для того чтобы представить себе возможный механизм образования графита, нужно исходить из закономерностей термического превращения углеводородов, а чтобы картина этих превращений была более полной, следует взять в качестве исходного вещества углеводород с наибольшим содержанием водорода, то есть метан CH_4 .

Таким образом, задача состоит в том, чтобы проанализировать возможный путь постадийного превращения метана под воздействием тепла в графит в системе, обычно изображаемой в виде общего уравнения:



Эта задача находится в соответствии с правилом Гей-Люссака и Оствальда, по которому при любом химическом процессе первоначально возникает не наиболее устойчивое конечное состояние системы, а наименее устойчивое состояние, наиболее близкое по значению энергии к исходному состоянию системы, то есть, если между исходным и конечным состояниями системы существует ряд промежуточных относительно устойчивых состояний, они будут последовательно сменять друг друга в порядке ступенчатого изменения энергии. Это «правило ступенчатых переходов» или «закон последовательных реакций» соответствует и принципам термодинамики, поскольку при этом имеет место монотонное изменение энергии от начального до конечного состояния, принимающей последовательно все возможные промежуточные значения.

В результате сообщения тепла какой-либо термодинамической системе

в ней происходят фазовые и химические превращения, которые в общем характеризуются переходом системы в энергетически более высокое состояние. Образование конечных продуктов по вышеприведенной реакции характеризуется затратой энергии 74710 Дж/моль CH_4 . Нам предстоит определить энергетически возможные промежуточные состояния системы на пути превращения метана в графит. В этом анализе мы будем руководствоваться следующими исходными положениями:

1) происходящая под воздействием тепла дегидрогенизация углеводородов должна быть представлена по возможности более постепенной;

2) первоначально должны образовываться те промежуточные продукты реакции, образование которых происходит с меньшей затратой энергии.

В соответствии с изложенным наиболее простым путем термического разложения метана является ряд его последовательной дегидрогенизации, представленный схемой:



Энергия, затрачиваемая на образование промежуточных продуктов на этом пути превращения метана, в расчете на 1 моль CH_4 приведена в таблице 1. (Исходные данные для расчета тепловых эффектов реакций ΔH°_{298} в этой и последующих таблицах взяты из работы [1]).

Таблица 1

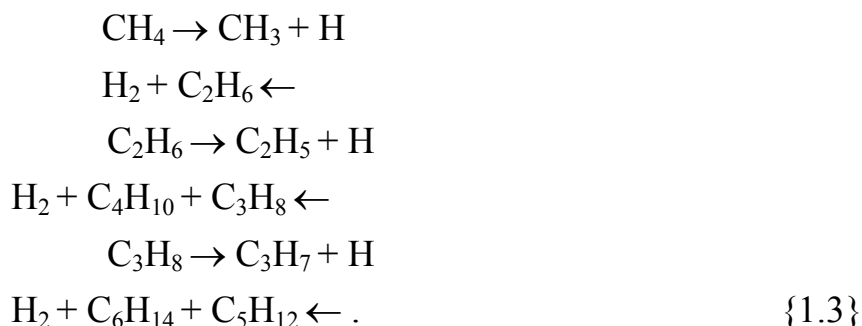
№ п/п	Реакция	ΔH°_{298} Дж/моль CH_4
1	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	431211
2	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + 2\text{H}$	786679
3	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + 3\text{H}$	1 323690
4	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{(\text{газ})} + 4\text{H}$	1 662683

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, затраты энергии на образование углеводородных радикалов, атомарных водорода и углерода ($\text{C}_{\text{газ}}$ – одноатомный газообразный углерод) исключительно велики. Оценка полученных величин приводит к мысли, что в рассматриваемых процессах термического разложения метана должны иметь место параллельно протекающие экзотермические реакции, компенсирующие часть затрат энергии на образование промежуточных продуктов и исключаяющие необходимость преодоления чрезвычайно высокого потенциального барьера дегидрогенизации метана до атомарного углерода. Эти реакции не могут представлять собой ничего иного, кроме ассоциации или атомов водорода, или углеводородных радикалов.

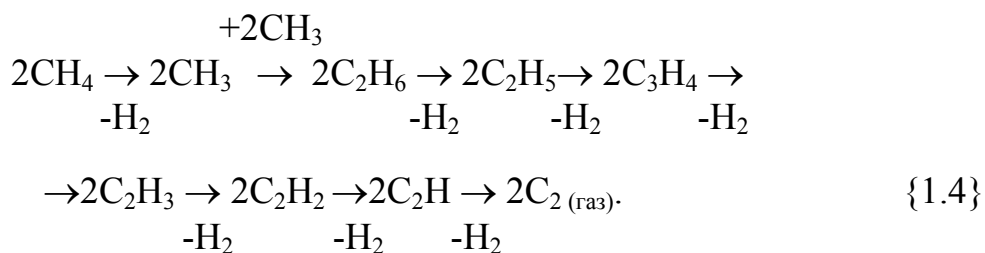
По причине динамичности химических равновесий или в результате простого столкновения атомов водорода и углеводородных радикалов возможно

их беспредельное последовательное укрупнение, сопровождающееся все более глубокой дегидрогенизацией исходного углеводорода.

Схематично это может выглядеть так:



Таким образом, более вероятной в этих условиях является ассоциация углеводородных радикалов, протекающая параллельно с их дегидрогенизацией и ведущая к образованию графита с меньшими затратами энергии, например по схеме {1.4}. (Допуская, что в рассматриваемом процессе атомарный водород на всех этапах превращения метана полностью ассоциирован в молекулярный, в этой и последующих схемах мы исключаем его из расчетов.)



Затраты энергии на образование промежуточных продуктов реакций по схеме {1.4} представлены в таблице 2.

Таблица 2

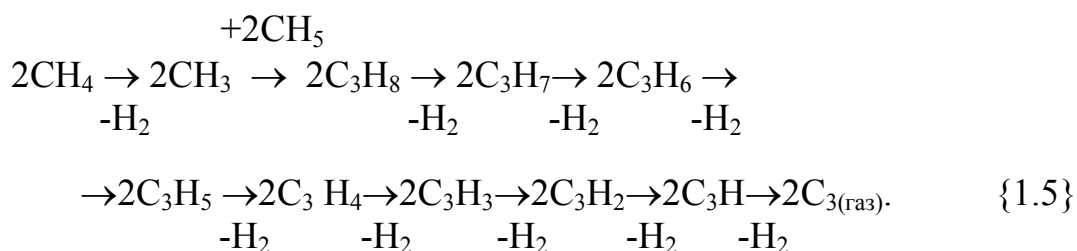
№ п/п	Реакция	ΔH°_{298} Дж/моль CH_4
1	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2$	32347
2	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2$	125160
3	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2$	100956
4	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_3 + 5\text{H}_2$	—
5	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2 + 6\text{H}_2$	188176
6	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H} + 7\text{H}_2$	319193

7	$4\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_{2(\text{газ})} + 8\text{H}_2$	489261
---	--	--------

Затраты энергии на образование из метана двухатомного газообразного углерода существенно меньше в сравнении с таковыми при образовании одноатомного углерода. Тем не менее возможность получения двухатомного газообразного углерода в условиях пиролиза метана следует считать также маловероятной. Обоснованием этого может служить тот факт, что энергия активации реакции пиролиза метана, по данным многочисленных исследовательских работ, не превышает 431211 Дж/моль. (В литературе приводятся самые разнообразные данные по энергии активации данного процесса в пределах от значения теплового эффекта реакции 74877 Дж/моль до значения энергии отрыва первого атома водорода от молекулы метана, равной 431211 Дж/моль).

Как известно, энергия активации эндотермической реакции не может быть меньше теплового эффекта самой реакции или наиболее энергоемкой ее стадии.

Из приведенных данных также следует, что двухатомные по углероду углеводородные радикалы образуются с меньшей затратой энергии, чем одноатомные. В связи с этим интересно оценить затраты энергии на образование более крупных углеводородных радикалов, например:



Затраты энергии на образование промежуточных продуктов реакции по схеме {1.5} представлены в таблице 3.

Таблица 3

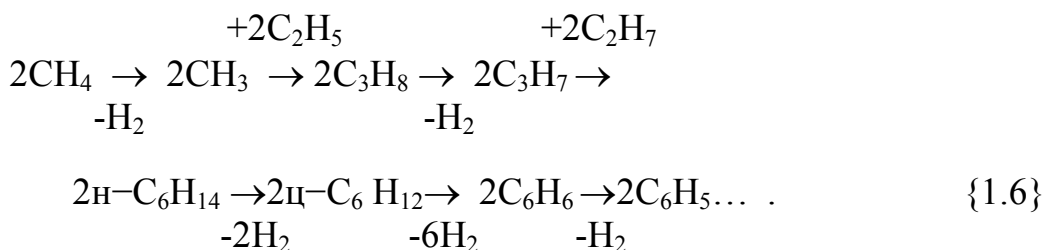
№ п/п	Реакция	ΔH^0_{298} Дж/моль CH_4
1	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{H}_2$	40072
2	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_7 + 5\text{H}_2$	99947
3	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6 + 6\text{H}_2$	81521
4	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_5 + 7\text{H}_2$	—
5	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_4 + 8\text{H}_2$	136561
6	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_3 + 9\text{H}_2$	—
7	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_2 + 10\text{H}_2$	—

8	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H} + 11\text{H}_2$	—
9	$6\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_{3(\text{газ})} + 12\text{H}_2$	339374

Затраты энергии на образование из метана трехатомного газообразного углерода с точки зрения ограничений, приведенных выше для возможности образования одно- и двухатомного газообразного углерода, приемлемы, т. е. процесс пиролиза метана до графита может протекать по схеме {1.5}. Но, принимая во внимание тот факт, что затраты энергии на образование углеводородных радикалов существенно меньше и непрерывно понижаются с укрупнением последних, следует считать более предпочтительной возможность ассоциации углеводородных радикалов до все более крупных задолго до их полной дегидрогенизации.

Укрупнение углеводородных радикалов может протекать по самым разнообразным схемам, и все они подтверждают тенденцию уменьшения затрат энергии на образование углеводородных радикалов с их укрупнением по углероду.

Рассмотрим еще одну возможную схему {1.6} укрупнения углеводородных радикалов на пути превращения метана в графит, интересную тем, что по ней на определенном этапе дегидрогенизации углеводородов возможно их замыкание в шестиатомный цикл по углероду:



Затраты энергии на образование промежуточных продуктов реакции по схеме {1.6} представлены в таблице 4.

Таблица 4

№ п/п	Реакция	$\Delta\text{H}^{\circ}_{298}$ Дж/моль CH_4
1	$12\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{н-C}_6\text{H}_{14} + 10\text{H}_2$	46825
2	$12\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{ц-C}_6\text{H}_{12} + 12\text{H}_2$	54173
3	$12\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 18\text{H}_2$	88538
4	$12\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 + 19\text{H}_2$	—

На примере образования из метана циклогексана и бензола видно, что за

мыкание низкомолекулярных углеводородов в шестиатомный цикл по углероду также связано со снижением затрат энергии на образование укрупненных углеводородов. Укрупнение углеводородов до шестиатомных по углероду может происходить и по другим схемам, например за счет ассоциации радикалов CH_2 , C_2H_4 , C_3H_6 и др. Мы ограничимся пока рассмотренными схемами термической дегидрогенизации и полимеризации (поликонденсации) низкомолекулярных углеводородов и сделаем выводы из первой части наших рассуждений.

1. Затраты энергии на образование углеводородных радикалов, рассматриваемых в качестве промежуточных соединений на пути превращения метана в графит, существенно меньше по сравнению с затратами энергии на образование соответствующих полностью обезводороженных углеродных атомов и их групп.

2. Ассоциация низкомолекулярных углеводородных радикалов приводит к снижению затрат энергии на образование из метана укрупненных углеводородных радикалов.

3. Затраты энергии на образование из метана простейших циклических углеводородов (циклогексан, бензол) соизмеримы с затратами энергии на образование наименее энергоемких углеводородных радикалов.

Следовательно, глубокая дегидрогенизация под воздействием тепла углеводородов на пути их превращения в графит может происходить за счет последовательной ассоциации углеводородных радикалов и замыкания их в шестиатомный цикл по углероду без того, чтобы преодолеть чрезвычайно высокие потенциальные барьеры, связанные с образованием частично или полностью обезводороженных углеродных атомов. Так, дегидрогенизация CH_4 от соотношения C:H, равного 1:4, до соотношения C:H, равного 1:1, будет протекать предпочтительнее до C_6H_6 ($\Delta H^\circ_{298} = + 88538$ Дж/моль CH_4), нежели до CH ($\Delta H^\circ_{298} = + 669343$ Дж/моль CH_4).

Если процесс термической дегидрогенизации и полимеризации низкомолекулярных углеводородов до стадии образования бензола может быть достаточно полно обоснован расчетными данными, то процесс дальнейшей термической поликонденсации бензола может быть подтвержден опытным путем.

Экспериментальные данные [2–4] свидетельствуют о том, что уже при температуре около 700°C бензол укрупняется до бифенила, при дальнейшем повышении температуры он вначале превращается в дифенил- и трифенилбензол, а затем начинают появляться продукты более глубокой поликонденсации - смолистые вещества и графит в виде кокса. Более высокие температуры способствуют тому, что поликонденсация бензола лавинообразно (по характеру изменения затрат энергии на образование углеводородных радикалов с их укрупнением) в доли секунды завершается образованием графита и этим исключает возможность наблюдения за отдельными стадиями этого процесса.

Тем не менее есть основания полагать, что и при более высоких тем-

пературах процесс поликонденсации бензола протекает аналогичным образом, например по схеме, представленной на рис. 1.

Поликонденсация бензола сопровождается отщеплением водорода и ассоциацией образующих фенильных радикалов по схеме бензол – дифенил – дифенилбензол вплоть до гексафенил-бензола, который, в свою очередь продолжая отщеплять водород, превращается в полициклический углеводород, представляющий собой сетку «бензольного паркета» будущего кристалла графита.

Формирование сетки «бензольного паркета» завершается при помощи низкомолекулярных ациклических углеводородов (на схеме при помощи ацетилен). Именно в таком виде, когда внешний контур сетки «бензольного паркета» представляет собой равносторонний шестиугольник, она и является энергетически выгодным структурным элементом монокристалла графита. Образовавшиеся по приведенной схеме полициклические углеводороды аналогичным путем разрастаются и все дальше к периферии оттесняют имеющийся в них водород, относительное содержание которого в системе становится все меньшим и меньшим.

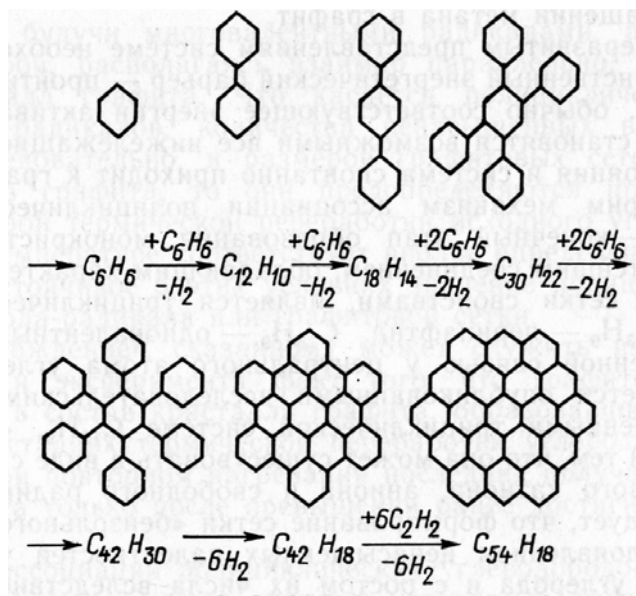


Рис.1 Примерная схема термической поликонденсации бензола.

В таблице 5 по имеющимся в литературе исходным данным приведены затраты энергии на образование из метана некоторых полициклических углеводородов (дифенила $C_{12}H_{10}$ и трифенилбензола $C_{24}H_{18}$), образующихся по схеме (рис. 1):

Таблица 5

№ п/п	Реакция	ΔH_{298}° Дж/моль CH_4
1	$12CH_4 \rightarrow C_{12}H_{10} + 19H_2$	89120
2	$18CH_4 \rightarrow C_{18}H_{14} + 29H_2$	—
3	$24CH_4 \rightarrow C_{24}H_{18} + 39H_2$	83853
4	$30CH_4 \rightarrow C_{30}H_{22} + 49H_2$	—

По реакции (3) рассчитаны затраты энергии на образование из метана 1, 3, 5 -трифенилбензола в твердом виде, в то время как затраты энергии на образование конечных продуктов по всем реакциям, приведенным выше, рассчитаны для веществ в газообразном состоянии.

Из приведенных в таблице 5 данных следует, что затраты энергии на образование из метана полициклических углеводородов составляют величину того же порядка, что и затраты энергии на образование наименее энергоемких низкомолекулярных углеводородных радикалов и бензола. Следовательно, образование полициклических углеводородов в цепи последовательных превращений метана в графит является энергетически столь же закономерным, как и образование вышерассмотренных низкомолекулярных углеводородных радикалов.

Суммируя изложенное, для наглядности на рис. 2 мы приводим графически изображенную в масштабе энергетическую диаграмму возможных путей изменения энергии системы при термическом превращении метана в графит.

Исходя из развитых выше представлений, системе необходимо преодо

леть единственный энергетический барьер – пройти состояние CH_3 -уровня, то есть, уровня, обычно соответствующего энергии активации реакции. Затем становятся возможными все нижележащие энергетические состояния и система спонтанно приходит к графиту.

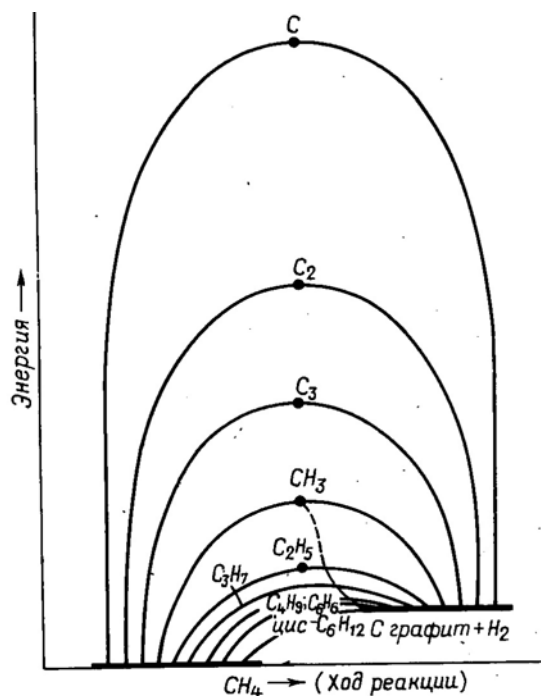


Рис.2 Энергетическая диаграмма возможных путей термического превращения метана в графит.

Рассмотрим механизм ассоциации полициклических углеводородов - конечный этап образования монокристалла графита. Простейшим соединением, обладающим характерными для графитовой сетки свойствами, является трициклический углеводород C_{13}H_9 – перинафтил. C_{13}H_9 – одновалентный радикал с ненасыщенной связью у центрального атома углерода. Это подтверждается опубликованными исследовательскими работами, посвященными трициклической системе C_{13}H_9 , «особо замечательной тем, что она может существовать в виде сравнительно устойчивого катиона, аниона и свободного радикала» [5]. Отсюда следует, что формирование сетки «бензольного паркета» связано с появлением ненасыщенных валентностей у внутренних атомов углерода и с ростом их числа вследствие укрупнения полициклических углеводородов. Полициклические углеводороды, будучи многовалентными радикалами, ассоциируют между собой, располагаясь взаимно параллельно, и образуют монокристалл графита. Что касается полициклических углеводородов-радикалов, количества ненасыщенных валентностей в них, следовательно, и размеров графитовых сеток будущих кристаллов графита, то они предопределяются прежде всего температурой термической переработки исходного углеводорода. Каждой температуре соответствует вполне определенное, энергетически устойчивое в этих условиях значение полициклического углеводорода-радикала или графитовой сетки.

Подтверждением сказанному может служить известный из практики и эксперимента факт того, что графитовые сетки, входящие в состав кристалла графита, образовавшиеся на предыдущих стадиях термической переработки углеродистых материалов, при повторном нагревании последних получают возможность роста только после превышения ранее достигнутых температур.

Факт ассоциации полициклических углеводородов и наличие химической связи между атомами углерода в смежных графитовых сетках могут быть подтверждены на примере многоядерных ароматических соединений, детально исследованных А. И. Китайгородским [6].

Так, если расстояние между молекулами бензола (в твердом состоянии) составляет 3.70 \AA , то такие соединения, как пирен $C_{16}H_{10}$ и коронен $C_{24}H_{12}$ (имеющие соответственно два и шесть внутренних ненасыщенных четвертыми связями атома углерода), характеризуются межплоскостным расстоянием между ассоциированными молекулами, равным соответственно 3.53 и 3.40 \AA . Столь значительное уменьшение межмолекулярных расстояний с укрупнением полициклических углеводородов может быть объяснено лишь возникновением химической связи между ними и усилением последней с ростом числа связей.

К тому же известно, что молекулы пирена и коронена обособленно в нормальных условиях не существуют, а ассоциируют парами со сдвигом, аналогичным таковому для графитовых сеток монокристалла графита. Уменьшение межплоскостных расстояний при укрупнении кристаллов графита, обусловленное увеличением размеров графитовых сеток и ростом числа валентных связей между ними, имеет место и при графитации различных углеродистых материалов. Межплоскостное расстояние в кристалле графита, равное 3.35 \AA , свидетельствует о более прочной химической связи между графитовыми сетками по сравнению с таковой у рассмотренных полициклических углеводородов. Экспериментальным подтверждением наличия химической связи между атомами углерода в смежных графитовых сетках может служить и работа [7], в которой найдено распределение электронной плотности в графите по нормали к плоскости 001. По данным работы [7] электронные облака смежных графитовых плоскостей взаимно перекрываются и, следовательно, образуют химическую связь между атомами углерода в этих плоскостях.

II. Обычно изображаемая кристаллографическая модель структуры графита не дает представления о наличии водорода на периферии графитовых сеток и химических связей между атомами углерода в смежных графитовых сетках. Этот ее недостаток, по нашему мнению, следует исправить. На рис. 3 в двух проекциях изображена кристаллографическая модель структуры графита, какой она должна быть с точки зрения наличия валентных химических связей между атомами углерода в смежных графитовых сетках.

В кристаллографической модели структуры графита необходимо допустить расположение межплоскостных химических связей в слоях, повторяющихся через один, под углом 113° . Обратим внимание на его близость к тетраэдрическим углам 109.5° , свойственным нормальному расположению связей у

атома углерода. При этом условии валентность всех атомов углерода станет равной четырем. Длина межплоскостной валентной связи, расположенной под углом 113° , составит 3.63 \AA , а валентные углы в этом слое будут равными $120, 120, 120, 113, 82, 82^\circ$. Несмотря на значительность длины (3.35 и 3.63 \AA), эта химическая связь является реальной для полициклических углеводородов и графита и, будучи образованной парой равноценных в энергетическом отношении электронов, не может быть иной, кроме как значительно ослабленной связью типа ковалентной. Неравнозначность межплоскостных связей благодаря их суперпозиции (аналогичной связям в бензоле) на параметрах структуры монокристалла графита не сказывается, но она может проявиться, например, в избирательном (через определенное число слоев) внедрении различных веществ в структуру графита.

На кристаллографической модели структуры графита, представленной на рис. 3, нанесен гексагональный контур монокристалла графита, образующийся в пределе с его ростом.

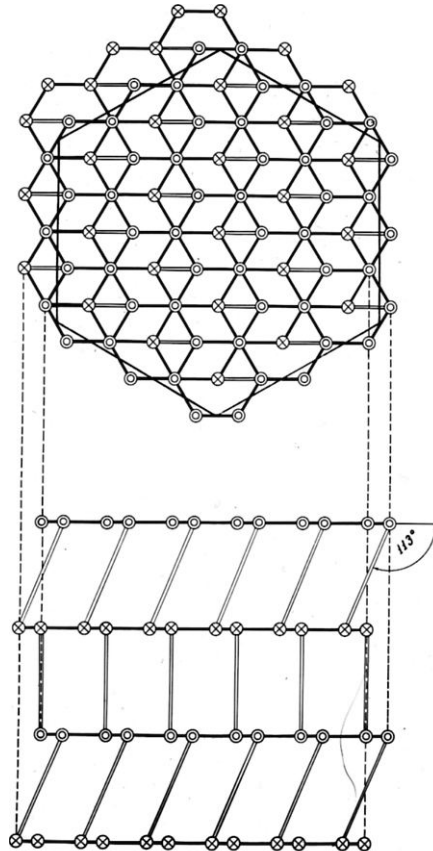


Рис.3 Кристаллографическая модель структуры графита.

На подобный контур, образуемый полициклическими углеводородами при их разрастании, мы уже обращали внимание как на энергетически более выгодный. Анализ под микроскопом порошкообразных естественных графитов подтверждает гексагональную форму их кристаллов. На рис. 4 приведен микрфотоснимок монокристалла одного из образцов естественного (тайгинского) графита.

Несмотря на частичную разрушенность представленного монокристалла графита, его гексагональная форма является совершенно очевидной. Интересно отметить, что на подобную форму кристаллов графита в свое время указывал еще Д. И. Менделеев, говоря что «графит из чугуна и природный иногда являются в кристаллическом виде, в форме шестисторонних табличек...» [8].

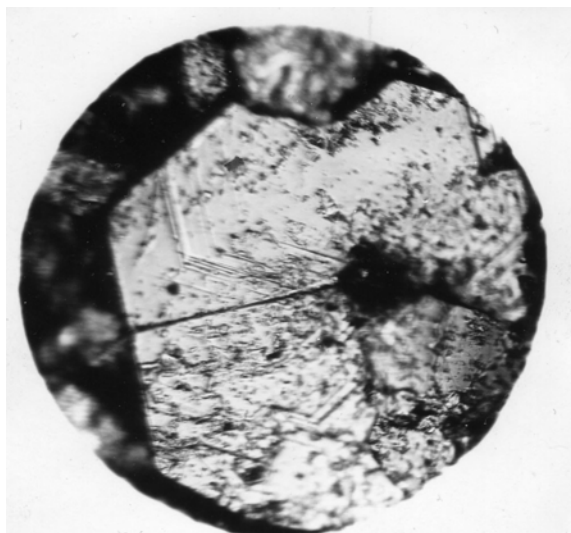


Рис. 4 Микрофотография монокристалла естественного графита $\times 300$.

На основании изложенных взглядов на структуру кристаллов графита оказалось возможным вывести некоторые закономерности укрупнения полициклических углеводородов, позволяющие определить параметры этих углеводородов по данным о их химическом составе, и распространить эти закономерности на ассоциации полициклических углеводородов, то есть на кристаллы графита.

В представленной на рис. 5 таблице углеводороды расположены в последовательности убывания содержания водорода в них. Принцип построения каждого последующего полициклического углеводорода из предыдущего очевиден из рис. 5. Проследим за изменением некоторых параметров полициклических углеводородов при их последовательном укрупнении. Под обозначением "К" в таблице фигурирует число бензольных колец, составляющих рассматриваемый полициклический углеводород. Значение "К" при помощи весьма несложной формулы может быть связано с атомарным соотношением углерода и водорода С/Н в полициклическом углеводороде и, следовательно, с процентным содержанием водорода в нем:

$$K = 1 + 3n \times (n-1) \cong 3n^2, \text{ где } n = C/H. \quad \{1.7\}$$




№ п/п	Углеводород	Структура	Формула	Атомарное соотношение С:Н	Содержание водорода, вес %	К
1	Метан	-	CH ₄	1:4	25,1	
2	Этан	-	C ₂ H ₆	1:3	20,1	
3	Этилен	-	C ₂ H ₄	1:2	14,5	
4	Бензол		C ₆ H ₆	1:1	7,7	1
5	Коронен		C ₂₄ H ₁₂	2:1	4,0	7
6	-		C ₅₄ H ₁₈	3:1	2,7	19
7	-	-	C ₉₆ H ₂₄	4:1	2,1	37
8	-	-	C ₁₅₀ H ₃₀	5:1	1,7	61
9	-	-	C ₂₁₆ H ₃₆	6:1	1,4	91
10	-	-	C ₂₉₄ H ₄₂	7:1	1,2	127
11	-	-	C ₃₈₄ H ₄₈	8:1	1,05	169
12	-	-	C ₄₈₆ H ₅₄	9:1	0,93	217
13	-	-	C ₆₀₀ H ₆₀	10:1	0,80	271

Рис. 5 Изменение некоторых параметров полициклических углеводородов при их последовательном укрупнении.

При суммировании любого числа равных по значению полициклических углеводородов в «пакеты» кристаллов графита соотношение С/Н останется неизменным. Допуская, что контур сеток «бензольного паркета», образующих кристаллы графита, является окружностью (в действительности это шестиугольник), и принимая во внимание, что размеры кристаллов графита в конкретном углеродистом материале практически не отличаются друг от друга, можно с достаточно высокой степенью точности вычислить диаметр d кристаллов графита в том или ином углеродистом материале:

$$d = \sqrt{\frac{4KS}{\Pi}} = 2,58\sqrt{K} = 4,46n = 4,46C/H, \quad \{1.8\}$$

где S – площадь единичного «бензольного» кольца графитовой сетки, равная 5.22 квадратного ангстрема (\AA^2). Воспользуемся литературными данными [9] о химическом составе сажи ацетиленового пламени, по которым сажа содержит около 1 мас.% водорода, и вычислим диаметр кристаллов графита в ней.

Атомарное соотношение углерода и водорода $n = C/H$, соответствующее такому содержанию водорода, как следует из таблицы, приведенной на рис. 5,

равно 8. Число «бензольных» колец в одной из графитовых сеток, слагающих кристаллы, при этом составит

$$K = 1 + 3 \times 8(8 - 1) = 169. \quad \{1.9\}$$

Диаметр кристаллов графита у сажи отсюда будет равным:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 169 \cdot 5,22}{3,14}} = 33,5 \text{ \AA}. \quad \{1.10\}$$

Полученный результат хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа: 21 Å [9], 34 Å [10] и 47.5 Å [9].

На основании имеющихся данных [11], по которым содержание водорода в искусственном графите составляет 0,06 мас.%, аналогичным путем можно рассчитать диаметр кристаллов и в искусственном графите:

$$n = C/H = 139; d = 4,46 n = 620 \text{ \AA}. \quad \{1.11\}$$

По наиболее достоверным данным [12] рентгеноструктурного анализа диаметр кристаллов в искусственном графите равен 600 Å (данные рентгеноскопического, а также и микроскопического анализов могут быть завышенными при наличии в углеродистом материале преимущественной ориентации кристаллов графита).

Тот факт, что весь содержащийся в графите водород сосредоточен только на периферии графитовых сеток, не оставляет возможности наличия в нем ациклических углеводородов. Это позволяет полагать, что связь между кристаллами графита в реальном поликристаллическом материале осуществляется не за счет гипотетических парафиновых или олефиновых углеводородных цепей, а путем наложения кристаллов графита друг на друга примерно в шахматном порядке. Связь между кристаллами графита при этом осуществляется за счет ненасыщенных валентностей атомов углерода, находящихся в крайних верхней и нижней графитовых сетках.

III. С рядом веществ (щелочные металлы, галогены, галоиды и сульфиды металлов и др.) графит при умеренных температурах образует так называемые соединения внедрения или кристаллические соединения. Характерной особенностью этих соединений является то, что, несмотря на весьма значительное увеличение межплоскостных расстояний в графите при их образовании, планарное расположение атомов углерода в графитовых слоях не нарушается и графитовые сетки сохраняют индивидуальность, свойственную полициклическим углеводородам. Например, при взаимодействии графита со щелочными металлами межплоскостное расстояние в кристаллах графита увеличивается почти вдвое – с 3.35 до 6.6 Å, а при внедрении в графит хлорида железа FeCl₃ это увеличение является еще большим и достигает 9.4 Å [13].

Этот тип кристаллических соединений графита характеризуется высокой электропроводностью. При интенсивном нагревании таких кристаллических соединений графита внедренные вещества удаляются и графитовые сетки как самостоятельные элементы вновь формируются в структуру графита.

Известен и другой тип слоистых соединений графита, который возникает в результате его окисления такими сильными окислителями, как фтор и некоторые кислородсодержащие соединения. При этом, очевидно, происходит насыщение периферийных π -связей графитовых сеток атомами фтора или функциональными группами ОН и СООН, в результате чего графитовые сетки изгибаются и графит перестает быть электропроводным. Вот что об этом сказано, например, в работе [14]:

«Имеются два типа таких соединений: у одного из них уже нет электропроводности и черного цвета графита, у второго электропроводность увеличивается и соединение часто сильно окрашено. Соединения первого типа получают под воздействием фтора на графит при определенных условиях. Стехиометрическое соотношение компонентов в соединении первого типа показывает, что это не обычный CF_4 , а скорее фторид углерода CF . Атомы фтора образуют прослойку между углеродными слоями, поэтому каждый атом углерода в новой структуре связан с тремя другими атомами углерода в пределах одного и того же слоя, как и перед реакцией со фтором, и с одним атомом фтора промежуточного слоя. Чтобы это могло произойти, в образовании связи должны участвовать гибридные не Sp^2 -, а Sp^3 -орбитали, что приводит к изменению валентного угла, в результате слои искривляются и отдаляются друг от друга на большее расстояние, чем в исходном графите.

Другое хорошо известное соединение такого типа, так называемая окись графита, образуется в результате окисления графита в присутствии воды. Структура этого соединения сложна и до конца не изучена, но точно установлено, что атомы кислорода находятся между искривленными слоями графита. Наряду с кислородом окись графита содержит некоторое количество водорода в дополнение к эфирным связям группы СООН и ОН».

IV. Для вышеописанной кристаллографической модели структуры графита интересно определить количество электронов проводимости в нем. Поскольку все электроны атомов углерода, расположенных внутри графитовых сеток, спаренные (в том числе и за счет образования межплоскостных химических связей), в проводимости графита могут участвовать только периферийные Π -электроны, количество которых ($\Pi_{\text{э}}$) соответствует числу краевых атомов углерода и может быть рассчитано по формуле, также вытекающей из закономерностей укрупнения полициклических углеводородов, показанных в таблице на рис. 5:

$$\Pi_{\text{э}} = 2N - 6 = 2N, \quad \{1.12\}$$

где N – количество атомов водорода в графите.

Рассчитаем количество электронов проводимости в графите, имеющем плотность 2.22 г/см^3 (пирографит) и содержащем 0.06 мас.% водорода:

$$n_{\text{Э}} = 2 \times \frac{2.22 \times 0.06}{100 \times 1.67 \times 10^{-24}} = 1.6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad \{1.13\}$$

где 1.67×10^{-24} - относительная масса атома водорода, г.

Если исходить из участия в проводимости графита по одному электрону от каждого атома углерода (обычно изображаемая модель структуры графита), то количество электронов проводимости должно быть равным:

$$n_{\text{Э}} = \frac{2.22 \times 6.02 \times 10^{23}}{12.01} = 11 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}, \quad \{1.14\}$$

где 6.02×10^{23} – число атомов в г-атоме вещества (постоянная А); 12.01 – относительная атомная масса углерода.

Количество электронов, участвующее в проводимости графита, определенное экспериментально [15], составляет $6.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что более близко к первому вычисленному результату. По своей структуре (наличие на периферии графитовых сеток сопряженных химических связей) и характеру проводимости (носителями тока являются П-электроны) графит должен быть отнесен к органическим полупроводникам.

В связи с этим интересно отметить и магнитные свойства графита. Поскольку составляющие его кристаллы имеют некоторую преимущественную ориентацию, то поликристаллический образец графита ориентируется в магнитном поле таким образом, что плоскости спайности ориентированных кристаллов совпадают с направлением магнитных силовых линий поля, причем вращающий момент оказывается весьма значительным [16].

Ориентирующий эффект магнитного поля становится возможным в связи с тем, что П-электронные орбиты смежных графитовых сеток между собой идеально жестко не связаны и, будучи помещенными в магнитное поле, имеют возможность под его воздействием несколько отклониться от направления магнитных силовых линий и расположиться взаимно клинообразно. Это отклонение П-электронных орбит под воздействием внешнего магнитного поля, независимо от направления циркуляции электронов в них, всегда произойдет таким образом, что возникающее при этом за счет прецессионного вращения П-электронов орбитальное магнитное поле будет совпадать с внешним магнитным полем.

В отсутствие внешнего магнитного поля взаимопротивоположная циркуляция периферийных П-электронов в графитовых сетках происходит на параллельных орбитах, что обуславливает компенсацию орбитальных магнит

ных полей и приводит к тому, что монокристаллы графита не располагают собственным магнитным полем. При наложении внешнего магнитного поля взаимная параллельность в расположении П-электронных орбит нарушается, орбитальные магнитные поля уже не компенсируют друг друга, а получают некоторое результирующее направление: монокристаллы графита приобретают собственное магнитное поле, которое взаимодействует с внешним магнитным полем и создает вращающий магнитный момент, ориентирующий монокристалл графита во внешнем поле вдоль межполюсной оси.

При ориентации монокристалла графита в магнитном поле его внутреннее магнитное поле совпадает с внешним и усиливает последнее, что находит свое выражение в парамагнетизме монокристалла графита в направлении гексагональных сеток. Подобной ориентации П-электронных орбит не произойдет, если магнитное поле направлено перпендикулярно графитовым сеткам жестко закрепленного монокристалла графита и графит проявит себя диамагнитным веществом. Диамагнетизм присущ всем веществам и обусловлен движением электронов по орбитам, которые не поддаются эффективной ориентации под воздействием внешнего магнитного поля.

Свойства поликристаллических графитовых изделий, в том числе и магнитные, носят статический характер, обусловленный совокупностью свойств множества кристаллов графита. При наличии той или иной преимущественной ориентации кристаллов графита в поликристаллическом графитовом изделии в зависимости от направления, в котором определяется его магнитная восприимчивость, это изделие может быть пара- или диамагнитным. Это относится и к другим свойствам кристаллоориентированного поликристаллического графита, особенно к сильной анизотропии электропроводности пиролитического графита – одной из разновидностей графита.

V. Те или иные разновидности пирографита получаются в результате пиролиза газообразных углеводородов, и прежде всего метана (природного газа), в интервале температур от 1000 до 2500°C. С целью погасить происходящее при этом сажеобразование углеводороды разбавляются водородом до концентраций, уменьшающихся с ростом температуры получения пирографита. Пиролитический графит осаждается из газовой фазы в виде слоев различной толщины на подложку из обычного графита, имеющую конфигурацию будущего изделия, а затем отделяется от нее для использования в качестве самостоятельного изделия или используется совместно с подложкой в качестве покрытия на ней [17–21].

При некоторой скорости газового потока W_1 осаждение пирографита происходит в начале трубы, а в конце ее в силу динамического характера химического равновесия реакций пиролиза углеводородов происходит его разрушение в результате взаимодействия графита с водородом (рис. 6). При скорости газового потока W_3 осаждение пирографита происходит в конце трубы. И только при вполне определенной, как установлено, оптимальной скорости газового потока W_2 для графитовой трубы заданного диаметра и длины про-

исходит равномерное осаждение пирографита по всей ее поверхности.

В плане поставленной задачи нас в меньшей степени интересуют те или иные технологические закономерности получения изделий из пирографита, связанные с температурой процесса, концентрацией углеводорода в смеси с водородом, геометрией реакционного канала и скоростью газового потока. Отметим лишь, что изображенная на рис. 6 графитовая труба, нагреваемая прямым пропуском электрического тока, может быть установлена и вертикально. Тогда в этой трубе можно осаждать пирографит не только на ее внутренней поверхности, но и на поверхности порошкообразных частиц в псевдооживленном или кипящем слое. Этот процесс обычно осуществляется при температурах порядка 1000-1100 °С, концентрациях метана в смеси с водородом порядка 5–10 мас.% и скоростях газового потока, обеспечивающих витание порошкообразных частиц, более близких к W_3 .

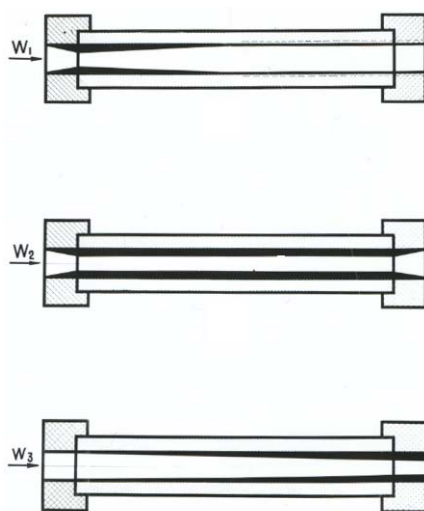


Рис.6 Варианты осаждения пирографита на внутренней поверхности графитовой трубы в зависимости от скорости газового потока (W).

К этому процессу мы еще обратимся, а сейчас охарактеризуем некоторые свойства получаемого пирографита, представленные в таблице 6. Следует отметить, что данные таблицы 6 характеризуют только одну из разновидностей пирографита, так называемый высокоплотный или анизотропный пирографит, образующийся при осаждении из газовой смеси, имеющей меньшую температуру, чем температура поверхности осаждения. Другая разновидность пирографита, так называемый изотропный пирографит, образуется при осаждении из газовой смеси более нагретой, чем поверхность осаждения, что легко представить по условиям образования, если изображенный на рис. 6 графитотрубчатый канал продолжить вправо за зону электрического нагрева. Эта разновидность пирографита обладает также весьма ценными свойствами, по сравнению со свойствами стандартных графитов, но мы о ней говорим сейчас только с той целью, чтобы подчеркнуть, что пирографиты образуются как в условиях поступления газообразных углеводородов в зону более высоких температур, так и при поступлении их в зону более низких температур.

Методом химического газофазного осаждения получают так называемые

кристаллоориентированные материалы с высокой степенью ориентации кристаллов своими плоскостями наиболее плотной упаковки атомов параллельно поверхности осаждения. Это приводит, во-первых, к тому, что достигается весьма высокая плотность укладки кристаллов поликристаллического вещества, близкая к плотности его монокристаллов. Во-вторых, если монокристаллам осаждаемых веществ присуща анизотропия свойств, то она будет свойственна и всему поликристаллическому материалу. Отсюда у пиролитического графита возникают необычайно высокие физико-механические характеристики по сравнению с обычным графитом.

Таблица 6

Свойства пирографита по сравнению с обычным графитом

No	Свойства	Единица измерения	Обычный графит	Пирографит		
					L _a	L _c
Структурные свойства						
1	Плотность при температуре получения, °С 1000 2500 монокристалл	г/см ³	1.5-1.9 2.265	2.07 2.26		
2	Степень анизотропии				1000	1
3	Величина кристалла	Å			265	200
4	Параметры кристалла	Å			2.46	6.71
5	Газопроницаемость	см ² /с				10 ⁻¹²
6	Количество примесей	%		10 ⁻⁵		
Теплофизические свойства						
7	Теплота сублимации	кДж/г	59.6			
8	Упругость пара сублимации при температуре, °С 2000 2500 >4100	мм рт.ст.	6×10 ⁻⁶ 3.8×10 ⁻³ 760			
9	Теплоемкость при температуре, К 300 500 1000 1500	Дж/(г·К)	0.71 1.21 1.80 2.09			
10	Термостойкость	К/с		1000		

11	Коэффициент терморасширения при температуре, °С 250 550 800 1100 1650 2200 2750 монокристалл	$10^{-6}/\text{К}$	0.5-5.0		0.10 0.25 0.50 1.10 2.80 4.30 6.60 -1.5	6.70 13.40 20.00 26.80 40.00 53.60 67.00 28.3
12	Коэффициент теплопроводности при температуре, °С 20 250 550 800 1100	Дж/(см·с·К)	1.3-1.7		3.98 3.48 2.76 2.18 1.50	0.021 0.012 0.005 0.003 0.002
Электрофизические свойства						
13	Электросопротивление при температуре получения, °С 2300 2000 1700	10^{-4} Ом·см	9-14		1.43 4.18 18.26	
14	Концентрация носителей тока	см^{-3}		$6.5 \cdot 10^{18}$		
15	Термо-ЭДС	мкВ/К			-1.6	+20
16	Магнитная восприимчивость монокристалл	10^{-6} см ³ /г			-2.1 -0.5	-23.4 -21.5
Механические свойства						
17	Твердость	По Моосу			1	4.5
18	Микротвердость	кг/мм ²			8.0	28.1
19	Прочность на сжатие	кг/см ²			1050- 1400	4600- 4750
20	Прочность на растяжение при температуре, °С 20 2550 2750	кг/см ²	250		1120- 1330 2100- 2450 3500- 5600	335
21	Прочность на изгиб	кг/см ²			120±20	1950
22	Текучесть при температуре 2500 °С и нагрузке 700 кг/см ²)	%/ч			2	

Так, если у обычного графита максимально возможная плотность равна 1.9 г/см^3 , то у пирографита она составляет 2.26 г/см^3 (при теоретической плотности монокристалла графита, равной 2.265 г/см^3). Если прочность на растяжение у обычного графита не превышает 250 кг/см^2 , то у пирографита по оси L_a она достигает 1330 кг/см^2 при комнатной температуре, а с ростом температуры еще больше возрастает. Если у обычного графита коэффициент теплопроводности не выше $1.7 \text{ Дж/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$, то у пирографита вдоль плоскости преимущественной ориентации кристаллов он достигает $3.98 \text{ Дж/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$, т. е. такой же, как и у меди, а в направлении, перпендикулярном этой плоскости, он равен всего лишь $0.021 \text{ Дж/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$, т. е. материал является практически теплоизолятором. Если у обычного графита электросопротивление находится в пределах $(9-14)\times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, то у пирографита вдоль оси L_a оно достигает величины $1.5\times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а в направлении L_c оно равно величине $1950\times 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ т. е. материал является практически электроизолятором.

И все это при достигнутой степени преимущественной ориентации кристаллов графита 1000: 1.

Если исходить из тех соображений, что достигнутые характеристики по электропроводности графита не являются предельными, то возникает вопрос: не в подобных ли структурах лежит путь к сверхпроводимости вообще. В случае графита, как установлено экспериментально [22], электронные орбиты располагаются тем ближе друг к другу, чем ниже температура. Может быть именно отсюда вытекает сверхпроводимость веществ при экстремально низких температурах.

VI. Завершая анализ процесса образования графита, отметим, что целый ряд экспериментальных фактов свидетельствует о решающей роли водорода в формировании углерода в структуре графита.

В результате термического разложения углеводородов никогда не получается чистый углерод. Химический анализ всех без исключения углеродистых материалов всегда дает возможность убедиться в значительном содержании водорода в них. Необходимо подчеркнуть, что ввиду малого атомного веса водорода атомное содержание его в углеродистых материалах, при малом весовом содержании, весьма значительно. Так, в саже, содержащей около 1 мас.% водорода, на каждые 8 атомов углерода приходится 1 атом водорода, а в графите, содержащем 0.06 мас.% водорода, на каждые 139 атомов углерода приходится 1 атом водорода.

При полном извлечении каждый грамм графита может дать примерно 6.72 мл молекулярного водорода. Но полное извлечение водорода из графита не достигается даже при очень высокой температуре.

По литературным данным [23]: «Выделение газов при температуре ниже 1100°C из нагретых в вакууме графитированных образцов, после дегазации в вакууме при комнатной температуре, достигает примерно 0,15 мл на грамм. Их процентное содержание в обычном образце следующее:

Газ	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	Углеводороды	H ₂	H ₂ O
Содержание, %	14	1.5	2.5	14	3.7	55	8.1

Присутствие углеводородов, кроме метана, указывает, что реакции между парами атмосферной влаги и графитом могут происходить во время медленного охлаждения печей».

Подчеркнем еще раз то, что, будучи структурным элементом монокристалла графита, водород играет решающую роль в формировании углерода в структуре графита при его образовании не только из углеводородов, но и из соединений углерода, не содержащих водорода. В последнем случае водород в реагирующую систему поступает извне, например из паров воды, содержащихся в воздухе.

При горении различных соединений углерода, в результате параллельно протекающего процесса их пиролиза образуется копоть или сажа. В этом плане весьма показательным поведением углеродсодержащих топлив, описанное в работе [9], где сообщается, что в пламени соединений углерода, не содержащих водорода, выделение углерода в виде копоти или сажи вообще не наблюдается. Так, Дьюри, исследовавший пламя органического топлива при горении со фтором, наблюдал выделение углерода в виде сажи всеми углеводородами и их галоидами, содержащими водород. Характерным исключением, не нашедшим у автора своего объяснения, явилось сжигание в этих условиях четыреххлористого углерода CCl₄, который, в отличие от хлороформа CHCl₃, не выделяет углерода в виде сажи. Особенно примечательным является то, что при введении в пламя четыреххлористого углерода со фтором струи чистого водорода в нем начинает появляться сажа.

Аналогичным образом при горении ведут себя дициан C₂N₂ и сероуглерод CS₂ (включая взрывные процессы, в которых источником водорода может явиться влага из окружающей среды). Все это свидетельствует о том, что водород является необходимым элементом для получения углерода в виде графита.

Особый интерес представляет горение оксида углерода, описываемое так называемой реакцией Будуара:



которая изучалась многими исследователями, но на основе представлений о графите как о чистом углероде не могла быть понята до конца. С указанных позиций невозможно было оценить и соответствие данной реакции условиям образования графита или алмаза.

Термодинамические свойства системы, описываемой уравнением химической реакции {1.15}, охарактеризованы данными, представленными в таблице 7 и рассчитанными из уравнения:

$$\Delta G^{\circ}_T = 177.77 T - 172412 \text{ Дж}, \quad \{1.16\}$$

заимствованного из работы [24].

В исходном расчетном уравнении и таблице 7 приняты следующие обозначения: ΔG°_T – изобарно-изотермический потенциал, Дж; T – температура газа, К; K_p – константа равновесия реакции.

Из приведенных данных следует, что реакция Будуара относится к обратимым химическим реакциям, протекающим с ощутимым выходом углерода при весьма низких температурах.

Понижение температуры и повышение давления газовой фазы способствует увеличению выхода CO_2 и выделению углерода в свободном виде. Увеличение давления существенным образом расширяет диапазон температур, обеспечивающих интенсивное развитие реакции в сторону образования CO_2 и С.

Таблица 7

Содержание оксида углерода (об.%) в системе CO-CO₂-C в зависимости от температуры и давления

T, К	ΔG°_T , кДж	lg K_p	K_p	Содержание CO (%) при P (кГс/см ²)			
				1	10	100	1000
500	-83.527	+8.719	$5.236 \cdot 10^8$	0.0044	0.0014	0.0004	0.0001
600	-65.750	+5.720	$5.248 \cdot 10^5$	0.138	0.044	0.014	0.004
700	-47.972	+3.577	$3.776 \cdot 10^3$	1.61	0.51	0.16	0.05
800	-30.195	+1.970	$9.333 \cdot 10^1$	9.83	3.22	1.03	0.33
900	-12.418	+0.720	5.248	35.15	12.88	4.27	1.37
1000	+5.359	-0.280	$5.248 \cdot 10^{-1}$	72.46	35.14	12.88	4.27
1100	+23.136	-0.098	$7.980 \cdot 10^{-2}$	93.11	65.63	29.68	10.59
1200	+40.913	-1.779	$1.603 \cdot 10^{-2}$	98.32	87.32	53.10	21.70
1300	+58.691	-2.356	$4.406 \cdot 10^{-3}$	99.52	95.95	75.13	37.63
1400	+76.468	-2.851	$1.409 \cdot 10^{-3}$	99.86	98.84	89.06	55.93
1500	+94.245	-3.279	$5.260 \cdot 10^{-4}$	99.95	99.48	95.24	72.42

Однако рассматриваемая реакция {1.15} не так проста, как это может показаться на основании только термодинамического анализа. Равновесие в ней сравнительно легко достигается при взаимодействии графита с углекислым газом, но никак не реализуется без влияния дополнительных факторов в обратном направлении, т. е. в интересующем нас направлении выделения углерода из его оксида.

«По диаграмме равновесия этой реакции, - сказано в работе [25], - можно заключить, что при 400–450 °С и ниже должен совершаться полный распад оксида углерода с образованием взамен его углерода и углекислого газа. Однако сам по себе оксид углерода при указанных температурах существует практически как угодно долго, не обнаруживая каких-либо явных признаков распада. Следует иметь в виду, что при экспериментальном установлении константы равновесия реакции в том случае, когда исходным веществом для таких определений являлся оксид углерода, всегда применялись катализаторы. Без катализаторов во время специально проводимых опытов длительного пропускания оксида углерода через печь, разогретую до 400–900 °С, нельзя было обнаружить признаков образования углекислого газа или выпадения сажистого углерода, хотя кроме обычного объемного анализа применялся более чувствительный весовой способ фиксации появления углекислого газа».

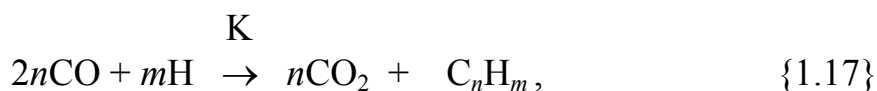
«Катализаторами реакции распада окиси углерода, – говорится далее в работе [25], – кроме железа служат и другие металлы, но не их окислы, в том числе никель, кобальт, цинк, марганец, хром».

Сущность происходящих при этом явлений может быть раскрыта более полно, если учесть факты, подобные изложенным например, в работе [26]:

«Опыт показывает также, что при температурах выше 580 ° (максимальная скорость образования углерода на железе из смеси CO + H₂ растет вместе с % H₂. ...При восстановлении окиси железа добавка H₂ к CO также ускоряет (при 600 °С) распад окиси углерода».

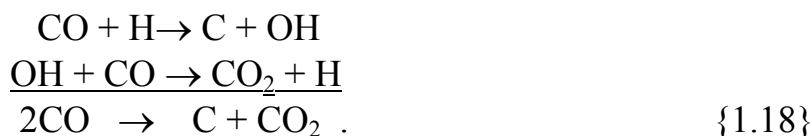
И дело здесь не в том, что «водород сохраняет катализатор в активном состоянии», а в том, что вышеуказанные металлы-катализаторы генерируют активный атомарный водород в количествах, достаточных для его влияния на течение реакции Будуара с формированием углерода в структуре графита.

В указанном смысле процесс образования графита из оксида углерода должен быть описан реакцией:



в которой графит представлен в виде углеводорода состава C_nH_m, а К – катализатор.

Имеются и другие экспериментальные данные, подтверждающие, что реакция Будуара активизируется водородом. Так, Г. Беренс [27] механизм образования сажи по этой реакции представляет в виде следующих цепных реакций:



По его данным «...сажа возникает в зонах самых высоких концентраций атомов Н».

Водород, будучи в наличии в исходном оксиде углерода в свободном состоянии или в виде соединений с другими элементами, способствует течению реакции Будуара, но при этом соединяясь с углеродом, приводит к выделению последнего в вид графита.

Таким образом, на расчетном и экспериментальном материале мы проследили весь путь процесса графитообразования - от простейших углеводородов до типичного графита. На всем этом пути мы не обнаружили резких скачков, позволяющих выделить графит в отдельный класс соединений, отличающихся от углеводородов в целом. Наоборот, на основании всего изложенного мы можем заключить, что графит является продуктом последовательной поликонденсации углеводородов и представляет собой также углеводород. Только с такой точки зрения можно достоверно объяснить особенности процесса графитации.

Процесс графитации углеродистых материалов внешне достаточно прост и заключается в их нагреве до весьма высоких температур. Для хорошо графитирующихся углей переход в графит заканчивается при температуре около 2500 °С. Но встречаются угли, не приобретающие свойств графита даже при нагреве до 3000 °С.

С точки зрения физических превращений, происходящих при этом в углеродистых материалах, наиболее общим критерием процесса является укрупнение кристаллов графита с ростом температуры термообработки:

«Укрупнение кристаллов вызывается перемещением атомов, которое направлено в среднем от мелких кристаллов к крупным. Мелкие кристаллы исчезают, а крупные растут. Перемещение происходит без расплавления и испарения кристаллов, но при их непосредственном соприкосновении, так как вызывающие их силы притяжения атомов действуют только на очень малых расстояниях» [28].

В этом определении процесса графитации выражен наиболее общий взгляд и на его сущность, и на противоречия, заложенные в его твердофазном характере. В самом деле, если процесс графитации обусловлен перемещением только атомов углерода, то почему одни углеродистые вещества графитируются хорошо, а другие не приобретают свойств высококачественного графита даже при нагреве до 3000 °С

Ответ на этот вопрос был получен при сравнительном исследовании способности графитироваться у поливинилхлорида $(C_2H_3Cl)_n$ и поливинилиденхлорида $(C_2H_2Cl_2)_n$: «Избыточный водород в исходном соединении благоприятствует рекристаллизации.... Так, например, в $(C_2H_2Cl_2)_n$ количество водорода достаточно только для того, чтобы вывести из соединения хлор в виде HCl с образованием неграфитирующегося угля, в то время как в $(C_2H_3Cl)_n$ имеется избыточный водород. ... Это позволяет получить плотный легко графитирующийся углерод» [13].

То, что твердые углеродистые вещества, богатые водородом, графитируются лучше, чем вещества с низким содержанием водорода, отмечается и в ряде других работ.

Укрупнение и рост кристаллов графита как по диаметру d , так и по высоте h имеет место при температурах существенно более низких, чем те, при которых завершается процесс промышленной графитации углеродистых материалов, что хорошо иллюстрируется графиками, приведенными на рис. 7, заимствованным из работы [29].

Вряд ли можно полагать, что, например, при температуре нагрева до 1200°C атомы углерода кокса могут существовать обособленно и перемещаться от одного кристалла графита к другому. Вернее допустить, что атомы углерода в любом углеродистом веществе в процессе графитации перемещаются от одного кристалла графита к другому в соединении с одним или несколькими атомами водорода, то есть в виде низкомолекулярных углеводородных радикалов.

Источником водорода, а следовательно и газообразных углеводородов, являются прежде всего сами графитируемые изделия. Но в процессе графитации углеродистых изделий не могут быть безучастными и компоненты шихтовых материалов - керновой пересыпки и теплоизоляционной шихты (в первую очередь нефтяной или металлургической коксы). Эти материалы выделяют большое количество газообразных углеводородов и водорода, которые также являются питательной средой, обеспечивающей рост кристаллов графита за счет атомов углерода, но при участии водорода в качестве транспортирующего агента.

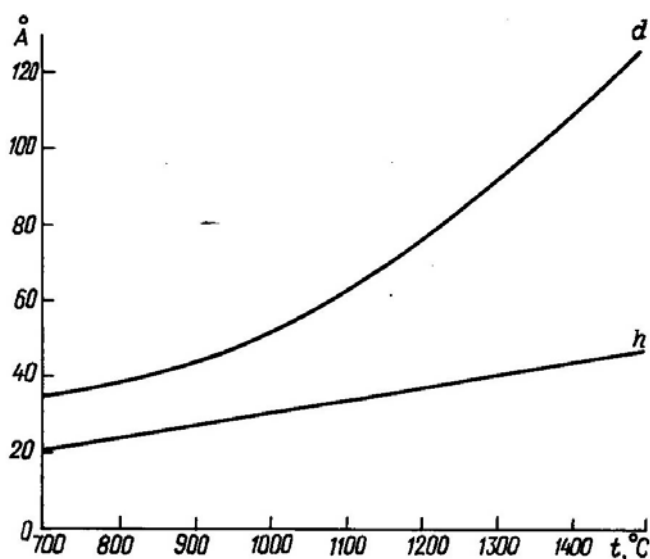


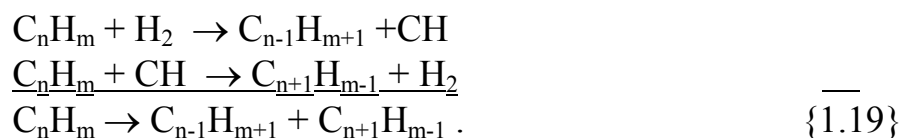
Рис. 7 Изменение размеров кристалла графита кокса в зависимости от температуры нагрева.

В связи с изложенным нельзя не обратить внимания и на то, что поверхность углеграфитовых изделий после графитации всегда покрыта слоем пи

рографита. Убедиться в этом легко, рассматривая поверхность изделия под микроскопом, а практикам это известно и потому, что поверхностный слой графитированных изделий является более электропроводным. Все это свидетельствует о том, что процесс графитации углеродистых материалов в промышленных условиях протекает в атмосфере газообразных углеводородов.

По-видимому, если компенсировать количество водорода и газообразных углеводородов, выделяющихся из кривой пересыпки, путем введения в печь для графитации, например, природного газа, то графитацию углеродистых изделий можно будет осуществить и без применения кривой пересыпки и благодаря этому повысить производительность графитировочных печей при одновременном улучшении качества графитируемых изделий [30].

На основании изложенного и принимая во внимание, что графит является углеводородом, процесс графитации углеродистых веществ можно описать следующими реакциями:



Таким образом, степень графитации углеродистых материалов предопределяется не только температурой процесса графитации, но и рядом других факторов, среди которых весьма важную роль в механизме формирования структуры и роста кристаллов графита играет водород. Роль водорода в процессе графитации заключается в сообщении подвижности атомам углерода, способствовании их отрыву от кристаллов, энергетически менее устойчивых, и перемещению в виде углеводородных соединений к кристаллам, энергетически более устойчивым, что обеспечивает рост кристаллов графита при температурах, существенно более низких, чем те, при которых углерод способен находиться в виде свободных атомов.

Для того чтобы удержать атомы углерода в графите в планарном расположении, нужны дополнительные силы, аналогичные тем, которые располагают все шесть атомов углерода в одной плоскости в бензоле. Если сравнить конфигурацию молекул циклогексана (конфигурация «кресла») и бензола (планарное расположение атомов углерода), то нельзя не обратить внимание на то, что в молекуле циклогексана тенденция к тетраэдрическому расположению связей у атомов углерода реализована в большей степени, чем в молекуле бензола. Переход циклогексана в бензол сопровождается поглощением энергии. Бензол отличается от циклогексана наличием π -связей между атомами углерода или, точнее, наличием обобществленного облака π -электронов, циркулирующих по периферии кольца. Очевидно, циркуляция периферийных π -электронов и является той силой, которая стабилизирует атомы углерода в бензоле в одной плоскости. Этими же силами стабилизируются в одной плоскости и атомы углерода полициклических углеводоро

дов и графитовых сеток монокристалла графита. Естественно полагать, что стабилизация атомов углерода в плоскости за счет циркуляции периферийных П-электронов может быть распространена на графитовые сетки лишь ограниченных размеров. Поэтому диаметр графитовых сеток в нормальных условиях не может существенно превышать величину порядка 600 \AA и, следовательно, бесполезно рассчитывать, что когда-нибудь удастся получить монокристалл графита осязаемых размеров.

VII. Невероятным является тот факт, что переход циклогексана в бензол сопровождается поглощением энергии, в то время как переход алмаза (где каждый атом углерода имеет свойственные ему тетраэдрические связи) в графит (планарное расположение атомов углерода) сопровождается не поглощением, а выделением энергии, равной к тому же всего лишь $2,9 \text{ кДж/г-атом}$.

Подобное несоответствие в энергиях образования алмаза и графита может быть только следствием сопоставления совершенно различных веществ.

Сам характер перехода алмаза в графит в широком интервале температур не свидетельствует о полиморфном превращении алмаза, а скорее напоминает протекающую во времени и зависящую от температуры химическую реакцию. При так называемом полиморфном превращении алмаза в графит также имеет место взаимодействие углерода с водородом окружающей среды и полученный в результате графит не является чистым углеродом, а представляет собой углеводород. Превращение алмаза в графит в зависимости от температуры можно еще более замедлить, если тем или иным путем ограничить возможность поступления водорода извне.

По нашему мнению, разница между превращением алмаза в графит в результате химического взаимодействия с водородсодержащими средами и его «растворением» в кислородсодержащих расплавленных средах заключается лишь только в том, что в первом случае продукт реакции (графит) образуется в твердом виде и сохраняется на поверхности кристалла алмаза, а во втором случае продукты реакции (CO_2 и CO) образуются в газообразном виде и покидают зону реакции. При определенных условиях оба указанных процесса могут протекать параллельно.

Таким образом, анализируя механизм образования графита, мы пришли к выводу, что графит не является аллотропической модификацией углерода, а представляет собой углеводород, содержание водорода в котором сравнительно не велико. Обычные условия, в которых происходят разнообразные превращения углеродсодержащих веществ, заключают в себе предпосылки для формирования углерода в структуре графита. Если же эти условия создать такими, чтобы углерод в момент выделения из различных соединений был лишен возможности взаимодействия с водородом, то он будет кристаллизоваться в единственно возможной для чистого углерода форме – в структуре алмаза.

Следовательно, получение искусственного алмаза, как формы углерода, не содержащей водорода, может быть осуществлено только путем выделения уг

лерода в условиях, исключающих возможность поступления водорода извне или нейтрализующих его влияние на формирование углерода в структуре графита.

Хотя создание условий, исключающих участие водорода в реакциях выделения углерода из безводородных углеродсодержащих веществ, на первый взгляд, представляется делом несложным, оно отнюдь не является таковым. Дело в том, что водород, будучи элементом с наименьшим атомным весом, в молекулярном или атомарном виде является веществом вездесущим. В атмосфере Земли в свободном состоянии содержится около 1×10^{-4} мас.% водорода (напомним, что содержание водорода в искусственном графите с плотностью $2,22 \text{ г/см}^3$ составляет всего лишь 6×10^{-2} мас.% или $6,72 \text{ см}^3/\text{г}$). Водород растворен во всех без исключения твердых веществах. Растворимость водорода, например, в железе – наиболее распространенном конструкционном материале, по данным, приведенным в работе [31], при температуре 1136°C равна $7,03 \times 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. лишь на два порядка меньше, чем содержание его в графите. В расплавленном железе при температуре его плавления 1535°C и атмосферном давлении по тем же данным растворяется $26,7 \times 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ водорода. Содержание водорода в других расплавленных металлах и некоторых их карбидах может быть еще большим. Поэтому нельзя говорить о безводородной среде и об априорной возможности выделения углерода в чистом виде, например, из расплавленного чугуна при его охлаждении.

Несравненно более значительным источником водорода для формирования углерода в структуре графита является влага, насыщающая окружающую атмосферу и окклюдируемая во всех возможных исходных веществах для синтеза алмаза. Содержание паров воды в атмосфере воздуха при 20°C в среднем достигает 1,4 мас.%, а избавиться от небольших количеств воды в твердых веществах столь же трудно, как и добиться их полной очистки от микропримесей химических элементов вообще.

Весьма ярко влияние незначительных количеств воды на те или иные химические превращения показано в работе [32]. О роли воды в химических реакциях «... свидетельствуют поразительные результаты опытов с веществами, осушенными до ничтожно малых количеств остаточной влаги. Свойства таких веществ изменяются в корне. Очень реакционноспособные соединения превращаются в химических мертвецов: гремучий газ не взрывается при высокой температуре; оксид углерода не горит в кислороде; хлористый аммоний не разлагается при возгонке на аммиак и хлороводород; серная кислота не взаимодействует со щелочными металлами; последние, так же как и водород, не реагируют со своим химическим антиподом - хлором. Нужны очень незначительные следы влаги, чтобы все вновь стало на свои привычные места».

Таким образом, по мнению авторов настоящей работы, представления о возможности получения любых безводородных форм углерода чисто химическими способами, например путем глубокой дегидрогенизации водородсодержащих соединений углерода [33–35], либо путем химического выделения

углерода из его неводородных соединений [36–38], являются в высшей степени сомнительными.

Как будет показано ниже, условия, нейтрализующие влияние водорода и препятствующие формированию углерода в структуре графита достигаются только при мгновенном нагреве исходных углеродсодержащих соединений до определенной температуры.

VIII. К настоящему времени уже пришло понимание того факта, что основные практически одновременно в середине двадцатого века такие технологические процессы, как газофазный синтез графита и алмаза из углеводородов, а также синтез алмаза из графита оказываются в значительной степени взаимосвязанными.

Хотя способ получения алмаза из газообразных углеводородов сразу был осуществлен в условиях, исключающих применение сверхвысоких давлений [39,40], тем не менее, именно удачные эксперименты по синтезу алмаза из графита в устройствах высокого давления подтвердили расчеты теоретиков и закрепили общие представления об алмазе как о типично барофильном минерале.

Дальнейшие исследования в области газофазного синтеза алмаза [41–49] значительно расширили диапазон применяемых исходных веществ за счет предельных, непредельных и циклических углеводородов, их галоген- и кислородсодержащих производных, карбониллов металлов, соединений углерода с кислородом, галогенами, серой, селеном и т.п. Оказалось, что алмаз можно получать практически из любых газообразных соединений углерода при соответствующей температуре, например из метана уже при 600°C, а из сероуглерода – только при 2500°C.

Поскольку газофазный синтез алмаза осуществлялся в широком интервале температур (600–2500°C) и давлений (10^{-3} –2500 атм), которые в каждом конкретном случае зависели только от применяемого углеродсодержащего газа, то в итоге сложилось мнение, что единственным параметром, определяющим образование алмаза из газовой фазы, является эпитаксия, а процесс в целом представляет собой «эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильных условиях».

Однако накопившиеся экспериментальные данные поставили под сомнение не только ведущую роль эпитаксии в газофазном образовании алмаза, но и его метастабильность при нормальном давлении.

Прежде всего, специалисты-практики довольно скоро пришли к заключению, что определяющую роль в процессе играет не алмазная структура затравочного кристалла, а его высокая температура и, исходя из этого, затравочный кристалл алмаза заменили раскаленной металлической подложкой [42]. На рис.8 приведена схема такого устройства (1 – кварцевый сосуд, 2,6 – патрубки ввода и вывода газа, 3 – подложка из Nb-Ta сплава, 4 – нагреватель, 5 – поверхность нагрева).

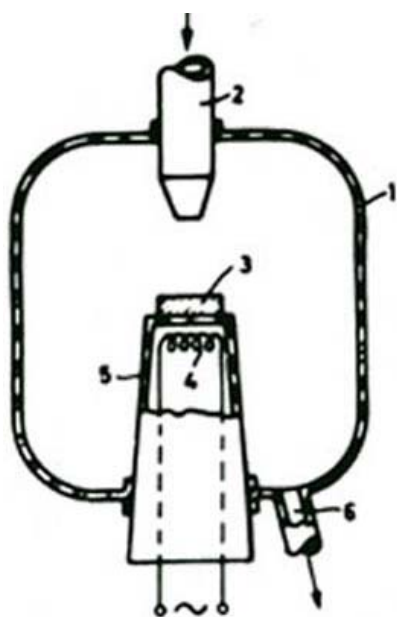


Рис.8 Устройство для синтеза алмаза, оборудованное подложкой [42].

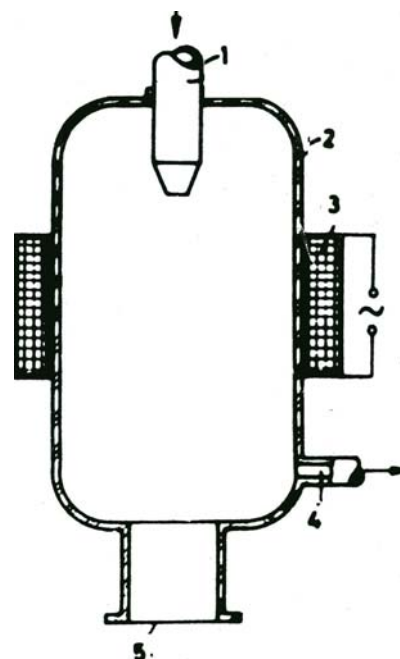


Рис.9 Устройство для синтеза алмаза в условиях электрического разряда [43].

Дальнейшее развитие технологии газофазного синтеза алмаза привело к отказу и от использования подложки – газообразные соединения углерода стали нагревать электрическим разрядом [43]. На рис.9 приведена схема такого устройства (1,4 – патрубки ввода и вывода газа, 2 – кварцевый сосуд, 3 – индуктор, 5 – накопитель).

Авторы способов получения алмаза по патентам [42,43] охватили очень широкий интервал давлений от 10^{-3} до 10 кГс/см² и температур $800 - 1200^{\circ}\text{C}$. Они применили практически полный набор исходных газообразных соединений углерода, которые подвергались нагреву до температуры синтеза в одном случае – при контакте с раскаленной металлической подложкой, в другом случае – при электрическом разряде в газовой фазе. Во втором случае отсутствие затравочного кристалла и подложки приводило к алмазообразованию непосредственно в газовой фазе, при этом алмазы просто сыпались на подину реактора. В работе [50] подобный процесс образно характеризуется, как «дождь из мелких алмазов». Естественно, что такой «дождь» не может иметь никакого отношения к эпитаксии.

Необходимо отметить также, что способы, описанные в изобретениях [42,43], характеризовались важной особенностью: в качестве несущего газ-разбавителя использовался не только водород, но и «газообразный при температуре окружающей среды углеводород», а также аргон.

Современные процессы газофазного синтеза алмаза отличаются прежде всего способом нагрева исходных газообразных соединений. Так в синтезе, описанном в работе [51], нагрев исходного метана, разбавленного водородом, осуществляется с применением новейшей плазменной технологии:

«Чтобы выращивать алмаз по технологии химического осаждения из газовой фазы, смесь водорода и метана пропускают сквозь реакционный объем, содержащий подложку. Высокотемпературный нагрев или воздействие потока микроволновой плазмы (heat or microwave-generated plasma is used) позволяет осуществить диссоциацию водорода. При этом атомарный водород взаимодействует с метаном с образованием радикала метила и молекулярного водорода. Углерод из радикала метила в конечном счете осаждается на подложку в виде алмаза (deposit as diamond onto the substrate)».

Приведенный механизм образования алмаза, принципиальная схема которого изображена на рис. 10, по нашему мнению, совершенно не соответствует действительности, а роль водорода-разбавителя трактуется неправильно, так как из описания изобретения [43] следует, что в качестве несущего газ-разбавителя при газофазном синтезе может быть использован не только водород, но и аргон.

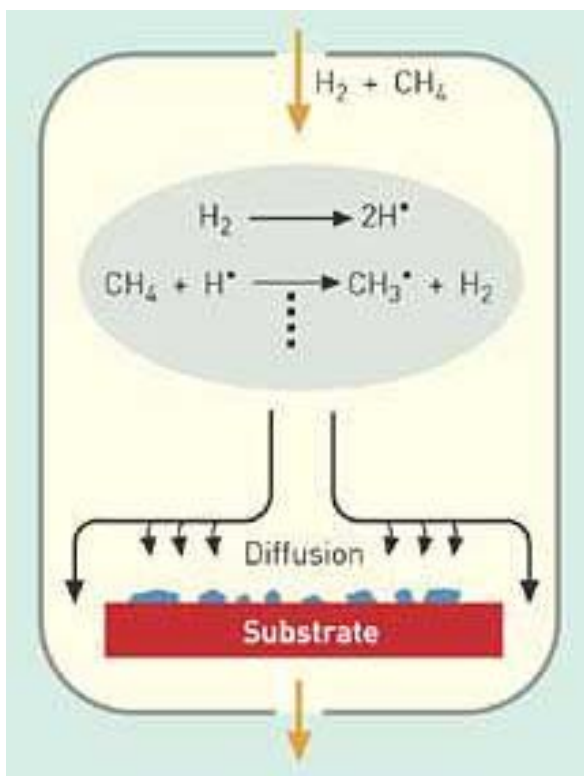


Рис.10 Принципиальная схема синтеза алмаза из метана и водорода с плазменным нагревом газовой смеси [51].

Когда стало очевидно, что газофазный синтез алмаза, осуществляемый из самых различных углеродсодержащих соединений в широком диапазоне температур и давлений, нельзя однозначно определять, как «эпитаксиальный синтез», возникла необходимость установить параметры, определяющие рост алмаза из газовой фазы.

Такая необходимость мотивировалась еще и тем фактом, что газофазный синтез алмаза из метана практически ничем не отличался от синтеза пирографита из метана. Оказалось, что эти технологические процессы осуществ

ляются практически при одних и тех же условиях: при нормальном давлении и температурах 1000–2500°C с той только разницей, что образование алмаза начинается уже при температуре 600°C, а графита – только при 1000°C.

Углубленные исследования одновременного роста алмаза и графита из метана позволили установить кинетические особенности этих процессов [52], но параметры, определяющие механизм газофазного синтеза именно алмаза, а не графита и позволяющие целенаправленно смещать процесс в сторону образования алмаза, не были определены.

Так как основные закономерности образования алмаза были установлены при его синтезе из графита, то для определения параметров газофазной кристаллизации алмаза логично было еще раз рассмотреть синтез алмаза в устройствах высокого давления.

Превращение графита в алмаз, осуществленное в устройствах высокого давления типа «belt» [53–55], позволило определить параметры процесса – температуру и давление – и окончательно построить фазовую диаграмму состояния углерода [56], показанную на рис.11.

Но автор фазовой диаграммы состояния углерода Ф. Банди в результате дополнительных исследований построил еще и график зависимости температуры нагрева исходного графита в реакционной камере устройства «belt» от подводимой электрической мощности [57]. График показывает, что для достижения температуры синтеза алмаза 1200°C требуется электрическая мощность порядка 500 Вт и что этот параметр не зависит от давления (рис.12).

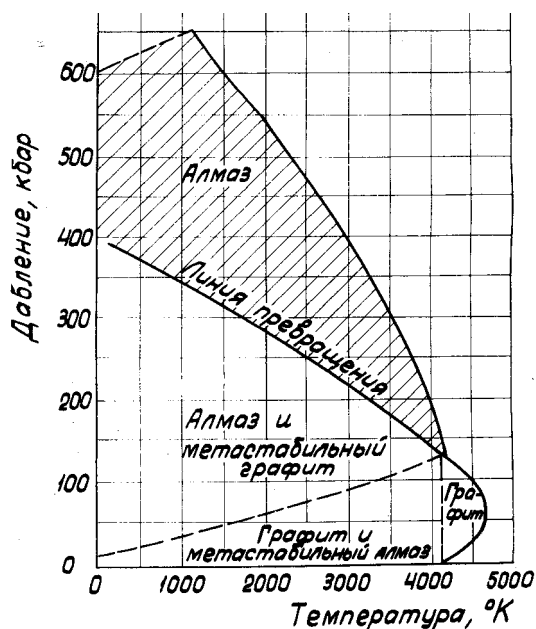


Рис.11 Фазовая диаграмма состояния углерода [56].

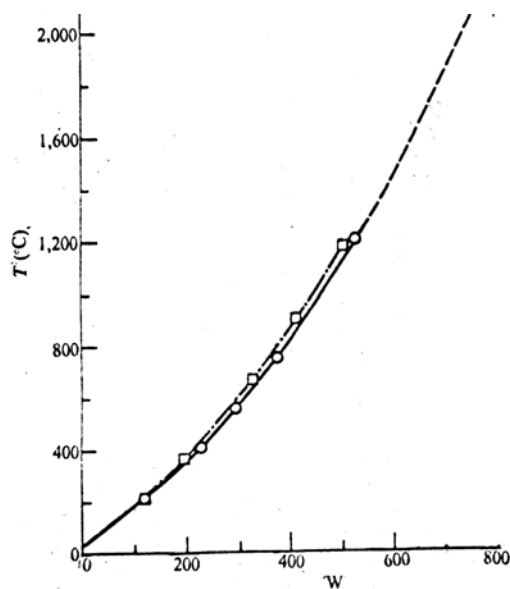


Рис.12 Зависимость температуры в реакционной камере устройства «belt» от подводимой мощности [57].

В отечественной литературе также имеется описание экспериментов по градуировке температуры в реакционной камере устройства типа «наковаль

ни» при сверхвысоких давлениях в зависимости от электрической мощности, подводимой к графитовому нагревателю [58]. Результаты этих исследований воспроизведены в таблице 8.

Таблица 8

Зависимость температуры в камере высокого давления устройства типа «наковальни» от подводимой электрической мощности [58]

P, кГс/см ²	15 000		30 000					60 000			100 000	
W, кВт	0.3	0.7	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.3	0.5	0.7	0.3	0.5
T, °C	285	795	220	320	450	545	660	315	510	830	282	550

Из приведенных значений следует, что для нагрева реакционной камеры на один градус требуется электрическая мощность около одного ватта, а также, что температура в реакционной ячейке практически не зависит от давления. Это совпадает с результатами другой работы [59], где сказано, что графитовые нагревательные элементы устройств высокого давления для синтеза алмаза имеют эффективность порядка одного градуса на один ватт подаваемой мощности.

При дальнейшем исследовании электрических параметров синтеза алмаза из графита в устройстве типа «наковальни» с объемом реакционной камеры 0.88 см³ опытным путем был установлен минимально допустимый предел электрической мощности (W), обеспечивающей превращение графита в алмаз, равный 3.3 кВт.

Такая электрическая мощность не кажется очень большой. Однако, если ее отнести к объему реакционной камеры, то получится значение минимально допустимой удельной электрической мощности, обеспечивающей синтез алмаза в этом устройстве: $W_{уд} = 3.3 \text{ кВт} / 0.88 \text{ см}^3 = 3.75 \text{ кВт/см}^3$ (объем реакционной камеры ограничивается внешними размерами нагревателя при косвенном нагреве реакционной смеси или объемом последней при ее непосредственном электрическом нагреве).

Значение удельной электрической мощности, равное 3.75 кВт/см³, очень велико и не свойственно более никакому другому электротермическому процессу. Известно, например, что получение искусственных графитов сопровождается нагревом исходных углеродистых веществ до температуры порядка 3000°C, но удельная электрическая мощность при их нагреве в графитировочной печи не превышает $0.2 \times 10^{-3} \text{ кВт/см}^3$ [60]. Это означает, что удельная электрическая мощность при нагреве графита в процессе синтеза алмаза до температуры 1200 °C примерно в две тысячи раз выше, чем при графитации угольных изделий при температуре 3000°C.

Для чего же требуется такая огромная удельная электрическая мощность при синтезе алмаза?

Количество теплоты Q, поглощенное веществом при нагреве определяется из уравнения:

$$Q = mC\Delta t = \gamma VC\Delta t, \quad \{1.20\}$$

где: m – масса вещества, г; C – теплоемкость вещества, $J/(г \times \text{град})$; Δt – разность его конечной и начальной температур, $^{\circ}C$; γ – плотность вещества, $г/см^3$; V – объем вещества, $см^3$.

Количество теплоты Q , сообщаемое веществу при электрическом нагреве определяется из уравнения:

$$Q = qUI\cos\varphi\tau, \quad \{1.21\}$$

где: q – тепловой эквивалент электрической энергии, равный $1J$ на $1 \text{ Вт} \times \text{с}$; U – напряжение (В); I – значение электрического тока (А); $\cos\varphi$ – коэффициент мощности (при синтезе алмаза значение ≈ 1); τ – время в секундах.

Приравнивая правые части этих уравнений, можно отнести разность температур ко времени и получить скорость нагрева вещества, обозначаемую J и измеряемую в градусах в секунду ($^{\circ}C/с$):

$$J = \frac{\Delta t}{\tau} = \frac{qUI\cos\varphi}{\gamma VC} = \frac{q}{\gamma C} \times \frac{W}{V} = KW_{уд}, \quad \{1.22\}$$

где: K – коэффициент пропорциональности, объединяющий постоянные величины q , γ , C , а $W_{уд}$ – удельная электрическая мощность нагрева вещества, $кВт/см^3$.

Из уравнения следует, что скорость нагрева вещества прямо пропорциональна удельной электрической мощности, которая в синтезе алмаза обеспечивает, прежде всего, скорость нагрева графита.

Исходя из того, что при синтезе алмаза электрическому нагреву подвергается в основном графит, имеющий плотность $\gamma = 1.65 \text{ г/см}^3$ и теплоемкость $C = 2.09 \text{ J/(г} \times \text{град)}$ при температурах $\geq 1200 \text{ }^{\circ}C$, а также принимая, что процесс нагрева является адиабатическим, что допустимо при высокой скорости нагрева, можно рассчитать значение минимальной скорости нагрева графита, обеспечивающей синтез алмаза в реакционной камере объемом $0,88 \text{ см}^3$:

$$J = \frac{q}{\gamma C} \times W_{уд} = \frac{1}{1.65 \times 2.09} \times 3750 = 1088 \text{ }^{\circ}C/с. \quad \{1.23\}$$

Это означает, что минимально допустимая скорость нагрева графита, обеспечивающая его превращение в алмаз в устройстве типа «наковальни», составляет $1088^{\circ}C/с$.

Дальнейшие расчеты, проведенные для устройства типа «belt» по данным оригинальных источников, показали, что синтез алмаза, описанный в этих работах, осуществлялся при значениях удельной электрической мощности более высоких, чем в устройстве типа «наковальни».

Так, согласно патенту [53], графитовый нагревательный элемент реакционной камеры имел высоту 10.2 мм и наружный диаметр 3.2 мм (при толщине стенки 0.6 мм) и нагревался электрическим током 800 ампер при напряжении 1–3 вольт, что соответствует удельной электрической мощности нагрева от 9.4 до 28.2 кВт/см³. В описании патента [54] сказано, что графитовый нагреватель, имевший высоту 10.2 мм и наружный диаметр 1.4 мм (при толщине стенки 0.3 мм), нагревался электрическим током 200 ампер при напряжении 2 вольт, что соответствует удельной электрической мощности нагрева, равной 26.6 кВт/см³. Как следует из примеров, приведенных в вышеупомянутых патентах [53,54], реакционные камеры при таких затратах энергии нагревались до температур синтеза за 1–2 секунды.

Описанный в работе [57] синтез алмаза осуществлялся в устройстве типа «belt» при температуре, равной 1200 °С (рис.11). Расчет удельной электрической мощности для используемого в реакционной камере нагревательного элемента высотой 4 мм и наружным диаметром 3 мм приводит к значению, равному 17.7 кВт/см³. Ниже этой удельной мощности нагрева синтез алмаза в устройстве высокого давления типа «belt» с указанными размерами нагревательного элемента осуществлен не был, хотя и при удельной мощности, равной, например 10 кВт/см³ реакционную камеру легко можно было разогреть до температуры синтеза алмаза 1200 °С.

Расчет скорости нагрева исходного графита, произведенный по данным работы [57] для синтеза алмаза в устройстве высокого давления типа «belt», дает значение $J = 5149$ °С/с.

Расчетные данные, показывающие необходимость мгновенного нагрева графита согласуются с наблюдениями, в которых отмечается, что алмаз вообще не образуется, если сжатый до необходимых давлений образец графита нагревается до температуры синтеза медленно [61].

Таким образом, при синтезе алмаза из графита параметр «температура процесса» преобразуется в параметр «мгновенный нагрев до температуры процесса». Во всех реализованных превращениях графита в алмаз – при воздействии взрыва [62], электрического разряда [63] или луча лазера [64] образование алмаза всегда происходит в условиях мгновенного нагрева графита, хотя физический смысл этого параметра еще далеко не ясен.

Что же касается синтеза алмаза из газообразных соединений углерода, то широкий интервал давлений и температур при отсутствии затравочного кристалла позволяет допустить, что мгновенный нагрев исходного газа является определяющим параметром кристаллизации алмаза. Это означает, что если синтез алмаза, и графита из метана осуществляется при нормальном давлении и практически при одних и тех же температурах, то мгновенный нагрев

метана приводит к росту алмаза, а пиролиз метана определяет образование графита.

Следует отметить, что интерпретация полученных результатов применительно к естественным условиям позволяет создать модель газофазного образования природного алмаза и объяснить возникновение парагенезиса алмаза и графита [65,66].

Что же касается кажущегося противоречия между нашей точкой зрения и общепризнанными представлениями о барофильности алмаза, то сомнения в метастабильности алмаза при нормальных условиях, как и в справедливости фазовой диаграммы состояния углерода, возникали у специалистов всегда:

«Характерным для головокругительно быстрой разработки метода синтеза алмазов было то обстоятельство, что она опиралась отнюдь не на теоретические исследования равновесия системы графит – алмаз, а лишь на достижения техники высоких давлений и что успешный результат еще до сих пор не получил строгого обоснования...

Мы не касаемся здесь термодинамических соображений теоретиков, поскольку, как это было установлено, представляется весьма сомнительной правомерность применения классических представлений полиморфизма к такого рода крайне отличающимся структурам» [67].

О каких же «термодинамических соображениях теоретиков» рассуждает автор работы [67]?

Понятие метастабильности алмаза при нормальном давлении первым ввел в научную литературу О.И. Лейпунский [68]. Впоследствии его расчеты с использованием уточненных физико-химических констант, характеризующих алмаз и графит, воспроизвели Р. Берман и Ф. Саймон [69]. И, наконец, этим вопросом занимался Ф. Банди, который сначала сам [56], а потом с коллегами [70] построил фазовую диаграмму состояния углерода (рис.11).

Отечественные авторы также воспроизводили расчеты давления превращения графита в алмаз при нормальной температуре для оценки влияния на величину давления значения теплоты превращения ΔH_{298}° [71].

Воспроизведем все эти расчеты еще раз, приняв следующие обозначения:

ΔG_T° – энергия образования, кал/моль;

ΔH_T° – теплота образования, кал/моль;

ΔS_T° – изменение энтропии, кал/К·моль;

ΔV – изменение мольного объема, см³/моль;

T – температура, К;

P – давление, кГ/см²;

K – коэффициент, равный 42.7 кГ·см/кал.

Энергия образования графита при нормальном давлении в зависимости от температуры выражается уравнением:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ} . \quad \{1.24\}$$

Энергия образования алмаза в зависимости от давления и температуры представляется уравнением:

$$\Delta G_T^p = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o + P\Delta V_T^p, \quad \{1.25\}$$

поскольку теплота его образования и изменение энтропии не зависят от давления.

Изменение энергии образования при превращении графита в алмаз характеризуется уравнением:

$$\Delta G_T^p - \Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o + P\Delta V_T^p. \quad \{1.26\}$$

Если превращение графита в алмаз происходит в условиях химического равновесия, то $\Delta G_T^p - \Delta G_T^o = 0$ и, следовательно,

$$P = \frac{\Delta H_T^o - T\Delta S_T^o}{-\Delta V_T^p} \quad \{1.27\}$$

Рассчитаем вслед за другими авторами давление, необходимое для превращения графита в алмаз при нормальной температуре, пренебрегая возможным изменением мольного объема от давления, то есть пользуясь уравнением:

$$P = K \times \frac{\Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o}{-\Delta V_{298}^o}. \quad \{1.28\}$$

Теплота превращения графита в алмаз ΔH_{298}^o по данным, принятым в работе [69], равна 453.2 ± 20.3 кал/моль.

Энтропия графита при нормальных условиях по данным тех же авторов [69] равна 1.370 ± 0.005 , а алмаза 0.568 ± 0.005 кал/К·моль. Отсюда, изменение энтропии ΔS_{298}^o при превращении графита в алмаз приобретает значение:

$$\Delta S_{298}^o = 0.568 - 1.370 = -0.802 \text{ кал/К·моль.} \quad \{1.29\}$$

Изменение мольного объема ΔV_{298}^o при превращении графита с плотностью 2.265 г/см^3 в алмаз с плотностью 3.515 г/см^3 составляет величину:

$$\Delta V_{298}^o = \frac{12.01}{3.515} - \frac{12.01}{2.265} = 3.417 - 5.302 = -1.885 \text{ см}^3/\text{моль.} \quad \{1.30\}$$

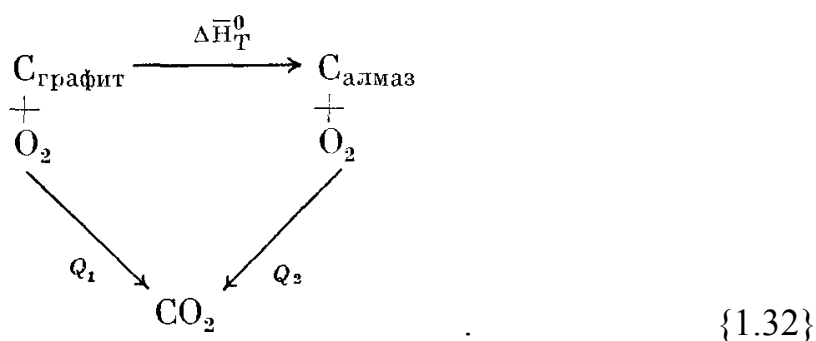
Подставляя эти значения в уравнение {1.28}, получаем, что давление превращения графита в алмаз составляет:

$$P = 42.7 \times \frac{453.2 + 298 \times 0.802}{1.885} = 15680 \text{ кГ/см}^2. \quad \{1.31\}$$

Таким образом, давление превращения графита в алмаз при нормальной температуре составляет 15680 кГ/см^2 . Примерно такое же значение давления получили в своих расчетах авторы работ [68,69] и именно на основании этого значения был сделан фундаментальный вывод о метастабильности алмаза при нормальном давлении.

Нетрудно заметить, однако, что определяющий вклад в расчетную величину давления вносит величина теплоты образования $\Delta \bar{H}_{298}^0$ алмаза из графита.

Значение теплоты превращения определяют, исходя из экспериментальных данных о теплотах сгорания графита и алмаза. При этом пользуются схемой расчета в виде уравнений



Из приведенной схемы следует, что $\Delta \bar{H}_T^0 = Q_1 - Q_2$ где:

Q_1 – теплота сгорания графита, ккал/моль;

Q_2 – теплота сгорания алмаза, ккал/моль;

$\Delta \bar{H}_T^0$ – теплота превращения графита в алмаз, ккал/моль.

Необходимые значения теплот сгорания алмаза, графита и аморфного углерода имеются в справочнике, автор которого отмечает, что: «... калориметрическое измерение теплот сгорания различных модификаций углерода значительно отличается с каждым экспериментом» [72].

Значения теплот сгорания модификаций углерода, полученные различными авторами, воспроизведены в составленной нами таблице 9 под номерами, обозначающими авторов: 1 – P. Favre, J. Silbermann; 2 – W. Roth, H. Wallasch; 3 – T. Andrews; 4 – E. Petersen; 5 – M. Berthelot, A. Petit; 6 – P. Grassi; 7 – C. Despretz; 8 – P. Dulong; 9 – J. Thomson; 10 – J. Mellor; 11 – M. Mixer.

В последней строке таблицы 9 приведены данные, рекомендованные для расчетов автором справочника [72], и соответствующие источнику (5). Если

данные источников (5) и (3) при использовании в расчетах приводят к выводу о метастабильности алмаза при нормальных условиях, то данные источников (1), (2) и (4), наоборот, свидетельствуют о метастабильности графита. Очевидно, что построение столь фундаментальных выводов, основанное только на калориметрических измерениях теплот сгорания алмаза и графита, выглядит не очень убедительно. Но дело не только в этом.

Таблица 9
Значения теплот сгорания алмаза, графита и аморфного углерода [72]

Автор	ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ					
	Алмаз		Графит		Аморфный углерод	
	кал/г	ккал/моль	кал/г	ккал/моль	кал/г	ккал/моль
1	7824	93,98	7797-7762	93,65-93,23	8080-8040	97,05-96,57
2	7869	94,52	7865-7830	94,47-94,05		
3	7678	92,22	7778	93,42	8080-7678	97,05-92,22
4	7763-7872	93,24-94,55	7773	93,36		
5	7852	94,31	7893	94,81	7854-8130	93,34-97,65
6			7883	94,68		
7					7912	95,03
8					7288	87,54
9					8072	96,96
10	7854	94,34				
11					7894	94,82
	7852	94,31	7893	94,81	8130	97,65

Рассчитывая значение теплоты превращения графита в алмаз по рекомендованным данным (0.5 ккал/моль) и подставляя его в соответствующее уравнение, можно вслед за другими авторами [68,69] вычислить, что давление превращения графита в алмаз при нормальной температуре составит около 16000 кГ/см^2 .

Но точно так же, как было рассчитано давление превращения графита в алмаз, можно рассчитать и давление превращения в алмаз при нормальной температуре и аморфного углерода, и кокса. При этом нет необходимости уточнять рентгеновскую плотность и значение энтропии этих веществ, так как по современным представлениям они тоже являются графитом, но имеют мелкокристаллическую структуру [73].

Если теплота превращения аморфного углерода в алмаз по данным таблицы 9 составляет 3.34 ккал/моль, то вычисленное давление его превращения в алмаз при нормальной температуре составит значение:

$$P = 42.7 \times (3340 + 298 \times 0,802) / 1.885 = 81073 \text{ кГ/см}^2. \quad \{1.33\}$$

Известна формула Д.И. Менделеева, показывающая зависимость теплоты сгорания углеродистого вещества от содержания в нем углерода, водорода, кислорода и серы [74]:

$$Q = 81[C] + 300[H] - 26([O] - [S]) . \quad \{1.34\}$$

Пользуясь этой формулой, можно рассчитать теплоту сгорания, например, нефтяного кокса, имеющего по данным работы [75] следующий химический состав (%): С – 94.0; Н – 2.7; О – 2.1; S – 0.8.

Расчетная теплота сгорания нефтяного кокса составляет 8390 ккал/г или 100.77 ккал/моль. Следовательно, теплота превращения нефтяного кокса в алмаз составляет 6.46 ккал/моль, а вычисленное значение давления превращения его в алмаз при нормальной температуре составит значение

$$P = 42.7 \times (6460 + 298 \times 0,802) / 1.885 = 151749 \text{ кГ/см}^2, \quad \{1.35\}$$

то есть в десять раз (!) превышающее расчетное давление превращения графита в алмаз при нормальной температуре.

Однако при синтезе алмаза из графита, кокса и аморфного углерода условия их превращения в алмаз практически не отличаются.

Именно это имел в виду автор работы [67], говоря о «сомнительной правомерности применения классических представлений полиморфизма» к таким разным веществам, как графит и алмаз.

Изложенный материал убедительно свидетельствует, что основным параметром синтеза алмаза как из графита, так и из метана является мгновенный нагрев исходного вещества в реакционной камере, то есть, в герметичном объеме. Но что получится если подвергать исходное вещество мгновенному нагреву не в герметичном объеме, а в открытом пространстве, то есть не в реакционной камере устройства для синтеза алмаза? Для метана это вряд ли возможно ввиду его газообразного состояния (хотя в перспективе требует изучения), но для графита вполне осуществимо.

IX. Самый простой и наглядный способ мгновенного нагрева графита в открытом пространстве – это сжигание графитовых электродов в электрической дуге, то есть процесс сотни лет известный и сотни тысяч раз осуществленный. Таким же банальным представляется в наши дни и нагрев графита лучом лазера, используемый, в частности, для синтеза алмаза в герметичном объеме [64].

Однако удачная мысль – проанализировать продукты испарения графита, полученные в результате его мгновенного нагрева лучом лазера в открытом пространстве, привела авторов такого анализа к обнаружению молекулы фуллерена [76], а затем и к Нобелевской премии 1997 года за открытие и исследование фуллеренов.

В настоящее время существует значительное количество литературы, в которой приводится описание структуры, свойств, а также методики получения фуллеренов [77–80]. Все литературные источники однозначно утверждают, что синтез фуллеренов основан на термическом разложении графита при его нагреве лучом лазера или электрической дугой. На рис. 13 нами при

ведено изображение установки для получения фуллеренов, заимствованное из работы [79], а ниже – описание работы этой установки.

«Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. Используется как электрический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита...

Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды тока с частотой 60 Гц, величина тока от 100 до 200 А, напряжение 10–20 В. Регулируя натяжение пружины, можно добиться, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием, давление 100 Тор. Скорость испарения графита в этой установке может достигать 10 г/В. При этом поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой, покрывается продуктом испарения графита, т.е. графитовой сажой. Если получаемый порошок соскоблить и выдержать в течение нескольких часов в кипящем толуоле, то получается темно-бурая жидкость.

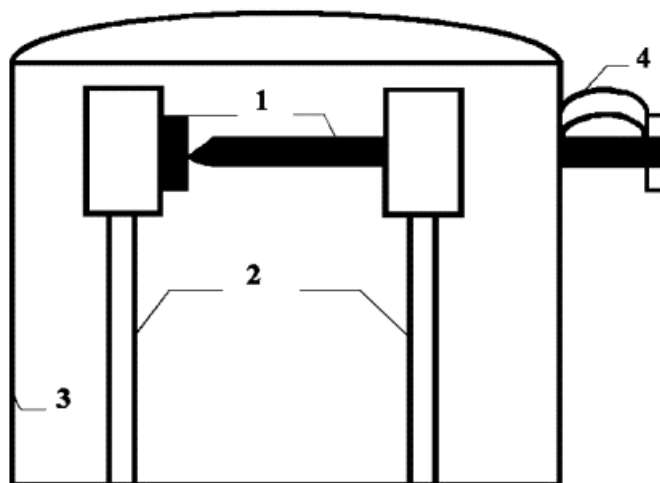


Рис. 13 Схема установки для получения фуллеренов
1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая медная шина;
3 – медный кожух, 4 – пружины [79].

При выпаривании ее во вращающемся испарителе получается мелкодисперсный порошок, вес его составляет не более 10% от веса исходной графитовой сажи, в нем содержится до 10% фуллеренов C_{60} (90%) и C_{70} (10%). Описанный дуговой метод получения фуллеренов получил название «фуллереновая дуга». В описанном способе получения фуллеренов гелий играет роль буферного газа. Атомы гелия наиболее эффективно по сравнению с другими атомами «тушат» колебательные движения возбужденных углеродных фрагментов, препятствующих их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении углеродных фрагментов. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 100 Тор. При более высоких давлениях агрегация фрагментов углерода затруднена» [79].

Что касается «колебательных движений, препятствующих объединению углеродных фрагментов в стабильные структуры» и необходимости бороться с этими колебательными движениями с помощью атомов гелия, то нас уже не удивляет, что в данном случае роль гелия, как и роль водорода в газофазном синтезе алмаза [51], определена без какого-либо физико-химического обос

нования.

Можно, конечно, искать зависимость «агрегации фрагментов углерода от давления гелия», но здесь инертный газ не гасит мифические «колебательные движения», а лишь препятствует окислению графита с образованием оксида углерода при температуре электрической дуги, поэтому вместо гелия, при получении фуллеренов, несомненно, можно применять и аргон.

В то же время с учетом излагаемых нами позиций становится совершенно очевидно, что фуллерены, как безводородная форма углерода, могут быть получены только при мгновенном нагреве графита – лучом лазера или электрической дугой. При этом фуллерены, в отличие от алмаза синтезируемые в «открытом пространстве», должны представлять собой, скорее всего, некое «протоалмазное» вещество.

Из изложенного следует также, что, соглашаясь с реальностью существования множества линейных и пространственных форм безводородного углерода, рассмотренных, например в работе [80], мы, тем не менее, не можем допустить возможность образования безводородных форм углерода посредством низкотемпературного синтеза.

Таким образом, возможность синтеза таких цепных форм углерода, как карбин и поликумулен, путем низкотемпературной «окислительной дегидрополиконденсации ацетилен», описанной в работах [33–35], представляется в высшей степени сомнительной.

Х. Является ли углерод единственным веществом, в формировании структуры которого столь выдающуюся роль играет водород, или существуют другие вещества с аналогичным характером превращения под влиянием небольших количеств водорода? Если в этом плане рассмотреть элементы подгруппы углерода IV группы периодической системы элементов, то нельзя не обратить внимание на то, что подобный углероду «полиморфизм» в формировании кристаллической структуры характерен для еще одного элемента этой подгруппы – олова.

Точно так же, как вышеописанный переход алмаза в графит происходит в результате взаимодействия углерода с водородом, превращение белого олова в серое, по мнению ряда исследователей, имеет место в результате насыщения олова водородом. Вот что по этому поводу сказано, например, в работе [31]:

«В связи с этим представляет чрезвычайный интерес вопрос об аллотропии олова. Как известно, превращение белого олова в серое сопровождается резким изменением свойств, и в первую очередь плотности. Серое олово имеет плотность 5.846 г/см^3 , а белое олово в литом состоянии 7.295 г/см^3 . По данным, приводимым Я.С. Уманским, превращение белого олова в серое сопровождается увеличением объема на 25.6%.

Обычное белое олово при переходе в серое рассыпается в мельчайший порошок («оловянная чума»). Столь резкого увеличения объема, сопровождающегося существенным изменением свойств, например утратой металличе

ской проводимости, не наблюдается ни в одном другом случае аллотропического превращения в металлах.

Далее, многочисленными исследователями и практикой установлено, что переход белого олова в серое даже при очень низких температурах может не иметь места, если белое олово не будет предварительно заряжено «затравкой» серого олова. Пораженное оловянной чумой олово может быть превращено в обычное олово только путем переплавки. Наконец, имеются сведения о том, что оловянное покрытие, нанесенное методом горячего лужения, обладает большей устойчивостью, чем электролитическое покрытие, при котором, как известно, одновременно с оловом на катоде осаждается водород.

Все эти данные позволяют предположить, что переход белого олова в серое представляет собой в действительности результат окклюзии белым оловом значительных количеств водорода».

Изложенное может быть дополнено данными, приведенными в работе [14]:

«Температура перехода, при которой обе формы (олова) находятся в равновесии, равна 13.2 °С. Эти две формы различаются между собой первичной координацией и, очевидно, характером межатомных связей, поэтому, как и в случае углерода, следует ожидать, что переход должен происходить медленно. Однако наблюдать это превращение не так трудно, как переход алмаза в графит, хотя различие энергий между двумя формами олова примерно такое же, как и у двух форм углерода ...»

Эта аналогия просто удивительна. Как и в случае перехода алмаза в графит, превращение белого олова в серое характеризуется понижением плотности вещества, связано с переходом в порошкообразное состояние и сопровождается незначительным изменением энергии образования при значительном изменении свойств, и все это происходит под влиянием сравнительно небольших количеств водорода.

В тех случаях, когда полиморфизм вещества обусловлен влиянием водорода, анализ происходящего осложняется тем обстоятельством, что определение содержания водорода в веществе в небольших количествах из-за малого его атомного веса является сложной задачей, зачастую недоступной обычным методам физико-химического анализа.

Описанная аналогия полиморфных превращений у веществ на основе элементов IV группы – углерода и олова – характерна и для некоторых сложных веществ. Она наблюдается, например, у одного из соединений типа $A^{III}B^{IV}$ – нитрида бора BN. Соединения типа $A^{III}B^{IV}$ кристаллизуются или в кубической структуре сфалерита (антимониды, арсениды и фосфиды индия, галлия и алюминия), которая относится к алмазоподобным структурам, характерным для элементов IV группы, или в гексагональной структуре вюрцита (нитриды индия, галлия и алюминия), которая в общем тоже близка к алмазоподобной структуре. И только нитрид бора кристаллизуется или в гексагональной слоистой графитоподобной структуре (отличающейся от графита

отсутствием сдвига между гексагональными сетками), или в алмазоподобной структуре сфалерита и вюрцита.

Мы уже отмечали, что там, где мы сталкиваемся с явлением полиморфизма кристаллических структур, его причину следует искать во влиянии на вещество посторонних элементов, и прежде всего водорода. Влияние водорода характерно для формирования структуры таких полиморфных форм, при переходе в которые вещество рассыпается в порошок и монокристаллы которых не синтезированы в осязаемых размерах. Очевидно, такого рода полиморфное превращение наряду с углеродом и оловом имеет место и в случае нитрида бора. О том, что слоистая гексагональная структура нитрида бора может формироваться при наличии и под влиянием водорода, могут свидетельствовать, например, следующие данные.

Точно так же, как исходная элементарная ячейка графитовой сетки может быть представлена бензолом C_6H_6 , исходная элементарная ячейка сетки гексагонального нитрида бора может быть представлена боразолом $B_3N_3H_6$, синтезированным и изученным авторами работы [81]. И не исключено, что слоистый гексагональный нитрид бора по аналогии с графитом образуется в результате поликонденсации боразола и его полициклических производных.

Боразол – бесцветная легко подвижная жидкость, кипящая при $+53\text{ }^\circ\text{C}$ и отвердевающая при $-58\text{ }^\circ\text{C}$. «Даже при нагревании $B_3N_3H_6$ обладает значительно большей стойкостью, чем все другие летучие соединения с В-Н или В-В связями».

При нагревании «... часть $B_3N_3H_6$ превращается в водород и твердое в основном невозгоняющееся, бесцветное, часто сильно конденсированное вещество брутто-состава $(BNH)_x$. Это соединение при $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ выделяет еще какое-то количество водорода, причем внешне оно остается без заметных изменений. Оно растворяется в разбавленной HCl без выделения водорода. Характер этого, возможно, неоднородного вещества установить трудно. Приведенные опытные данные показывают, что термическое разложение $B_3N_3H_6$ происходит по уравнению:



В данном случае важно то, что твердые продукты термического разложения боразола не теряют водород полностью даже после нагрева до $900\text{ }^\circ\text{C}$, и процесс сопровождается постепенной дегидрогенизацией, как и при термообработке углеродистых веществ.

Нельзя не отметить также, что гексагональный нитрид бора, точно так же как и графит, образует слоистые соединения [13], а гексагональные сетки нитрида бора, раздвигаясь при этом, ведут себя как самостоятельные элементы структуры и сохраняют плоскостное строение.

В связи с изложенным возникает вопрос, а существует ли полиморфизм у чистых кристаллических веществ вообще, или он обусловлен наличием в этих веществах инородных элементов, и в первую очередь водорода?

«Предположения о том, – пишет автор работы [31], – что аллотропические превращения вызываются присутствием в кристаллической решетке металлов посторонних атомов и что у чистых металлов полиморфизм отсутствует, высказывались некоторыми металловедами уже давно, и хотя они не получили общего признания, но и не были до сих пор опровергнуты».

«Как известно, – замечает по этому поводу автор работы [82], – многие металловеды (Иенсен, Шейль, Свечников, Лебедев) считают даже, что полиморфизм железа – результат влияния примесей. Не считая доказанным в какой-либо мере утверждение этих исследователей, что полиморфизм в чистых металлах невозможен, мы должны все же признать справедливость мнения Курнакова о возможности появления новых аллотропических модификаций металла в результате сплавления его с другими элементами».

Подвергается сомнению также общепризнанный факт существования множества полиморфных модификаций у чистого SiO_2 . Механизм полиморфного превращения диоксида кремния изучался, например, в работе [83].

«Показано, что тридимит не существует как форма чистого SiO_2 и образуется только в присутствии достаточного количества минерализатора (Na^+). Добавка щелочного металла расширяет область стабильности кристобалита... При переходе кварца в тридимит при малых концентрациях минерализатора кристобалит образуется как промежуточная фаза».

Изучая вещества все более и более высокой степени чистоты, ученые вынуждены признавать несуществующими ранее установленные полиморфные модификации и у ряда других веществ [84].

«Предполагавшаяся ранее вторая модификация вольфрама (βW) является низшим оксидом вольфрама состава WO_3 ... Структура гексагонального хрома возникает в присутствии примесей (водород, кислород, бор)».

Число примеров влияния примесей на полиморфные превращения кристаллических структур различных веществ без труда может быть увеличено. Все это больше свидетельствует о правиле, чем об исключениях, в характере полиморфных превращений веществ. К подобным выводам приводит исследователей и анализ полиморфных превращений в случае фосфора [85].

«Так как катализаторы для превращения белого фосфора в красный поглощаются аморфным красным фосфором по мере его образования, то вполне можно предположить, что атомы катализатора действуют в качестве концевых групп молекул красного фосфора, которые можно представить себе в виде больших, беспорядочно ориентированных групп атомов фосфора, из которых каждый связан с тремя соседями.

Варианты этого предположения время от времени появлялись в литературе о красном фосфоре, но особое внимание на него было обращено в недавней работе Крафта и Парини. Эти авторы объясняют наблюдаемое различие форм и свойств красного фосфора различной степенью полимеризации и наличием разных концевых групп, которые всегда являются примесями. Они указывают, что аморфный красный фосфор, образовавшийся при облучении в

различных растворителях, включает в свою структуру примеси, содержащиеся в растворителе. В случае применения в качестве растворителей органических галогенопроизводных, органический радикал, по-видимому, сильно связывается с фосфором, так как его нельзя удалить кипячением с водой, а при окислении фосфора азотной кислотой образуются соответствующие алкил- или арилфосфиновые кислоты».

Очевидно, нельзя забывать, что не благодаря сжатию кристаллической структуры, а в результате внедрения тех или иных примесных веществ могут происходить полиморфные превращения фосфора и при воздействии на него высоких давлений. Об этом, на наш взгляд, свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные в работе [86].

«Серия опытов, проведенных с техническим желтым фосфором при давлениях до 23000 кГс/см^2 и температурах до $250 \text{ }^\circ\text{C}$, не привела, однако, к образованию черного кристаллического фосфора, хотя у Бриджмена и Джекобса полиморфное превращение происходило при более низких давлениях. Было сделано предположение, что точка превращения значительно смещается в сторону более высоких давлений и температур вследствие наличия в фосфоре растворимых примесей... После того как была проведена очистка желтого фосфора от примесей, опыты с очищенным желтым фосфором в широком интервале давлений действительно показали образование черного кристаллического фосфора».

Заметим, что черный кристаллический фосфор обладает слоистой структурой, похожей на структуру графита и гексагонального нитрида бора.

Как известно, калибровка шкал давления в устройствах для синтеза алмаза осуществляется по установленным Бриджменом полиморфным превращениям у некоторых веществ, возникающим под воздействием сверхвысоких давлений при нормальной температуре и фиксируемым по изменению электросопротивления у этих веществ. По данным Бриджмена, скачкообразное изменение электросопротивления наблюдается: у висмута при $25\,400$, у таллия при $45\,000$, у цезия при $55\,000$, у бария при $80\,000 \text{ кГ/см}^2$.

Впоследствии эта шкала давлений была уточнена Кеннеди и Ламори, по данным которых скачкообразное изменение электросопротивления имеет место: у висмута при $25\,077 \pm 93$, у таллия при $36\,209 \pm 108$ у цезия при $41\,252 \pm 986$, у бария при $59\,214 \text{ кГ/см}^2$. Из этих, как полагают, более точных данных следует, что шкала давлений, установленная Бриджменом для давлений выше $25\,000 \text{ кГ/см}^2$, была завышена примерно на 30% [87].

Уточнялись и другие реперные точки на шкале сверхвысоких давлений [88]:

«Предполагалось использовать в качестве реперной точки начало полиморфного превращения (железа) при 133 кбар . Результат оказался несколько неожиданным. Начало резкого возрастания сопротивления железа наблюдалось нами при более высоком давлении... Оно составляет $152,5 \pm 2,5$

кбар».

Совершенно иное и несколько неожиданное, на первый взгляд, объяснение полиморфное превращение железа в экспериментах со сверхвысокими давлениями получило у авторов работы [89]:

«Поразительным было различие в работе нашего аппарата и аппарата Дрикамера, состоявшее в раннем насыщении давлением. Точка перехода железа при 130 кбар должна была лежать в пределах линейной части кривой, на деле же в опытах она достигалась лишь при среднем давлении поршня порядка 17 кбар».

Сразу же «... была проведена калибровка по точке железа с пирофиллитовыми дисками вместо нитрида бора. Тогда эта точка попала на линейную часть кривой градуировки давления».

Отсюда следует, что полиморфное превращение железа определяется не только воздействием сверхвысоких давлений но и влиянием на него окружающей среды. Это влияние в некоторых случаях оказывается настолько сильным, что не только замедляет, но и полностью подавляет полиморфное превращение вещества при сверхвысоких давлениях или, наоборот, способствует ему при давлениях весьма умеренных.

Достаточно наглядное подтверждение, на наш взгляд, указанное обстоятельство получило в исследованиях, описанных в работе [90]:

«Что использовал наблюдаемые значения давлений, при которых происходил переход в висмуте при 24 500 атм, как меру «гидростатичности» той или иной среды для передачи давления. опыты проводились на простой установке высокого давления типа поршень – цилиндр, в которой чувствительный элемент, состоявший из висмутовой проволочки и стержня из хлористого серебра, помещался в твердую среду. Данные эти исследований для определенной геометрии установки приведены на фиг. 5 для сжатых порошков AgCl , Vn , MoS_2 , ZnO и Fe_2O_3 и для естественных блоков пирофиллита. Данные для ZnO и Fe_2O_3 не удалось получить непосредственно, и они были получены путем экстраполяции результатов для смеси этих порошков с порошком MoS_2 к нулевой концентрации MoS_2 ».

На рис. 14 воспроизведена фиг.5 из работы [90].

Если не связывать свойства передающих давление сред только с трением, то приведенные на рис. 12 данные прежде всего свидетельствуют о том, что полиморфное превращение висмута в зависимости от среды, в которую он помещается, происходит при весьма различных давлениях. При использовании в качестве передающей давление среды ZnO и Fe_2O_3 полиморфное превращение висмута вовсе не наблюдается или происходит при введении в них примеси MoS_2 . Во всяком случае мы можем констатировать, что вещества, используемые для калибровки шкал сверхвысоких давлений устройств для синтеза алмаза, отражают не только воздействие на них сверхвысоких давлений, но и характеризуют саму окружающую среду, как фактор, способствующий полиморфному превращению этих веществ или не способствующий ему.

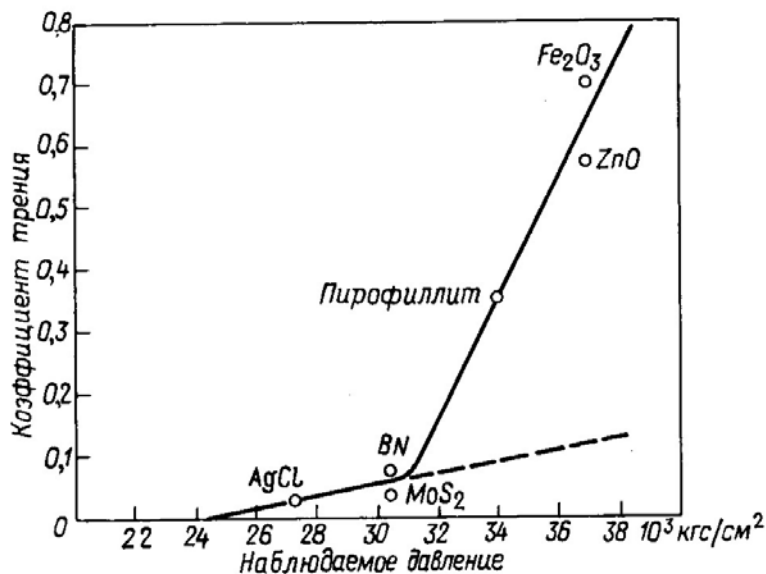


Рис. 14 Наблюдаемое давление, при котором начинается переход I-II в висмуте в зависимости от коэффициента трения [90].

Последующие исследования полиморфных превращений веществ под воздействием сверхвысоких давлений показали, что эти превращения в значительной степени зависят не только от конструкции устройств высокого давления, но и от скорости нагружения веществ давлением. В работе [91] по этому поводу, в частности, сказано:

«Важность установления истинной шкалы высоких давлений не вызывает сомнения. Трудность решения этой сложной проблемы заключается прежде всего в том, что начиная с ~ 30 кбар приходится использовать в качестве среды, передающей давление, твердое тело вместо жидкости или газа».

«Следует отметить, что Бриджмен никогда не высказывал рекомендаций использовать его данные для градуировки аппаратов по давлению».

«В 1967 г. Бэнди зарегистрировал на аппарате Балчана и Дрикамера скачки электросопротивления сплавов Fe-Co и Fe-V, связанных, по его мнению, с переходами типа (α - γ) в Fe. Им было замечено, что кривые зависимости давления превращения от концентрации Co и V в сплавах, полученных статическим и динамическим методами, расходятся прогрессирующим образом. Например, для сплава Fe-20%Co разница составляет 105 кбар...»

При исследованиях устройства высокого давления с рабочим объемом примерно 100 см^3 , описанных в работе [92], было установлено, что степень или полнота полиморфного превращения реперных металлов при сверхвысоких давлениях находится в прямой зависимости от объема передающих давление сред и даже от диаметра используемого стержня реперного металла.

«Из наших экспериментов следует, что относительная величина скачка сопротивления $\Delta R/R$ зависит от степени гидростатичности в камере высокого давления и даже от диаметра проволоочки. В то время как отношение $\Delta R/R$ в трехступенчатом аппарате с рабочим объемом $\sim 0,25 \text{ см}^3$ достигало 6–8 %, в

описываемом аппарате оно не превышало 3–4 %».

«Нами были проведены оценочные эксперименты по определению давления масла в цилиндре пресса при полиморфном переходе I–II в висмуте в зависимости от количества используемой для сжатия передающей давление среды. Опыты проводились в устройстве высокого давления типа «тороид» конструкции ИФВД АН СССР с применением в качестве передающей давление среды прессованного литографского известняка. При уменьшении количества передающей давления среды (за счет уменьшения наружного диаметра тороидального кольца) примерно на 40 % полиморфный переход I–II в висмуте происходил при давлении масла в цилиндре пресса примерно на 10 % меньше. И было совершенно неясным, какую часть нагрузки пресса передающая давление среда воспринимает только на себя и какую часть нагрузки она передает другим сжимаемым веществам, и в том числе реперному металлу – висмуту».

Таким образом, поскольку полиморфное превращение веществ зависит от целого ряда факторов, оно не может однозначно определять давление в том или ином устройстве высокого давления. Кроме того, следует иметь в виду, что калибровка по давлению устройств высокого давления проводится при комнатной температуре, а синтез алмаза осуществляется при температурах в пределах от 1200 до 4000 °С, что вносит дополнительную неопределенность в установленные давления синтеза. Заметим также, что при установлении шкалы высоких давлений по полиморфным переходам твердых веществ исследователи в области синтеза алмаза первоначально исходили из тех соображений, что превращение графита в алмаз в этих условиях происходит в твердой фазе. Однако в настоящее время предпочтение отдается возможности кристаллизации алмаза из расплава металла-катализатора, а также возможности его образования из газовой фазы. На наш взгляд, совершенно очевидно, что давления в системе, состоящей, с одной стороны, из твердых веществ, а с другой – из жидких или газообразных веществ, не могут быть одинаковыми во всех частях системы.

В связи с трактовкой превращений твердых веществ при сверхвысоких давлениях как полиморфных, нельзя не обратить внимание на условия, в которых были получены плотные модификации кварца. В работе [93] они охарактеризованы следующим образом:

«Коэс, а также Робертсон, Берч и Макдональд синтезировали двуокись кремния (SiO_2), плотность которой ($3,01 \text{ г/см}^3$) больше, чем у кварца ($2,66 \text{ г/см}^3$), и которая возникала из различных компонентов при высоких давлениях и температурах. Самая подходящая реакционная смесь состояла из сухого метасиликата натрия и диаммонийфосфата в равных количествах. Она нагревалась в течение 15 ч до 750 °С и 35 000 ат. Выход нового материала, названного коэситом, составлял около 30 мг».

В работе [94] об условиях образования коэсита сказано следующее:

«В присутствии минерализаторов, таких как H_2O , H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, при

20–35 кбар и 750–500 °С кварц превращается в коэсит; без минерализаторов эти значения составляют 90 кбар и 2000 °С. Коэсит отличают особые свойства: он нерастворим в плавиковой кислоте даже при длительном нагревании и имеет габитус роста подобный слюде».

Из приведенных данных следует, что по крайней мере в том случае, когда коэсит образуется из метасиликата натрия Na_2SiO_3 и диаммонийфосфата $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, мы имеем дело не с полиморфным превращением кварца в коэсит, а с синтезом нового вещества. С другой стороны, в этом процессе синтеза коэсита несомненным является и участие таких веществ, как H_2O , H_3BO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, поскольку с их помощью удастся необычайно резко снизить параметры образования коэсита.

Но возникает вопрос, не могла ли в этих условиях новая фаза – коэсит – образоваться в результате внедрения в кварц таких элементов, как, например, H, Na и P, которые в меньших количествах могли присутствовать и в «чистом» исходном веществе, но при этом, естественно, требовали более высоких параметров для процесса синтеза. Если в результате применения таких химических веществ, как H_2O , H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, давление, при котором кварц превращается в коэсит, могло быть снижено с 90 000 до 20 000 кгс/см², то не существует ли других, более активных химических веществ, которые позволили бы снизить давление синтеза коэсита вплоть до нормального. На этот вопрос, на наш взгляд, нельзя ответить отрицательно.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полиморфизм твердых веществ обусловлен наличием в них структурных примесей и у чистых веществ не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. Полиморфизм твердых веществ обусловлен наличием в них структурных примесей, главным образом, водорода.

2. Графит не является аллотропической модификацией углерода, стабильной при нормальных условиях, а представляет собой углеводород с очень незначительным содержанием водорода, при этом все доказательства метастабильности алмаза при нормальных условиях являются ошибочными.

3. Безводородные формы углерода – алмазы и фуллерены – образуются при мгновенном нагреве углеродсодержащего вещества, причем к образованию алмаза ведет мгновенный нагрев графита и газообразных соединений углерода в герметичном объеме (реакционной камере), а к образованию фуллереновых структур приводит мгновенный нагрев графита в открытом пространстве.

4. Возможность образования цепных безводородных полимеров углерода (карбина) путем низкотемпературной «окислительной дегидрополиконденсации ацетилена» представляется в высшей степени сомнительной.

ГЛАВА 2

РОЛЬ ВОДОРОДА В ТВЕРДОФАЗНЫХ УГЛЕРОДВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

I. Если ограничиться минимально возможным числом основных исходных веществ, участвующих в химической реакции – двумя и минимально возможным числом получаемых продуктов – одним, то по агрегатному состоянию тех и других веществ химические реакции могут быть подразделены на три класса, объединяющие по шесть типов реакций (таблица 10).

Таблица 10.

ТИП РЕАКЦИИ	АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ			
	ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА	ПРОДУКТЫ РЕАКЦИЙ		
		КЛАСС I	КЛАСС II	КЛАСС III
1	Г + Г	Г	Ж	Т
2	Ж + Г	Г	Ж	Т
3	Т + Г	Г	Ж	Т
4	Ж + Ж	Г	Ж	Т
5	Т + Ж	Г	Ж	Т
6	Т + Т	Г	Ж	Т

В отличие от основных исходных веществ в химической реакции могут участвовать вспомогательные вещества (разбавители, растворители, плавни и т.п.), а в отличие от целевого продукта реакцию может сопровождать образование побочных продуктов (в углеродвосстановительных технологических процессах чаще всего – оксида углерода), которые в целях упрощения классификации химических реакций в таблице 1 не учтены.

Агрегатное состояние целевого продукта реакции может оказывать активное влияние на ход самой реакции, а именно:

1. Смещать химическое равновесие в сторону образования продукта реакции за счет естественного удаления последнего из зоны реакции.

2. Нарушать контакт между реагирующими веществами при расположении продукта реакции на границе раздела фаз.

3. Способствовать улучшению контакта между исходными веществами благодаря растворению, по крайней мере, одного из них в продукте реакции.

Течение химических реакций определяется и рядом других факторов, среди которых немаловажное значение имеет степень соприкосновения взаимодействующих веществ. Если проанализировать возможный характер соприкосновения последних, то в соответствии с вышеприведенной классификацией он может быть представлен в виде нижеследующих типов химических реакций.

Тип 1. Если оба исходных вещества находятся в газообразном состоянии, то возможность взаимодействия между ними не имеет ограничений, прису

щих вышерассмотренным типам химических реакций. Образование продукта реакции в твердом виде в этом случае способствует течению реакции.

Тип 2. Если один из исходных компонентов реакции, находящийся в жидком состоянии, реагирует с компонентом, находящимся в газообразном состоянии, степень химического взаимодействия может быть более или менее существенной лишь в том случае, когда продукт реакции удаляется с поверхности раздела фаз. Продукт реакции в твердом виде, образуясь на поверхности раздела фаз, ограничивает взаимный доступ реагирующих веществ и прекращает взаимодействие между ними.

Тип 3. Взаимодействие между веществами, находящимися в твердом и газообразном состоянии, может быть эффективным в случае образования продукта реакции в жидком или газообразном виде и вывода его из зоны реакции. При образовании продукта реакции в твердом виде течение реакции осложняется процессом диффузии газа через твердое вещество.

Тип 4. Несмешивающиеся химически взаимодействующие жидкости образуют также небольшую поверхность соприкосновения между собой. И если в результате реакции на границе раздела фаз образуется продукт в твердом виде, то реакция между жидкими исходными веществами также будет затухать. Наилучшую возможность для химического взаимодействия представляет случай, когда обе реагирующие жидкости взаимно растворимы.

Тип 5. Соприкосновение исходных веществ в случае, когда одно из них при химическом взаимодействии находится в твердом состоянии, а другое – в жидком, является несколько большим (имеется поверхность контакта). Взаимодействие между исходными веществами должно возрастать при растворении твердого компонента в жидком, а в случае образования продукта реакции в твердом виде оно должно замедляться.

Тип 6. Точечное соприкосновение исходных веществ в твердых агрегатных состояниях обычно является совершенно недостаточным для достижения практически эффективных скоростей химических реакций. Причем и точечные контакты между твердыми реагирующими веществами нарушаются в случае образования между ними продукта реакции также в твердом виде.

Реакции типов 1–5 всех трех классов широко распространены в химической технологии и благодаря сравнительно мягким температурным условиям, как правило, довольно легко идентифицируются по агрегатному состоянию участвующих в реакции веществ. Много сложнее обстоит дело с так называемыми твердофазными реакциями типа 6 классов I, II и III, возможность интенсивного протекания которых по заключению ряда исследователей [95] весьма ограничена. Но именно к этому типу реакций должны быть отнесены интересующие нас твердофазные углеродвосстановительные процессы.

«Механизм этих реакций в твердом состоянии, – пишет А.М. Гинстлинг [96], – трактуется обычно по Тамману, как непосредственное взаимодействие между твердыми веществами, происходящее за счет отрыва частиц (атомов, молекул, ионов или комплексов) от кристаллической решетки одного реаген

та и проникновения их в решетку другого реагента без предварительного перехода в газообразное или жидкое состояние».

Исходя из чисто физической характеристики порошкообразного состояния веществ и прежде всего - величины поверхности контакта между твердыми частицами, А.М. Гинстлинг пришел к выводу, что «интенсивная массопередача в процессах химического превращения смесей твердых веществ вполне возможна при участии газовой или жидкой фазы в этих процессах», а «относительная роль строго твердофазного механизма протекания реакции в интенсивном процессе взаимодействия твердых веществ в реальных условиях может быть лишь весьма незначительной».

Справедливость этого заключения мы покажем на примере ряда углерод-восстановительных технологических процессов, отличающихся по агрегатному состоянию целевого продукта.

II. В качестве примера химической реакции типа 6 класса I рассмотрим технологический процесс электротермического получения фосфора.

Исходным сырьем для производства фосфора электротермическим методом служит фосфорнокислый кальций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, имеющий температуру плавления 1780°C , а в качестве восстановителя применяются различные углеродистые материалы (каменноугольный кокс, антрацит и т.п.), которые в широком интервале температур находятся в твердом агрегатном состоянии.

Процесс получения фосфора протекает в условиях температур, не превышающих 1500°C , благодаря осуществлению реакции по уравнению:



Вводимый в шихту диоксид кремния SiO_2 (кварцевый песок) плавится при температуре 1710°C , но в результате взаимодействия с оксидом кальция CaO (температура плавления которого 2600°C) образует всевозможные легкоплавкие силикаты кальция. По диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ молекулярному соотношению $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 2/3$ соответствует эвтектический сплав состава $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\text{CaO} - 54$ и $\text{SiO}_2 - 46$ мас.%), имеющий температуру плавления 1440°C [97].

Легкоплавкие силикаты кальция служат растворителем для фосфорнокислого кальция и способствуют переводу последнего из твердого состояния в жидкое. Соответственно этому на начальном этапе процесса шихта в печи сильно перегревается открытой электрической дугой, а после появления расплава печь входит в вышеуказанный температурный режим, и шихта нагревается за счет электросопротивления.

Следовательно, технологический процесс электротермического получения фосфора должен быть отнесен к химическим реакциям типа 5 класса I, в которых основные исходные вещества находятся в жидком и твердом агрегатном состоянии, а целевой продукт реакции – в газообразном. Переводу одного из исходных веществ из твердого состояния в жидкое способствует

вспомогательное вещество – диоксид кремния, побочными продуктами реакции являются жидкий силикат кальция и газообразный оксид углерода. Возможность осуществления этого технологического процесса достигается достаточно дорогим путем: для получения 1 т целевого продукта – фосфора оказывается необходимым производить до 10 т побочного продукта – силиката кальция (шлака).

Вот как характеризуется в работе [98] процесс восстановления фосфатов кальция до фосфора углеродистыми восстановителями на низкотемпературной – твердофазной – стадии:

«... процессы с участием твердой и газовой фаз, имеющие место в заводской печи, не играют решающей роли. ...уменьшение содержания связанного фосфора в шихте имеет место только после появления жидкой фазы.

Даже в лабораторных условиях, где применялась более мелкая шихта, чем в заводской печи, и большой избыток углерода, до начала спекания восстанавливается не более 5–8% руды до элементарного фосфора. Стало быть, подавляющая часть процесса взаимодействия между кусковыми материалами протекает восстановлением жидких шлаков».

Однако, как это удалось показать автору работы [99], степень низкотемпературного – твердофазного – восстановления фосфатов кальция до фосфора углеродистым восстановителем может быть значительно увеличена, если процесс осуществлять в токе водорода.

«Навеска шихты в фарфоровой лодочке подвергалась науглероживанию при 1100 °С ($V_{CH_4} = 100$ мл/мин). После чего извлекалась из реактора и для определения количества осевшего углерода взвешивалась. Оказалось, что за 1 час на лодочке с содержимым оседало 0.7–0.8 г углерода. Науглероженные шихты помещались в другой реактор и при 1300 °С в течение 1 часа в токе водорода или азота подвергались восстановлению. Результаты опытов представлены в таблице...» (таблица 11).

Таблица 11

Состав шихты	Скорость подачи газа (мл/мин)		Восстановленный P_2O_5 (%)
	H_2	N_2	
$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2$	–	50	13.8
То же	50	–	54.4
$Ca_3(PO_4)_2 + 3Al_2O_3$	–	50	12.2
То же	50	–	56.0
$Ca_3(PO_4)_2 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	–	50	11.7
То же	50	–	65.1
$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2$ (*)	–	50	64.0
То же	50	–	84.0

(*) Науглероженная шихта была растерта в ступке, после чего подверглась восстановлению.

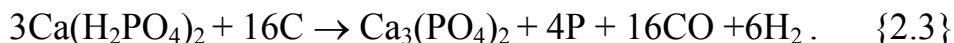
Если сравнить степень восстановления науглероженной шихты и шихты, тщательно перемешанной с пиролизным углеродом, то увидим, что степень восстановления во втором случае почти в 4–5 раз выше, а при пропуске через реактор водорода она выше почти в 6 раз. Здесь уместно отметить, что восстановление науглероженных шихт в атмосфере водорода протекает почти в 4–5 раз быстрее, чем в атмосфере азота. Это доказывает, что водород способен ввести в реакцию большое количество малоактивного углерода.

Приведенные данные, на наш взгляд, убедительно свидетельствуют о том, что жидкофазный процесс восстановления фосфатов кальция до фосфора по реакции {2.1} может быть с успехом заменен «твердофазным», если при этом наряду с твердым углеродистым восстановителем использовать водород. Отсюда следует, что присутствие водорода имеет большое значение в твердофазных углеродовосстановительных процессах.

Удивительно, что история развития производства фосфора начиналась как раз с технологического процесса восстановления фосфата кальция углеродистым восстановителем в присутствии водорода. До электротермического способа получения фосфора (1890 г) существовал так называемый кислотный способ [100], по которому трикальцийфосфат обработкой разбавленной серной кислотой сначала переводился в монофосфат кальция по реакции:



а затем полученный монофосфат кальция восстанавливался углем в ретортных печах при температуре 1000–1170 °С по реакции:



Степень извлечения фосфора по приведенной реакции теоретически не должна превышать 66% (в данной трактовке механизма процесса), а практически она не превышала и 50%.

На наш взгляд, низкая степень извлечения фосфора по реакции {2.3} объясняется тем, что водород улетучивался из реакционной зоны значительно раньше, чем могло быть достигнуто более полное восстановление фосфата кальция.

III. Более ярким примером химических реакций типа б, но относящихся к классу II может служить электротермическое получение карбида кальция. В промышленных условиях он получается в дуговых электрических печах в результате взаимодействия оксида кальция с углеродистым восстановителем (кокс, антрацит и т.п.) при температурах, не превышающих 2000 °С, по реакции:



В чистом виде карбид кальция плавится при температуре 2300 °С, но в смеси с оксидом кальция образует более легкоплавкие сплавы. По диаграмме

состояния в системе $\text{CaC}_2\text{--CaO}$ имеется эвтектика состава $\text{CaC}_2\text{--}68$ и $\text{CaO--}32$ мас.% с температурой плавления 1750°C .

«Реакция между твердыми компонентами шихты (CaO и C), – сказано в работе [100], – имеет существенное значение только в начальный период работы печи, до того как образовалась жидкая фаза. После появления жидкой фазы образование CaC_2 основывается на процессах последовательного растворения твердых кусков извести в расплавленной эвтектике $\text{CaC}_2\text{--CaO}$ и на взаимодействии полученных расплавов с твердым углеродом».

Технический карбид кальция так и выпускается в виде сплава с оксидом кальция, в котором CaC_2 содержится не более 80%.

Таким образом, взаимодействие исходных веществ в процессе промышленного получения карбида кальция не является твердофазным и должно быть отнесено к химическим реакциям типа 5 класса II.

Обратим внимание на важное для последующего изложения обстоятельство. В тех случаях, когда углерод в качестве восстановителя участвует в химических реакциях, исходное сырье, как правило, строго регламентируется по содержанию влаги и летучих веществ, содержащих водород. При получении фосфора это мотивируется нежелательным процессом образования фосфина PH_3 , а в производстве карбида кальция – разложением последнего водой. В этих случаях влага недопустима и в связи с дополнительным расходом углерода на ее восстановление.

IV. В качестве примера химических реакций типа 6 класса III, рассмотрим механизм образования карбида кремния в условиях его промышленного производства.

Карбид кремния получается в мощных электрических печах сопротивления. Нагревательным элементом печи является керн, выполненный из крупнокускового углеродистого материала. Основным исходным сырьем для производства карбида кремния служат кварцевый песок и нефтяной кокс. Шихта располагается концентрически вокруг керна. Процесс получения карбида кремния – периодический.

Технология промышленного производства карбида кремния подробно описана, например, в работе [101]. Наиболее характерными ее особенностями, важными для проводимого анализа, являются следующие:

1. Карбид кремния в качестве целевого продукта реакции образуется в твердом виде, не проходя через жидкую фазу.

2. Основные компоненты шихты также не образуют жидкой фазы. Кварц лишь слегка размягчается, но не приобретает достаточной текучести и не создает жидкой ванны.

3. Образование карбида кремния из указанных исходных веществ происходит и при более низких температурах ($1300\text{--}1600^\circ\text{C}$), чем температуры, достигаемые в печи ($2200\text{--}2500^\circ\text{C}$).

В настоящее время общепризнанным является механизм образования карбида кремния, по которому последний получается в результате взаимо

действия газообразного силицирующего агента (SiO_2 , SiO , Si) с твердым углеродистым материалом [102]:

«Вначале скрытокристаллический карбид кремния возникает вокруг углеродистых зерен и по трещинам в них. Затем в результате диффузии силицирующего агента процесс перерождения углеродистого материала идет глубже и от последнего остаются лишь реликты; в итоге углеродистый материал полностью замещается карбидом кремния».

Подобное толкование механизма образования карбида кремния, на первый взгляд, может показаться приемлемым, но с помощью этого механизма нельзя объяснить образование карбида кремния на поверхности и кварцевых частиц, замеченное авторами этой же работы:

«В образцах карбида кремния ВАЗ из зоны силоксикона наблюдалось интенсивное явление образования псевдоморфозы SiC по кремнезему. Эта разновидность скрытокристаллического SiC обычно наполнена мельчайшими включениями элементарного кремния ...»

В приведенном источнике речь идет об образовании карбида кремния на поверхности частиц, независимо от того, представлены они графитом или кварцем, что может произойти только в результате химического газофазного осаждения карбида кремния. Естественно полагать, что при температурах ниже точки плавления кремнезема карбид кремния на частицах SiO_2 не может образоваться в результате испарения - конденсации.

Интересно заметить, что в работе [103] промышленный процесс производства карбида кремния с современных позиций охарактеризован следующим образом:

«Изобретение Ачесоном промышленного способа производства карбида кремния в 1893 году явилось третьей (после газуплотнения угольных нитей и осаждения никеля из его карбонила) важной отраслью использования процессов газофазного осаждения. Однако процесс Ачесона включает настолько сложные реакции, что только недавно была обнаружена важность в этом процессе газофазных реакций».

Еще в тридцатые годы Отто Руфф писал [104]: «Я убежден, что при производстве карборунда также возможно достигнуть улучшения состава содержащейся в печи газовой фазы и, таким образом достигнуть ускорения процессов рекристаллизации». Однако в последующие годы исследованиям роли газовой фазы в промышленном процессе образования карбида кремния и возможности ее корректировки с целью оптимизации процесса должного внимания уделено не было.

Рассмотрим поведение основных компонентов шихты при их нагревании в промышленной электрической печи для производства карбида кремния. При температуре плавления кремнезема (1710°C) давление его паров составляет величину порядка нескольких мм.рт.ст., а при температуре 1850°C оно достигает значения нескольких десятков мм.рт.ст. При температуре свыше 2200°C давление паров SiO_2 становится равным нескольким сотням мм.рт.ст.

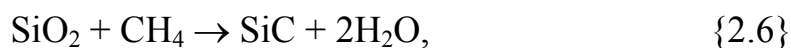
Следовательно, при температурах, достигаемых в печи в условиях промышленного производства карбида кремния, количество диоксида кремния в газовой фазе довольно значительно, и процесс образования карбида кремния через газообразный кремнезем представляется весьма реальным.

Теперь рассмотрим, какой вклад в создание газовой фазы углеродсодержащих веществ вносит второй компонент шихты – нефтяной кокс. Представлять графит и тем более нефтяной кокс в виде чистого углерода на основании изложенного в главе 1 настоящей работы никаким образом нельзя. Нефтяной кокс при нагревании до температуры 1000 °С выделяет около ~11 мас.% летучих газообразных веществ, в основном водорода и углеводородов. С повышением температуры нагрева нефтяного кокса общее количество выделяющихся газообразных веществ становится еще большим. Обычный состав летучих веществ, выделяющихся при нагреве нефтяного кокса до 1000 °С, представляет собой [105]: CH₄ – 8-12; H₂ – 60-80; CO – 0.5-3.2; CO₂ – 0.5-0.8; C_nH_m – 0.1-0.5 мас.%, то есть летучие вещества состоят, в основном, из метана и водорода – эффективных восстановителей.

Оценим эффективность возможного участия метана и водорода, выделяющихся из нефтяного кокса, в процессе восстановления SiO₂ до SiC в промышленных условиях. При стехиометрическом составе шихты для осуществления реакции:



на каждые 60 кг кварцевого песка требуется 36 кг нефтяного кокса (если последний считать чистым углеродом). Если допустить, что восстановление SiO₂ до SiC происходит за счет метана по реакции:



то на каждые 60 кг кремнезема потребуется 16 кг метана, что от требуемого количества нефтяного кокса составляет 44.5 мас.%. Такого количества метана за счет летучих веществ нефтяного кокса, естественно, не получить (при 1000 °С из нефтяного кокса выделяется примерно 1.1 мас.% CH₄). Но для того, чтобы получить это количество метана гидрогенизацией углерода нефтяного кокса в условиях промышленной печи, нужно всего лишь 4 кг водорода или 11.1 мас.% от требуемого количества нефтяного кокса. Близкое к этому количество водорода (при 1000 °С из нефтяного кокса выделяется ~8.8 мас.% H₂) в составе углеродистой части шихты имеется.

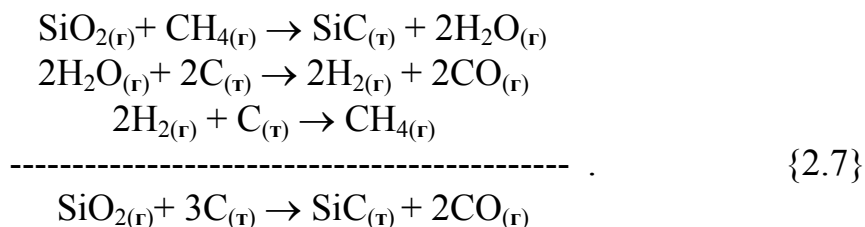
Источником недостающих по балансу количеств метана и водорода могут служить:

1. Избыток нефтяного кокса по сравнению со стехиометрическим составом шихты за счет углеродистого материала зерна печи, состоящего в основном из свежего нефтяного кокса.

2. Летучие газообразные вещества древесных опилок, вводимых в шихту с целью повышения ее газопроницаемости.

3. Регенерация водорода в результате восстановления образующейся H_2O за счет взаимодействия с углеродом нефтяного кокса и в связи с этим многократное использование водорода в процессе его движения от керна печи к периферии в качестве агента, газифицирующего углерод.

На основании изложенного образование карбида кремния в условиях его промышленного производства может быть представлено в виде последовательно повторяющегося цикла следующих химических реакций:



Основной реакцией процесса, приводящей к образованию целевого продукта – карбида кремния в твердом виде, следует считать реакцию взаимодействия между газообразными кремний- и углеродсодержащими исходными веществами, то есть реакцию типа 1 класса III. Водород при этом играет роль вспомогательного вещества, способствующего газификации исходных компонентов шихты, а оксид углерода является побочным продуктом, образующимся на последнем этапе процесса.

При высоких температурах гидрогенизация углерода до CH_4 может и не происходить, завершаясь образованием таких газообразных углеводородных радикалов, как, например, CH_3 , CH_2 и CH , или других углеводородов с еще меньшим содержанием водорода, но устойчивых при высоких температурах, которые в равной степени с метаном являются эффективными газообразными восстановителями. За счет взаимодействия с водородом может происходить и восстановление диоксида кремния до SiO и Si или даже до SiH , SiH_2 , SiH_3 и SiH_4 , способствующее повышению летучести кремнийсодержащего компонента шихты до значительной при сравнительно низких температурах.

Обычно, проводя термодинамические расчеты с целью определения вероятности протекания тех или иных химических реакций в процессе образования карбида кремния, рассматривают энергетический эффект каждой предполагаемой реакции в отдельности, забывая о возможности оценки этих реакций по их суммарному энергетическому эффекту. Если серию вышеприведенных химических реакций {2.7} рассматривать с этих позиций, то с точки зрения химической термодинамики каждая из слагаемых реакций является возможной в условиях образования карбида кремния, поскольку возможна суммарная реакция.

Но о какой газификации исходных компонентов шихты в промышленном процессе производства карбида кремния за счет водорода и водородсодержащих газообразных веществ можно говорить, если процесс получения карбида кремния длится около 30 ч, а содержащиеся водород, влага шихты и летучие вещества нефтяного кокса должны удалиться из печи в течение первых

часов кампании (температура зерна печи достигает 2000 °С после 8–10 ч работы)? В том, что это не так, нас убеждают данные о составе отходящих из печи газообразных продуктов протекающих в ней химических реакций, заимствованные из работы [106] и приведенные в таблицах 12 и 13.

Таблица 12

Время от начала кампании, ч	Содержание газообразных веществ при получении зеленого SiC, об. %							
	У поверхности				В зерне			
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
1	5.6	36.9	54.4	3.1	2.8	48.8	49.1	-
2	3.2	47.0	-	-	1.8	56.0	-	-
4	2.1	85.9	12.0	-	1.6	81.4	16.0	0.5
7	3.0	72.0	25.0	-	1.4	77.8	12.0	-
10	2.1	69.5	28.0	-	1.5	92.7	5.0	-
12	1.9	73.6	23.0	-	0.8	93.6	4.5	-
15	2.2	66.1	31.7	-	0.8	95.2	4.0	-
17	1.3	95.5	3.4	0.1	1.2	92.3	6.4	-
19	1.4	84.4	15.0	-	0.8	90.7	8.3	-
23	1.5	83.2	14.3	-	0.8	89.0	9.8	-

Таблица 13

Время от начала кампании, ч	Содержание газообразных веществ при получении черного SiC, об. %							
	У поверхности				В зерне			
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
2	1.5	59.0	-	-	1.1	64.2	-	-
4	1.1	79.0	-	-	0.8	84.3	-	-
7	1.7	86.8	11.0	-	0.9	86.8	12.1	-
10	1.9	77.2	22.5	-	0.4	87.4	-	-
12	1.7	77.8	20.5	-	1.5	85.8	12.0	-
15	1.7	-	-	-	1.4	86.7	-	-
17	1.8	82.0	-	-	1.5	78.8	-	-
19	1.9	85.0	-	-	1.6	87.0	-	-
23	1.5	84.5	-	-	1.5	86.2	-	-
26	2.7	83.3	14.0	-	1.9	84.9	13.2	-

При рассмотрении результатов анализа газообразных продуктов химических реакций, протекающих в печи для производства карбида кремния, удивляет обилие водорода, выделяющегося не только у поверхности, но и в зерне печи, и не только в начале, но и в течение всей кампании. Ведь если образование карбида кремния в промышленных условиях происходит по реакции {2.5}, то о получении водорода в качестве побочного продукта реакции вообще нельзя говорить. Но утверждать, что источником водорода в течение всей кампании производства карбида кремния являются только загруженные в печь исходные вещества тоже нельзя. Печи для производства карбида кремния относятся к открытому типу и источником поступления водорода в них может служить влага из окружающего воздуха. Не исключено, что скорость образования карбида кремния в промышленных условиях лимитирует

ся именно этим процессом поступления в печь водородсодержащих веществ.

Таким образом, есть достаточные основания полагать, что образование карбида кремния в промышленных условиях происходит в результате взаимодействия между газообразными кремний- и углеродсодержащими веществами, а образовавшийся карбид кремния осаждается из газовой фазы на различных твердых поверхностях.

Из изложенного следует также, что длительное нагревание шихтовых материалов в электрической печи до весьма высоких температур обусловлено, прежде всего, необходимостью их газификации. Для того чтобы получить требуемое для реакции количество газообразных кремнийсодержащих компонентов, кремнезем достаточно нагреть до температуры порядка 1600 °С. Что же касается газообразных углерод- и водородсодержащих веществ, то их выделение из нефтяного кокса происходит неравномерно и с повышением температуры более 1000 °С становится все меньше. Для того, чтобы компенсировать недостаток этих компонентов, необходимых для полного восстановления SiO_2 до SiC , приходится длительно перегревать углеродистую часть шихты, доводя температуру в керне печи до 2500 °С, в то время как для образования карбида кремния достаточно более низких температур.

Отсюда вытекает вывод о необходимости введения в печь для производства карбида кремния водородсодержащих веществ, разлагающихся или взаимодействующих с углеродом кокса при высоких температурах с выделением водорода. Таким путем можно снизить рабочую температуру процесса и сократить его продолжительность.

Имеются ли какие-либо экспериментальные данные, свидетельствующие об образовании карбида кремния в промышленных или лабораторных условиях в результате химического газофазного осаждения? (Под химическим газофазным осаждением подразумевается образование карбида кремния в газовой фазе из газообразных исходных веществ с последующим его осаждением на любых твердых поверхностях).

Наиболее ярким подтверждением факта образования карбида кремния из газовой фазы является его получение при производстве кварцевого стекла. Для плавки непрозрачного кварцевого стекла применяют закрытые электрические печи сопротивления с вертикально расположенным графитовым нагревателем, вокруг которого насыпается кварцевый песок (рис.15). После включения печи температура нагревателя быстро повышается до 1900–2000 °С и происходит оплавление близлежащих слоев кварцевого песка. Образующиеся при нагреве газообразные продукты создают определенное избыточное давление, отодвигающее наплавленный блок кварца на некоторое расстояние от графитового нагревателя. Продолжительность плавки колеблется от 0.5 до 4–5 ч. [107].

Несмотря на то, что непосредственный контакт между графитовым нагревателем и кварцевым блоком отсутствует и продолжительность плавки невелика, графитовый нагреватель покрывается при этом плотным серо-зеленым

слоем кристаллического карбида кремния толщиной от десятых долей миллиметра до 2 мм. Образующийся слой карбида кремния, по данным химического анализа, содержит 97.5% карбида кремния и около 1.5% кремния. Карбид кремния в данном случае получается несомненно по реакции {2.7}.

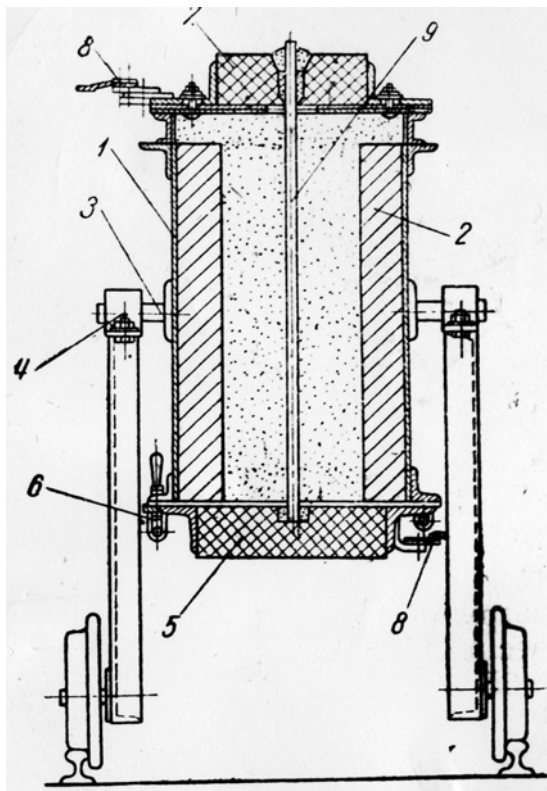


Рис.15 Электродпечь сопротивления для плавки кварцевого стекла [107]
1 - стальной кожух; 2-футеровка; 3 - цапфы; 4 - станина; 5 - нижний электрод; 6 - защелка;
7 - верхний электрод; 8 - шины электропитания; 9 - графитовый нагреватель.

Авторами работ (108–110) проводились опыты в лабораторной электрической печи сопротивления конструкции, аналогичной показанной на рис. 15, но имеющей существенное отличие: корпус печи в верхней и нижней части был снабжен двумя патрубками, предназначенными для ввода газообразных соединений в реакционный объем печи и вывода из него газообразных продуктов реакции. Было установлено, что графитовый нагреватель при температуре 2000 °С в токе водорода разрушается в течение нескольких минут. (Разрушение графита в этих условиях, естественно, происходит в результате гидрогенизации углерода, то есть в результате образования газообразных углеводородных соединений). Если при температуре графитового нагревателя 1850 °С в реакционную зону вместе с водородом подать четыреххлористый кремний, который сам по себе в этих условиях не взаимодействует с графитом, то на графитовом нагревателе в зоне охлаждаемых контактов образуется слой карбида кремния (рис.16). Контакт этого слоя с графитовым нагревателем, частично разъеденным водородом, буквально, точечный. Образование

карбида кремния в данном случае происходит по реакции:



Образующийся в этих условиях карбид кремния, как и в случае плавки кварцевого стекла, по данным рентгеноструктурного анализа имеет кубическую структуру и, что очень существенно, тот и другой карбид кремния имеет характерную для осажденных из газовой фазы веществ ориентацию кристаллов: они располагаются своими плоскостями наиболее плотной упаковки атомов $\{111\}$ параллельно поверхности осаждения.



Рис. 16 Кубический карбид кремния (зеленый), полученный путем газофазного осаждения на графитовом нагревателе.

Таким образом, приведенный анализ восстановительных технологических процессов показывает, что процессы с участием твердого углерода не могут быть отнесены только к твердофазным химическим реакциям типа б, так как в химическом взаимодействии всегда принимает участие жидкая или газовая фаза основных реагирующих веществ.

В том случае, когда восстанавливаемое вещество при температуре процесса образует жидкую фазу, восстановление может осуществляться непосредственно твердым углеродом. Если же восстанавливаемое вещество находится в твердой фазе, его восстановление твердым углеродом возможно только при участии газообразного реагента – водорода, при этом восстановительные процессы, протекающие с участием твердого углерода, могут быть дополнительно интенсифицированы путем подачи в реакционную зону водородсодержащего вещества, например водяного пара.

Данное утверждение является справедливым и для наиболее распространенного твердофазного процесса, описываемого химической реакцией типа б класса III, – прямого восстановления оксида железа.

V. Процессы бескоксового получения железа в твердой фазе классифици

руются, как правило, по следующим признакам:

- в зависимости от агрегатного состояния восстановителя различают прямое восстановление – твердым углеродистым материалом и косвенное восстановление – газообразными реагентами (H_2 , CO);

- в зависимости от применяемого технологического оборудования процессы делятся на непрерывные, осуществляемые в шахтных, вращающихся и проходных печах, и периодического действия – в ретортных печах.

В качестве примера интересующего нас процесса прямого восстановления оксида железа, то есть, получения губчатого железа с использованием твердого углеродистого восстановителя, рассмотрим промышленные способы непрерывного действия: «Хоганес» и «Хит Фаст», описание которых заимствовано из работы [111].

О способе «Хоганес» в работе [111] сказано следующее:

«Губчатое железо, получаемое в проходных печах, используется главным образом в порошковой металлургии. Особые требования к химическому составу железного порошка определяют отличительные черты такого производства: высокая чистота сырья и достижение высокой степени восстановления. Процессы получения губчатого железа в проходных печах характеризуются сравнительно низкой производительностью, что повышает стоимость продукции и ограничивает их применение. Способ «Хоганес» получил наибольшее промышленное применение в производстве железного порошка. Концентрат или окалина и смесь угля с известняком отдельными несмешивающимися слоями загружают в круглые керамические капсулы. Капсулы с шихтой на вагонетках непрерывно подают в туннельную печь, где их нагревают, выдерживают при 1150–1200 °С и охлаждают, после чего брикеты губчатого железа извлекают из капсул. В процессе можно использовать низкосортные угли, в том числе, высокосернистые. Время пребывания капсул в печи 80-90 часов. Губчатое железо, получаемое на заводах в Швеции, содержит (%): 97 $Fe_{\text{общ}}$; 93 $Fe_{\text{мет}}$; 0.008-0.015 S; 0.011 P; 0.1 C и до 1.5 O_2 . На одну тонну губчатого железа расходуется 0.5–0.6 т коксовой мелочи и 0.1–0.15 т известняка».

В нашей стране процесс, аналогичный способу «Хоганес», был успешно реализован на Сулинском металлургическом заводе (СМЗ), где в составе исходных материалов применяют (мас.%): окалина – 60, термоантрацит – 30-32 и известняк – 8-10. Карборундовые капсулы с шихтой (350 кг) устанавливают на вагонетки и восстанавливают в туннельной печи длиной 141,5 м при 1150–1180 °С. Время пребывания капсул в печи 120–130 час. Выход губки из одного капсулы 160–170 кг.

То есть, для прямого восстановления железа в проходной печи по способу «Хоганес» требуется от 80–90 до 120–130 часов.

Способ «Хит Фаст» в работе [111] описывается следующим образом:

«Технология процесса «Хит Фаст» заключается в быстром нагреве и восстановлении рудо-топливных окатышей при 1250–1280 °С в кольцевой печи.

В процессе используются богатые концентраты (67–69% Fe) и некоксуемые угли. Степень металлизации губки 95–98%.

Тонкоизмельченный концентрат и уголь смешиваются с бентонитом и подвергаются окомкованию. Сырые рудо-угольные окатыши сушатся в конвейерной сушилке при 150 °С в течение 15 мин, после чего укладываются тонким слоем (в один окатыш) на подину вращающейся кольцевой печи с прямым обогревом, где последовательно проходят зоны нагрева и восстановления. Печь отапливается за счет сжигания природного газа или мазута и выделяющихся из окатышей в процессе нагрева и восстановления летучих угля и окиси углерода.

Отличительной особенностью процесса является загрузка на подину печи тонкого слоя окатышей, нагрев которых производится излучением от высокотемпературного факела, горящего непосредственно над слоем. Это обеспечивает прогрев и почти полное восстановление окатышей в течение 6–8 мин».

При сравнительном анализе двух аналогичных процессов прямого восстановления железа нельзя не обратить внимание на то, что при использовании угля в качестве восстановителя и практически одинаковых температурах существует колоссальная разница во времени их протекания. Так в шведском способе «Хоганес» процесс восстановления идет в 800–900, а в способе, реализуемом на СМЗ, в 1200–1300 раз дольше, чем в способе «Хит Фаст».

Не приходится сомневаться в том, что оптимизация временного параметра процесса получения железа по способу «Хоганес» станет возможна только после установления причины различия кинетических характеристик рассматриваемых процессов, для чего, в свою очередь, необходимо выяснить истинный механизм прямого восстановления железа.

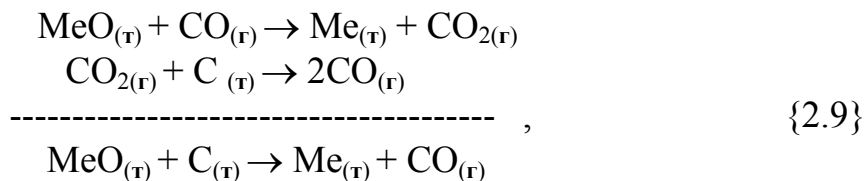
В соответствии с нашими представлениями, скорость процесса восстановления лимитируется поступлением в реакционную зону водородсодержащего вещества, а именно воды, поэтому в способе «Хоганес», где источником водорода служит влага воздуха, процесс восстановления протекает медленно – за сотни часов. В то же время, в способе «Хит Фаст» пары воды поступают в реакционную зону целенаправленно, как продукт сгорания углеводородного топлива – мазута и природного газа, поэтому оксид железа восстанавливается до металла за считанные минуты.

Несмотря на множество подобных весьма очевидных фактов, относящихся к прямому получению железа, процессы восстановления оксидов металлов твердым углеродистым восстановителем длительное время относились к категории малоизученных. Еще в 1952 г П. В. Гельд с соавторами так оценивал состояние вопроса [112]:

«Механизм восстановления оксидов металлов твердым углеродом является одним из наименее экспериментально разработанных в теоретической металлургии. Не только детали, но и макроскопические этапы этого важнейшего технологического процесса не имеют еще должного опытного обоснования».

В 1994 году Ю.С. Юсфин с соавторами признавал, что: «...механизм прямого восстановления в достаточной мере еще не расшифрован» [113].

Тем не менее, металлурги уже давно пришли к выводу, что механизм восстановления оксидов металлов углеродом кокса (или другого твердого углеродистого материала) не может быть описан ни реакцией типа 6 класса II, ни реакцией типа 6 класса III (таблица 10). Большинство исследователей [26] отмечают несомненное участие в процессе восстановления оксидов металлов газовой фазы, в связи с чем последний, по их мнению, может быть охарактеризован только суммой реакций:



из которых первая является основной и должна быть отнесена к химическим реакциям типа 3 класса III (таблица 10).

Вот как охарактеризовано состояние проблемы восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом, например в работе [114]:

«Восстановление окислов металлов твердым углеродом, то есть так называемое прямое восстановление, существенно отличается от восстановления газообразными восстановителями. Различие состоит прежде всего в том, что при прямом восстановлении вследствие образования конденсированного продукта реакции (низший окисел, металл) нарушается контакт между углеродом и восстанавливаемым окислом. Однако это обстоятельство не прекращает реакции и она протекает при подходящих условиях вплоть до полного превращения окисла в металл. Для объяснения этого факта было предложено несколько гипотез о механизме прямого восстановления.

Гипотеза Баукло с сотрудниками о диффузии углерода через слой конденсированного продукта реакции признана в настоящее время ошибочной. Предположение о предварительной диссоциации окислов металлов в процессе восстановления оказалось также несостоятельным. Наиболее распространенной и подтверждающейся экспериментами является мысль о решающей роли газовой фазы в механизме прямого восстановления окислов металлов. Эта точка зрения впервые четко была сформулирована А.А. Байковым... Согласно этой гипотезе прямое восстановление осуществляется путем взаимодействия окисла металла с окисью углерода и регенерации последней по реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$; однако это предположение требует дополнительной разработки, в частности, для случая восстановления окислов при низких температурах, ибо отдельно взятая реакция $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ при температурах ниже 700–800 °С протекает с малой скоростью».

Примеры подобных низкотемпературных реакций восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом приведены в работе [26]:

«Как известно, Fe_2O_3 , Ag_2O и CuO быстро восстанавливаются твердым углеродом при таких температурах, когда скорость взаимодействия CO_2 с C принято считать очень малой. Например, восстановление Ag_2O копотью светильного газа бурно развивается уже при 180°C . Восстановление CuO начинается приблизительно с 300°C ... восстановление Fe_2O_3 древесным углем при 390°C ... Изолированно взятая реакция $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, как показывают многочисленные наблюдения, при таких температурах не протекает».

Мы уже обращали внимание на то, что все углеродистые материалы при своем нагревании выделяют водород. Естественно предположить, что именно водород, активный в момент выделения, и является восстановителем оксидов металлов в области температур примерно до 300°C . (Напомним, что «копоть светильного газа» содержит не менее 1 мас.% водорода). Побочным продуктом реакции в данном случае должна быть вода, поскольку скорость регенерации водорода с образованием CO в результате взаимодействия H_2O с твердым углеродом при этих температурах весьма мала.

При температурах несколько выше 300°C регенерация водорода с образованием CO , который в этих условиях также проявляет восстановительные свойства и переходит в CO_2 , получает несколько большее развитие, и реакции восстановления оксидов металлов протекают полнее.

Подобное толкование механизма процесса восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом при низких температурах может быть подтверждено, например, экспериментальными данными по исследованию восстановления UO_3 древесным и сахарным углем в интервале температур $350\text{--}400$ и $430\text{--}440^\circ\text{C}$ соответственно [114]. Приведем эти данные, подчеркнув особенности низкотемпературных реакций восстановления оксидов металлов.

1. «...при температурах выше 400°C реакция протекала настолько бурно, что происходил выброс смеси реагентов из тигля».

Реакции низкотемпературного восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом (водородом, активным в момент выделения) протекают весьма бурно.

2. «...при всех температурах восстановление начинается с максимальной скоростью. По мере развития процесса скорость восстановления уменьшается».

Скорость реакций низкотемпературного восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом уменьшается по мере уменьшения скорости выделения водорода.

3. «Хотя восстановление сахарным углем проводилось при более высоких температурах, чем древесным углем, однако ни при одной температуре степень восстановления не достигала 11.1%, т.е. при всех температурах не было достигнуто полного перехода UO_3 в U_3O_8 ».

Реакции низкотемпературного восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом не протекают до полного восстановления, поскольку задолго до этого прекращается выделение водорода.

4. «Температура начала восстановления сахарным углем (430–440) примерно на 100 °С выше температуры начала восстановления древесным углем (320–350)».

Реакции низкотемпературного восстановления оксидов металлов избирательны по отношению к углеродистым восстановителям, которые отличаются друг от друга прежде всего содержанием в них водорода.

5. «Образующаяся в результате восстановления газовая фаза содержит практически одну двуокись углерода». (Содержание воды не определялось).

Реакции низкотемпературного восстановления оксидов металлов твердым углеродистым материалом при температурах примерно до 300 °С характеризуются образованием только H_2O в качестве побочного продукта. При более высоких температурах в составе газообразных продуктов этих реакций начинает преобладать CO_2 .

Общепринятая схема процесса прямого восстановления оксидов металлов при температурах свыше 1000 °С также сталкивается с необъяснимыми аномалиями.

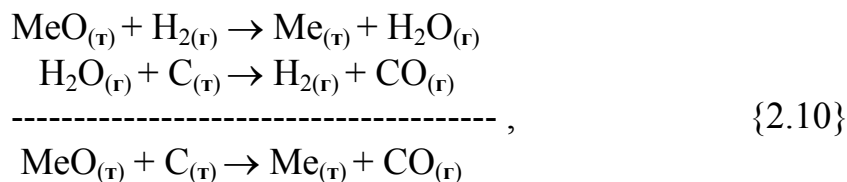
«В то же время, – пишет автор работы [115], – имеются окислы, практически не восстанавливаемые окисью углерода при таких температурах, при которых углерод с огромной скоростью взаимодействует с углекислотой, переводя ее полностью в окись углерода. Примерами таких окислов могут служить закись марганца, кремнезем и другие.

Эти окислы даже при 1500 °С не реагируют с газообразными восстановителями. Однако углеродом они восстанавливаются с достаточно большой скоростью».

Под газообразными восстановителями в данном случае следует понимать не только оксид углерода, но и водород. Действительно, водород в отсутствие углерода не может быть эффективным восстановителем оксидов таких элементов, как марганец и кремний, которые при высоких температурах сами являются активными восстановителями для образующейся воды. И только благодаря взаимодействию последней с углеродом и образованию в результате оксида углерода, нейтрального по отношению к восстанавливаемым элементам при высоких температурах, процесс восстановления водородом оксидов марганца и кремния оказывается возможным. Естественно, оксид углерода не может служить восстановителем для таких трудновосстановимых оксидов и к тому же в области своей термодинамической стабильности.

Поэтому не удивительно, что по данным авторов работы [112], при высокотемпературном восстановлении твердым углеродом таких оксидов, как MnO и Cr_2O_3 в качестве газообразного продукта реакции всегда образуется только оксид углерода CO и никогда – диоксид углерода CO_2 .

Таким образом, процесс восстановления оксидов металлов углеродистыми веществами должен быть описан суммой реакций:



из которых первая является основной и относится к химическим реакциям типа 3 класса III. Вторая реакция побочная, неизбежно имеющая место в присутствии углерода при высоких температурах. Она способствует регенерации водорода и выводу кислорода из зоны реакции в виде оксида углерода.

Вообще говоря, наличие оксида углерода в качестве побочного продукта твердофазного углеродвосстановительного процесса является своеобразным «индикатором» протекания реакции {2.10}, а его количество может дать истинное представление о роли водорода в процессе прямого восстановления. Автор работы [115] замечал по этому поводу:

«Установить точное количественное участие водорода в процессе восстановления... невозможно. ...Участие водорода в восстановлении скрадывается обратным переходом водяного пара в водород».

VI. Восстановление оксидов металлов водородом начинается при более низких температурах и протекает с большей скоростью, чем их восстановление оксидом углерода. В то же время регенерация водорода в результате взаимодействия воды с углеродом также начинается при более низких температурах и протекает с большей скоростью, чем регенерация оксида углерода в результате взаимодействия диоксида углерода с углеродом. Это хорошо иллюстрируется приближенными значениями температур начала и относительных скоростей реакций газов с углеродом (графитом), приведенными в таблице 14 по данным, взятым из работы [116].

Именно для того, чтобы реализовать больший эффект восстановления оксидов водородом и при этом не допустить обратной реакции, необходимо кислород воды связать с углеродом.

Таблица 14
Относительная скорость реакции углерода с различными газами при 800 °С и 0.1 атм

Реакция	Температура начала реакции, оС	Скорость реакции
C + O ₂	300	1*10 ⁵
C + H ₂ O	600	3
C + CO ₂	800	1
C + H ₂	700	3*10 ⁻³

Таким образом, твердофазные углеродвосстановительные процессы являются собой пример своеобразных химических транспортных реакций, в которых роль транспортирующего агента выполняет водород. При восстанов

лении оксидов до элементов транспорту подвергается в основном кислород, а при восстановлении оксидов до карбидов в сферу взаимного транспорта вовлекаются восстанавливаемый элемент и углерод.

С целью подчеркнуть значимость химических газофазных транспортных реакций в углеродовосстановительных процессах приведем выводы, к которым пришел автор работы [117] в результате изучения многих реакций между твердыми веществами:

«1. Реакции между твердыми исходными веществами могут быть ускорены благодаря тому, что твердые вещества «связываются друг с другом» за счет транспортной реакции. Можно предположить, что этот принцип будет перенесен на многочисленные реакции между твердыми веществами...

2. В присутствии транспортирующей газовой фазы взаимодействие твердых веществ можно производить при значительно более низких температурах.

3. Транспортирующие добавки количественно очень малы (часто исчезающе малы) по сравнению с количествами взаимодействующих твердых веществ.

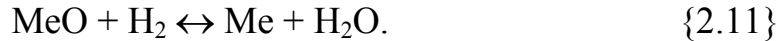
4. Твердые вещества могут вступать в реакцию друг с другом и при пространственном их разделении. В связи с этим в отличие от обычных твердофазных реакций не обязательно использовать исходные вещества в стехиометрических количествах. Конечный продукт независимо от соотношения исходных веществ будет обладать стехиометрическим составом.

5. Можно варьировать условия работы таким образом, чтобы исходные вещества применялись в виде порошков и чтобы избыточная составная часть после взаимодействия удалялась транспортом.

6. Все вышеизложенное имеет значение уже тогда, когда только одно из исходных веществ может транспортироваться. Наряду с этим имеется еще возможность транспортировать оба исходные вещества (а также конечный продукт)».

Для принципиального начального осуществления любого твердофазного углеродовосстановительного процесса водород в составе шихты (непосредственно в углеродистом материале и в виде влаги в исходных компонентах) обычно имеется. Но начавшийся процесс восстановления в связи с потерей шихтовыми материалами водорода и водородсодержащих летучих веществ при нагреве со временем затухает (по данным авторов работы [114] скорость восстановления UO_3 древесным и сахарным углем со временем снижается и полного восстановления достичь не удается).

Для проведения процесса с большей эффективностью (с приемлемыми скоростями и достаточной полнотой при пониженных температурах) необходимо постоянное введение в реакционную зону дополнительных количеств водорода. Однако даже в этом случае восстановление оксидов металлов одним только водородом, как уже говорилось выше, не может быть эффективным в связи с обратимостью химической реакции:



В самом деле, наряду с процессом восстановления, например, оксида железа водородом известен железопаровой способ получения водорода [118], который осуществляется по той же реакции, но в обратном направлении, причем оба процесса осуществляются в условиях, близких к равновесным:



Изменение термодинамического потенциала реакции {2.12} рассчитывается по эмпирическому уравнению из работы [26]:

$$\Delta G^\circ_T = 3150 - 1,85 T \text{ кал}, \quad \{2.13\}$$

которое для значения $\Delta G^\circ_T = 0$ дает температуру химического равновесия реакции {2.12}, равную 1700 К.

Для реакции {2.12} константа равновесия определяется из уравнения:

$$\Delta G^\circ_T = -4,575 T \lg K_p, \quad \{2.14\}$$

или рассчитывается через парциальные давления участвующих в реакции газов - водорода и паров воды:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1-X}{X}. \quad \{2.15\}$$

При температуре 1700 К изменения термодинамического потенциала реакции не происходит: $\Delta G^\circ_T = 0$, $\lg K_p = 0$, $K_p = 1$. То есть, в равновесной замкнутой химической системе содержится 50% водорода и 50% воды.

В таблице 15 приведены рассчитанные нами термодинамические параметры равновесной химической системы $\text{FeO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах. Воспользовавшись этими данными можно выяснить, что произойдет с рассматриваемой системой при температуре 1000 К. Значение термодинамического потенциала ΔG°_T станет равным +1,3 ккал, но восстановление оксида железа водородом по-прежнему будет иметь место, только равновесие в замкнутой системе сместится влево, так что в ней будет содержаться 65,8% водорода и 34,2% паров воды.

При $\Delta G^\circ_T = 0$ восстановление оксида железа происходит на 50%, а при $\Delta G^\circ_T = +1,3$ – только на 34,2%. Повышение температуры реакции приводит к смещению химического равновесия этой реакции вправо и, таким образом, повышается степень восстановления оксида железа независимо от значения термодинамического потенциала: $\Delta G^\circ_T > 0$ или $\Delta G^\circ_T < 0$. И конечно же, никак нельзя говорить, что восстановление начнется только при $\Delta G^\circ_T = 0$, т.е. при

температуре 1700 К.

Таблица 15

T, К	ΔG°_T , ккал	$\lg K_p$	K_p	Содержание H_2 , об.%
900	+1,485	-0,3610	0,43	69,9
1000	+1,300	-0,2845	0,52	65,8
1100	+1,115	-0,2218	0,60	62,5
1200	+0,930	-0,1696	0,68	59,5
1300	+0,745	-0,1254	0,75	57,1
1400	+0,560	-0,0875	0,82	54,9
1500	+0,375	0,0547	0,88	53,2
1600	+0,190	-0,0260	0,94	51,5
1700	+0,005	-0,0006	1,00	50,0
1800	-0,180	+0,0219	1,05	48,7

Уравнения, описывающие зависимость термодинамического потенциала Гиббса ΔG°_T (и константы равновесия K_p) реакции от температуры, справедливы только для замкнутой равновесной химической системы. Если же система не является равновесной, то течение реакции возможно и при $K_p < 1$.

По этому поводу в классической монографии [119] сказано следующее: «...высокие значения K_p и K_c указывают на благоприятные условия течения реакции, если же константы значительно меньше единицы, то это означает, что условия для получения веществ неблагоприятны. В последнем случае выход продуктов может быть увеличен, как известно, путем удаления из сферы реакции одного из продуктов, в частности газа, если он образуется; при этом равновесие системы будет непрерывно смещаться...

Из принципа Ле-Шателье (1885 г.) следует, что величина общего давления системы не влияет на положение равновесия, если число молей газа в обеих частях уравнения одинаково. Если же число молей неодинаково, то повышение общего давления системы приведет к смещению равновесия в сторону образования меньшего числа молекул и наоборот».

То есть, и при температуре 1000 К химическую реакцию {2.12} можно «заставить» обеспечивать более высокую степень восстановления, если, используя принцип Ле-Шателье, сместить равновесие реакции вправо, выводя неконденсированный продукт реакции – пары воды – из равновесной химической системы. На практике это достигается двумя способами.

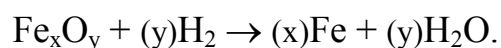
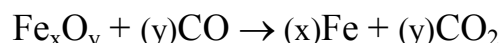
Во-первых, увеличением скорости подачи в реакционную зону печи водорода, уносящего пары воды, при этом степень использования водорода в качестве восстановителя далека от 100%. Таким путем осуществляется, например, «Мидрекс-процесс» на Оскольском электрометаллургическом комбинате – металлизация железорудных окатышей конвертированным водородом в шахтных печах при температуре 1100 К. Степень металлизации окатышей в этом процессе достигает 93% [120].

Во-вторых, введением в реакционную зону твердого углеродистого материала для химического связывания воды углеродом и регенерации водорода, при этом степень его использования в качестве восстановителя существенно повышается. Этот путь также был освоен металлургами фирмы «Мидрекс», определившими созданную ими технологию, как «электротермический процесс прямого восстановления, основанный на угле». В описании технологии, в частности, говорится [121]:

«Мидрекс» процесс прямого восстановления железа базируется на патентованной технологии шахтной печи. Шахтная печь является прямоугольной в разрезе и имеет три отдельные зоны: для приготовления, восстановления и охлаждения. Оксид железа, уголь и известняк подаются в верхнюю часть печи. ...По мере того, как загрузка движется вниз через подготовительную зону, она нагревается посредством газа, движущегося вверх из нижней зоны. ...В этой же зоне уголь теряет летучие вещества, а известняк кальцинируется в известь. По мере того, как материал поступает в зону восстановления, его температура достигает 870 °С. При этой температуре быстро протекают реакции газификации, восстановления и десульфурации. Горячий газ, поднимающийся вверх через зону восстановления, содержит диоксид углерода и водяной пар, которые реагируют со связанным углеродом угля, давая при этом оксид углерода и водород, как показано следующими реакциями газификации:



CO и H₂ в свою очередь быстро реагируют с оксидами железа, как показано следующими реакциями восстановления:



CO₂ и H₂O, образовавшиеся в результате реакций восстановления, снова реагируют со связанным углеродом угля, образуя еще больше восстановителей. Этот цикл газификация – восстановление – газификация повторяется на всем протяжении восстановительной зоны. H₂S и COS, образовавшиеся в процессе газификации угля, реагируют с кальцинированной известью по следующим реакциям десульфурации:



Перенос серы из угля в кальцинированную известь осуществляется быстро и эффективно, посредством чего обеспечивается низкосернистый ПВЖ - продукт. Железо, полученное в электротермическом процессе прямого восстановления, сравнимо по качеству с железом, полученным в «Мидрекс» процессе, основанном на природном газе. Ключевыми преимуществами про

цесса являются однородно высокая степень металлизации (номинально 92%) и содержание углерода в пределах 1–1.5%, что является оптимальным для сталепроизводства в электродуговых печах. В сумме реакции в зоне восстановления являются эндотермическими. Энергия, требуемая для поддержания течения реакций, подается посредством прямого электрического нагрева печной загрузки (шихты). Так как тепло для реакций газификации получается за счет прямого электрического нагрева и никакого воздуха в печь не вводится, выходящий попутный газ, сопоставимый с топливным, имеет низкое содержание серы и теплотворность около 2260 ккал/м³. Производство попутного теплотворного газа позволяет объединенному сталепроизводству на 80% снизить зависимость от других углеводородных газовых топлив для внутри-заводских нужд».

Однако ни один из описанных способов, позволяющих осуществлять восстановление железа водородом ниже температуры химического равновесия реакции восстановления, не позволяет осуществлять ни стопроцентное использование водорода, ни стопроцентную металлизацию шихты. Дело в том, что и водород, содержащийся в углеродистом восстановителе, и водород регенерируемый из паров воды, и водород, целенаправленно подаваемый в реакционную зону, из открытых печей всегда частично улетучивается.

Возникает вопрос: можно ли добиться стопроцентной металлизации шихты при постоянной регенерации водорода в реакционной зоне? Оказывается, что можно.

VII. Существует еще одна возможность удержания водорода в реакционной зоне печи и длительного его использования в качестве транспортирующего агента в твердофазных углеродвосстановительных процессах, которая реализуется в куполообразном нагревательном устройстве с герметичным сводом, благодаря расположению патрубка вывода реакционного газа ниже реакционной зоны печи и благодаря способности водорода, как самого легкого газа ($\gamma_{\text{H}_2}=0.09$ г/л), заполнять предоставленный ему объем и вытеснять из этого объема все другие, более тяжелые газы, и прежде всего оксид углерода ($\gamma_{\text{CO}}=1.25$ г/л). Такая печь позволяет длительно удерживать под сводом и использовать для интенсификации твердофазных углеродвосстановительных процессов сравнительно небольшие количества водорода. Попробуем разобраться за счет чего это становится возможным.

Из курса физики известно о выравнивании концентрации двух смешанных газов за счет диффузии. Как наиболее типичный пример, иллюстрирующий диффузию в газах, обычно рассматривается опыт с образованием и последующим взрывом гремучего газа из-за диффузии водорода в кислород сверху вниз и кислорода в водород снизу вверх в герметичном реакционном объеме. Наглядный результат этого опыта – взрыв гремучего газа – позволяет сделать вывод, что в результате взаимной диффузии газов их концентрация становится одинаковой во всем реакционном объеме.

Однако нижний предел концентрации кислорода для взрываемости смеси составляет 5%, то есть в верхней части герметичного реакционного объема может находиться 90% водорода и 10% кислорода, а взрыв, тем не менее, произойдет. Следовательно, говорить об одинаковой концентрации водорода и кислорода во всем объеме на основании проведенного опыта никак нельзя.

Известно также, что в однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил диффузия выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по объему всей системы. Если температура не постоянна или на систему действуют внешние силы, то в результате диффузии устанавливается пространственно неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов. Очевидно, что в реальных условиях на газы действуют две внешние силы, как-то: земное тяготение и принудительный газообмен.

Именно внешние силы отвечают за то, что тропосфера представляет собой однородную смесь азота, кислорода и углекислого газа. Эта однородность обусловлена перемешиванием газов за счет принудительного газообмена, поэтому нельзя утверждать, что при отсутствии диффузии произошло бы расслоение тропосферы под действием силы тяжести, и внизу оказался бы наиболее тяжелый углекислый газ, над ним кислород и еще выше – азот.

В других случаях на первом месте оказывается влияние земного тяготения и ни диффузия, ни принудительный газообмен не могут «заставить» водород, как самый легкий газ, находиться в нижнем слое тропосферы. Хорошо известно, что без принудительного газообмена газы с различной плотностью не смешиваются за счет одной диффузии. Так аргон ($\gamma=1.78$ г/л), вытекая из баллона, заполняет углубления и приямки; существуют пещеры, где люди могут дышать, а собаки нет, так как углекислый газ ($\gamma=1.96$ г/л) стелется по полу. В качестве боевого отравляющего вещества никогда не применялся высокотоксичный оксид углерода, который легче воздуха ($\gamma=1.25$ г/л), а применялся менее токсичный, но более тяжелый хлор ($\gamma=3.17$ г/л). [122].

Таким образом, без принудительного газообмена при воздействии одной только силы тяжести ни аргон, ни углекислый газ, ни хлор не будут смешиваться с воздухом в равных пропорциях за счет диффузии. Вопрос о самопроизвольном смешении различных газов с образованием газовых смесей за счет диффузии в реальных условиях оказывается не таким простым, как это представляется на первый взгляд.

Поведение смеси различных газов в поле земного тяготения без принудительного газообмена в литературе обычно не обсуждается, хотя можно предположить, что в вертикальном реакторе, заполненном смесью водорода ($\gamma=0.09$ г/л) и ксенона ($\gamma=5.8$ г/л), по прошествии времени концентрация этих газов вверху и внизу реактора не будет одинаковой (ксенон тяжелее водорода в 65 раз – разница совершенно немыслимая для жидкостей и твердых тел!) и никакая диффузия концентрацию этих газов не выравнивает.

Мы так подробно останавливаемся на физической стороне процесса еще и потому, что в свое время нам и нашим соавторам по работам [123–126] пришлось много дискутировать, как в устной, так и письменной форме с металлургами, требовавшими представить «доказательства работоспособности печи с неограниченной возможностью удержания водорода в реакционной зоне, т.е. могущей работать с нарушением требований второго закона термодинамики». По сути, эти возражения сводились к невозможности самопроизвольного разделения газовой смеси, состоящей из газообразных продуктов реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, то есть, оксида углерода и водорода, и к ошибочности положения о вытеснении водородом сверху вниз более тяжелого оксида углерода.

Однако химики-технологи, например, хорошо знают, что водород может диффундировать снизу вверх даже сквозь движущийся сверху вниз поток оксида углерода. Поэтому все рассуждения о том, что «газы при обычных температурах и давлениях смешиваются во всех отношениях и самопроизвольно не разделяются в соответствии с их удельным весом», являются, по крайней мере, не совсем корректными.

Именно подобное поведение – разделение в соответствии с удельным весом – газов, образующихся непосредственно в реакционной зоне, определяет восстановление оксидов металлов углеродом в куполообразном нагревательном устройстве с герметичным сводом, то есть, имеющем выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

Следствием биреакционной схемы {2.10} восстановления оксидов металлов с участием водорода в качестве транспортирующего агента в присутствии твердого углеродистого восстановителя является и повышенная химическая активность водорода в момент его выделения из образующейся в этом процессе воды. Химическая активность водорода в момент его выделения из воды настолько высока, что позволяет осуществлять углеродвосстановительные процессы в его присутствии при значительно более низких температурах и при несравненно больших скоростях. Реализуемая по этой схеме многократность использования химически активного водорода, очевидно, не доступна при использовании в качестве восстановителя только водорода и лишь отчасти реализуется при использовании в качестве восстановителя только твердого углеродистого материала, поскольку в последнем в небольших количествах содержится водород и в шихте в начале процесса всегда имеется влага.

Приведем описание собственных лабораторных экспериментов, поставленных в куполообразных нагревательных устройствах с целью подтверждения возможности восстановления оксидов металлов по биреакционной схеме {2.10}, частично опубликованное ранее в работах [123–126].

Простейшим, но весьма наглядным типом куполообразного нагревательного устройства с герметичным сводом, обеспечивающим выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, является газонепроницае

мый стакан, перевернутый вверх дном и помещенный в муфельную печь, поэтому первые эксперименты проводились в глазурованных фарфоровых стаканах емкостью 400–600 мл.

В два одинаковых по объему стакана загружались оксид железа Fe_2O_3 и твердый углеродистый восстановитель (нефтяной кокс). Первый стакан загружался на две трети нефтяным коксом крупностью -5 мм и на оставшуюся треть порошком лабораторного оксида железа марки «ЧДА». Второй стакан, наоборот, сначала загружался на одну треть порошком оксида железа, а затем на две трети нефтяным коксом. После загрузки второй стакан накрывался листом асбеста и переворачивался вверх дном, так что в обоих стаканах оксид железа оказывался сверху твердого углеродистого восстановителя, но во втором случае оказывался «под куполом», препятствующим удалению газообразных продуктов реакции вверх, однако позволяющим им выходить снизу реакционной зоны. Затем оба стакана помещались в лабораторную муфельную печь, нагревались со скоростью $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживались при этой температуре 2 часа. После охлаждения стаканов и выгрузки шихты выяснилось, что результаты восстановления исходного оксида железа в разных стаканах оказались совершенно различными:

– в первом стакане оксид железа слегка спекся, но не претерпел видимых изменений, то есть никакого химического взаимодействия между оксидом железа и нефтяным коксом – прямого восстановления – не произошло.

– во втором стакане оксид железа полностью восстановился до металла, причем восстановленное железо ($\text{Fe}_{\text{общ}}=99.92\%$) образовалось в виде компакт-слитка, имело на срезе зеркальный блеск и оказалось совершенно неподвластно коррозии.

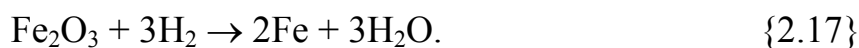
– внутренняя поверхность второго стакана, находившегося во время эксперимента вверх дном, оказалась покрыта налетом черного цвета, что позволяет определить присутствие в реакционной зоне водорода, так как именно водород при контакте с фарфором вызывает его почернение за счет частичного восстановления оксидов глазури (рис. 17).

Что же произошло? Разница была только в позиции газонепроницаемых фарфоровых стаканов, но отличие процесса восстановления во втором стакане заключалось в расположении выхода газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, при этом водород, как самый легкий газ, удерживался «под куполом» и вытеснял вниз оксид углерода.

При повышении температуры водород выделяется из нефтяного кокса, а также образуется из влаги шихтовых материалов и углерода по реакции:



Образовавшийся водород взаимодействует с оксидом железа:



Пары воды опять взаимодействуют с углеродом, регенерируя водород, который вновь транспортирует кислород от оксида железа к углероду, а образующийся оксид углерода вытесняется снизу. Водород участвует в процессе восстановления, пока не заберет у оксида железа весь кислород. Твердофазное восстановление, таким образом, протекает по биреакционной схеме {2.10}, а удержание водорода в реакционной зоне обеспечивает полное восстановление оксида железа.



Рис.17 Внутренняя поверхность фарфорового стакана, почерневшая от контакта с водородом.

Хорошо известно, что и в процессах прямого восстановления оксидов металлов, и при восстановлении оксидов металлов водородом (точнее, в токе водорода) степень металлизации никогда не достигает 100%. Но если в твердофазном углеродвосстановительном процессе, каковым является процесс прямого восстановления оксидов металлов, пространственно разделенные твердые исходные вещества связываются между собой при помощи газообразного транспортирующего агента – водорода, такие реакции идут до полного восстановления оксидов металлов. Эти реакции могут иметь место только в условиях осуществления твердофазных углеродвосстановительных процессов в куполообразных нагревательных устройствах.

В наших экспериментах оксид углерода и водород, образовавшиеся по реакции {2.16}, находились в отсутствии какого-либо принудительного газообмена, и не успевали смешиваться, по мере их образования. Водород, как более легкий газ, стремился вверх, вытесняя естественным путем оксид углерода, но нельзя говорить о четкой границе между этими газами, какая имеет место между слоями несмешивающихся жидкостей. О том, что разделение газов по плотности имеет характер тенденции, свидетельствует размытость

границы налета черного цвета на внутренней поверхности фарфорового стакана, поэтому можно говорить о весьма длительном удержании водорода в реакционной зоне, достаточном для полного восстановления оксида металла, но нельзя считать это удержание неограниченным во времени.

В общем случае, если в реакторе, имеющем выход газообразных продуктов снизу, в каком-то процессе образуются газы с различной плотностью, то без принудительного газообмена эти газы не будут смешиваться – более легкий газ будет стремиться вверх, вытесняя более тяжелый газ из реакционной зоны вниз и регулируя течение реакции естественным путем.

Принцип вытеснения из под герметичного свода легким газом более тяжелых газов вниз может быть реализован не только в металлургии, но и в других физическо-химических технологических процессах, поэтому мы к нему еще не раз обратимся.

VIII. Вернемся к результатам наших экспериментов, при проведении которых в условиях, аналогичных описанным для оксида железа, то есть ниже температуры плавления восстанавливаемого металла, было осуществлено прямое восстановление оксидов никеля, кобальта, меди, молибдена, вольфрама, а также смесей легковосстановимых и трудновосстановимых оксидов – руд и рудных концентратов.

Так при 1150 °С из лабораторного оксида никеля Ni_2O_3 был получен компакт-слиток никеля, а из лабораторного оксида кобальта CoO – плотный слиток кобальта. При стопроцентной металлизации чистота полученных металлов определялась чистотой исходного оксида. Механизм образования восстановленных металлов – железа, никеля и кобальта в виде плотных спеков-слитков при столь низких температурах оказался совершенно неясен. Если образование железа в виде плотного слитка еще можно объяснить наличием в системе Fe-C эвтектики с температурой плавления 1127 °С, то для никеля, полученного в виде слитка при 1100 °С, наиболее легкоплавкая эвтектика в системе Ni-C имеет температуру плавления 1314 °С.

Спекание восстановленных металлических порошков происходит скорее всего посредством переноса частиц металла в виде летучих нестойких гидридов состава Me_xH_y , но о механизме твердофазного спекания порошков и роли водорода в этом процессе речь пойдет в следующей главе.

Очередной эксперимент должен был показать, влияет ли на степень металлизации исходного оксида реакционная способность восстановителя, поэтому вместо нефтяного кокса был выбран наиболее инертный углеродистый восстановитель – графит. При подготовке эксперимента два одинаковых графитовых тигля заполнялись на одну треть порошком лабораторного оксида железа Fe_2O_3 , а еще на две трети – асбестом. После загрузки тигли переворачивались вверх дном, но один из них накрывался фарфоровым стаканом, так что оксид железа в тигле оказывался «под куполом», препятствующим удалению газообразных продуктов реакции вверх, но позволяющим им выхо

дуть снизу. Затем оба тигля помещались в муфельную печь, нагревались до температуры 1100 °С и выдерживались два часа.

После охлаждения печи и выгрузки тиглей оказалось, что результаты восстановления исходного оксида железа в разных тиглях совершенно не совпадают:

– в первом тигле оксид железа слегка спекся, но не претерпел видимых изменений, то есть не восстановился.

– во втором тигле оксид железа полностью восстановился до металла, имевшего вид блестящего компакт-слитка (рис.18).



Рис.18 Компакт-слиток и корольки железа на внутренней поверхности графитового тигля.

При химическом анализе полученного компакт-слитка железа выяснилось, что восстановленное железо при практически стопроцентной металлизации не содержит никаких следов углерода. Кроме того, восстановление порошка оксида в твердой фазе, как и в эксперименте с нефтяным коксом, сопровождалось спеканием восстановленных частиц железа, но в данном случае имел место еще и газофазный транспорт полученного железа, которое в виде корольков (глобул) распределилось на внутренней поверхности тигля (рис.18). И, наконец, оказалось, что при восстановлении оксида железа в куполообразном нагревательном устройстве и скорость восстановления, и степень металлизации исходного оксида никак не зависят от реакционной способности восстановителя – эти показатели совершенно одинаковы и для нефтяного кокса, и для графита.

Подобные результаты можно объяснить только участием водорода в процессе прямого восстановления оксида железа графитом по биракционной схеме {2.10}.

Опыты по прямому восстановлению чистого оксида вольфрама WO_3 нефтяным коксом привели к весьма интересным результатам по качественной характеристике получаемого продукта и дали дополнительную аргументацию для объяснения механизма процесса восстановления. Эксперимент проводился в интервале температур 900–1150 °С в интервале времени от 0.5 до 1.5 час. Этого было недостаточно для восстановления WO_3 до вольфрама или его карбида WC . Восстановление происходило лишь до W_4O_{11} и WO_2 , полнота восстановления зависела от времени, а также изменялось соотношение между образующимися оксидами. Это изменение легко наблюдалось, так как W_4O_{11} имеет фиолетовый цвет, а WO_2 коричневый. Образовавшийся в одном из опытов в вышеуказанных условиях спекшийся продукт на две трети своей высоты был коричневым и на одну треть – фиолетовым. Поразительно то, что верхний слой продукта – коричневый – имел более высокую степень восстановления, чем нижний – фиолетовый, несмотря на то, что последний находился в непосредственном контакте с твердым углеродистым восстановителем – нефтяным коксом. Это явление можно объяснить только тем, что принимающий непосредственное участие в процессе прямого восстановления водород имел более высокую концентрацию в верхней части перевернутого стакана – «под куполом».

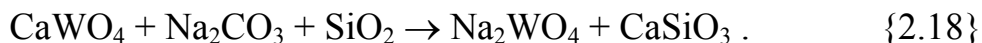
Каким же основным отличительным признаком обладает процесс прямого восстановления? В работе [113] сказано, что «...косвенное восстановление соответствует умеренным температурам (до 900–1000 °С), а прямое – высоким».

Однако в наших экспериментах по прямому восстановлению оксидов металлов, последние успешно восстанавливаются и при «умеренных температурах» – несколько выше 1000 °С. Разница между прямым и косвенным восстановлением заключается, по нашему мнению, лишь в том, что в случае косвенного восстановления водород подается в реакционную зону извне, а при прямом восстановлении водород образуется непосредственно в зоне реакции, чем и объясняется его высокая химическая активность, отличающая высокую эффективность восстановления, сопровождающегося транспортом восстановленного продукта.

Следовательно, для прямого восстановления соответствующего оксида требуется нагреть его до высокой температуры в присутствии твердого углеродистого восстановителя в реакционной зоне куполообразного нагревательного устройства, имеющего выход газообразных продуктов реакции ниже реакционной зоны.

IX. Тот факт, что прямое восстановление оксидов в описанных условиях практически всегда сопровождается газофазным массопереносом восстановленного металла (или оксида низшей степени окисления), позволил сделать вывод о возможности сегрегации восстановленных продуктов от таких невосстанавливаемых (нерудных) оксидов, как Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO .

В самом деле, для вскрытия, например шеелитового концентрата применяется сложный многоступенчатый процесс, в основе которого лежит реакция спекания шеелита с содой и кварцевым песком:



«Для процесса спекания требуется избыток соды 50–100% от теоретического расхода по основной реакции. Для спекания предварительно требуется смешать (зашихтовать) концентрат, соду и кварцевый песок. Смешение может производиться в шаровых мельницах или шнековых смесителях.

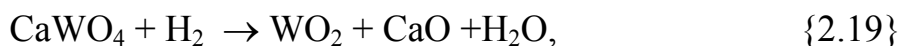
Спекание производится в отражательных печах прерывного действия или трубчатых вращающихся печах непрерывного действия. Выбор печей производится в зависимости от масштабов производства. Продолжительность спекания 2–3 часа.

После спекания производится многократное выщелачивание водой и оборотными растворами. При выщелачивании все водорастворимые вещества переходят в раствор. ... Таким образом вместе с вольфрамом в раствор переходит ряд примесей (S, As, P, часть SiO_2 и др.)» [127].

Следует отметить, что шеелит представляет собой сложный оксид состава $CaO \cdot WO_3$, удельный вес шеелита 5.8–6.2 г/см³. В то же время, удельный вес оксида вольфрама WO_3 составляет 7.23 г/см³, а диоксида вольфрама WO_2 – 12.1 г/см³. Если высокотемпературный процесс спекания шеелита заменить высокотемпературным процессом прямого восстановления, то сегрегированный оксид вольфрама WO_2 , даже частично окисленный опять до WO_3 , можно будет легко извлечь из полученного продукта с помощью известных гравитационных и флотационных технологий.

В связи с этим нами были проведены эксперименты по пирометаллургическому разделению оксидов вольфрама и кальция, химически связанных в шеелите. Опыты по прямому восстановлению шеелитового концентрата нефтяным коксом осуществлялись при температуре 1100–1150 °С в интервале времени 1–2 час. Этого также было недостаточно для восстановления оксида вольфрама до металла, но образовавшийся в вышеуказанных условиях спекшийся продукт состоял из двух частей, причем нижняя часть представляла собой спек нерудных оксидов, а верхняя часть была полностью представлена коричнево-бурым диоксидом вольфрама (рис.19).

Отсюда следует, что при «прямом восстановлении» шеелитового концентрата твердым углеродистым материалом (нефтяным коксом), шеелит восстанавливается по реакции:



то есть имеет место избирательное восстановление сложного оксида.



Рис. 19 Сегрегация диоксида вольфрама от нерудной фазы при восстановлении шеелитового концентрата.

Не менее удивительные результаты были получены при прямом восстановлении нефтяным коксом огарка окислительного обжига молибденитового концентрата.

Существующая технология переработки такого огарка, обычно содержащего (мас.%): MoO_3 – 84-89; Fe_2O_3 – 3-4; CuO – 0.5-2; SiO_2 – 7-11; S – 0.05, сводится к многократному выщелачиванию огарка раствором (7–10%) аммиака на холоду в герметичных реакторах типа барабанной мельницы или обычного вертикального цилиндра с коническим дном и мешалкой [127]. Оксид молибдена MoO_3 переходит в раствор в виде парамолибдата аммония по реакции:



затем раствор очищается и выпаривается, а полученный парамолибдат аммония прокаливается при температуре 250–300 °С до выделения чистого оксида молибдена MoO_3 .

В наших экспериментах, поскольку оксид молибдена MoO_3 плавится при температуре 795 °С, шихта нагревалась до температуры 800 °С, или, говоря точнее, загрузка фарфорового стакана при нагреве 450–800 °С находилась в течение 1.5 час. В результате опыта содержимое стакана разделилось на два слоя (рис.20): нижний – спек нерудных оксидов и верхний – фиолетово-коричневый диоксид молибдена MoO_2 . Содержание молибдена в верхнем слое составило 79.12 мас.% (даже выше, чем в чистом MoO_2 – 75 мас.%), а в шламе – 3.02 мас.%.

Эксперименты по восстановлению рудных концентратов показали, что восстановление оксидов металлов водородом в присутствии твердого углеродистого материала по биракционной схеме {2.10} является типично диффузионным процессом, который не нуждается в принудительных газовых потоках и, следовательно, в обеспечении определенных газодинамических условий, достигаемых соответствующей подготовкой шихтовых материалов - окускованием и агломерацией. Процесс восстановления оксидов металлов по биракционной схеме {2.10} осуществляется даже в порошкообразных материалах.



Рис.20 Сегрегация диоксида молибдена от нерудной фазы при восстановлении молибденового огарка.

Сегрегацию, или отделение, продукта восстановления от твердых зольных примесей можно объяснить с позиций газофазного массопереноса, который рассматривается в следующей главе. Сам же факт самоочистки металлов и оксидов металлов при их восстановлении из концентратов (или даже руд) от невосстанавливаемых в этих условиях нерудных оксидов, а также то, что происходит не только отделение восстановленных продуктов от примесных веществ, но и их концентрирование в виде корольков, компакт-слитков или спеков заслуживает самого серьезного внимания.

При соответствующей технологической организации твердофазных углеродовосстановительных процессов, в частности, путем применения современных высокопроизводительных нагревательных устройств, модернизированных таким образом, чтобы газообразные продукты восстановительных реакций имели выход ниже реакционной зоны, сравнительно небольшие количества водорода могут быть длительно удержаны в реакционной зоне и многократно использованы в качестве восстановительного и транспортирующего

агента. Разумеется, еще нельзя говорить о создании в ближайшем будущем восстановительной технологии обогащения руд и концентратов редких металлов, но уже сейчас можно разглядеть перспективное направление научного поиска.

Х. В современных условиях весьма актуальной становится проблема металлизации железорудного сырья непосредственно на горнообогатительных комбинатах, добывающих железную руду и производящих из этой руды концентрат и окатыши.

При плановом ведении народного хозяйства в СССР, например Лебединский ГОК, производя высококачественный железорудный концентрат, транспортировал его по пульпопроводу на расстояние 26.5 км в цех окомкования Оскольского электрометаллургического комбината. И уже на ОЭМК из этого концентрата получали офлюсованные окатыши, обжигали их на конвейерной машине и по технологии «Мидрекс» осуществляли металлизацию окисленных окатышей. Отработанная схема сохранилась до настоящего времени - на ОЭМК действуют четыре установки металлизации общей производительностью 2100 тыс. т металлизированных окатышей в год.

Однако теперь каждый комбинат, добывающий железную руду, в состоянии производить более дорогой металлизированный продукт, так как самостоятельно распоряжается собственным концентратом. И вот уже руководство Лебединского ГОКа строит на базе все той же технологии «Мидрекс» цех по производству металлизированных брикетов, повышая таким образом стоимость конечной продукции.

В то же время не всякий железорудный концентрат годится для производства металлизированных окатышей. Обожженные железорудные окатыши, производимые, в частности, на фабрике окомкования Михайловского ГОКа, содержат 62–63 мас.% $Fe_{\text{общ}}$ и 7–8 мас.% SiO_2 . Естественно, что такие окатыши могут служить только сырьем для доменного процесса и никак не могут использоваться в качестве сырья для производства металлизированных окатышей, поскольку последние предназначены для выплавки стали в дуговых электропечах. Причина в том, что металлошихта для дуговых электропечей весьма жестко регламентирована по содержанию кремнезема, которого должно быть не более 4–5%, а при металлизации окатышей увеличение содержания железа неизбежно приводит к увеличению содержания кремнезема.

В 1997 году в лаборатории фабрики окомкования Михайловского ГОКа был проведен эксперимент по прямому восстановлению металлургическим коксом в реакторе типа «перевернутый стакан» сырых железорудных окатышей, предназначенных для обжига на конвейерной машине. Цель эксперимента заключалась в том, чтобы, во-первых, показать возможность металлизации железорудных окатышей без применения специального восстановительного газа, получаемого на ОЭМК из природного газа после его конверсии в реформерах, и, во-вторых, определить содержание диоксида кремния в металлизированных окатышах.

Сырые окатыши, имеющие химический состав (мас.%): $\text{Fe}_{\text{общ}} - 62.87$; $\text{SiO}_2 - 7.82$, загружались над слоем кокса в глазурованный фарфоровый стакан, нагревались в муфельной печи до температуры $1150\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживались при этой температуре в течение 1 час.

В результате эксперимента выяснилось, что при бесконтактном «прямом восстановлении», осуществленном при пространственном разделении в реакционной зоне окатышей и восстановителя, были получены спекшиеся металлизированные окатыши (рис.21) с содержанием (мас.%): $\text{Fe}_{\text{общ}} - 84,43\%$; $\text{SiO}_2 - 10,28\%$.

Вполне естественно, что металлошихта с таким высоким содержанием кремнезема будет мало пригодна для плавки в дуговых электропечах. Однако металлизация железорудных окатышей (не рудоугольных!) при их нагреве с твердым углеродистым материалом в куполообразном нагревательном устройстве является не только еще одним доказательством справедливости применения биракционной схемы {2.10} для описания процесса прямого восстановления оксидов металлов, но и показывает всем производителям железорудных окатышей возможность их промышленной металлизации без привлечения дорогих и сложных западных технологий.



Рис. 21 Железорудные окатыши, металлизированные с использованием твердого углеродистого восстановителя в куполообразном нагревательном устройстве.

Что же касается технической стороны вопроса, то для того, чтобы сделать любой процесс получения железа конкурентноспособным, надо полностью адаптировать его к существующему производству, имеющему определенные технологические требования.

Поясним сказанное на следующем примере. Как говорилось выше, получение губчатого железа по способу «Хоганес» осуществляется на Сулинском

металлургическом заводе, при этом в качестве восстановителя используется так называемый термоштыб – фракция термоантрацита 0–10 мм, образующаяся в виде отсева при термообработке антрацита за счет его частичного сжигания. Используемый термоштыб имеет следующие показатели (мас.%) зольность – 5.34, влажность – 1.95, летучие вещества – 1.97, сера – 0.8%.

Еще в 1982 году в цехе железных порошков СМЗ был проведен эксперимент по интенсификации процесса прямого получения железа. Для реализации поставленной задачи - удержания в реакционной зоне водорода и вывода газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, было решено на существующую конструкцию сборного карбидкремниевого капсуля надеть газонепроницаемый колпак, изготовленный из нержавеющей стали.

Для эксперимента были подготовлены два капсуля с одинаковой шихтовой загрузкой (окалина и термоштыб в смеси с известняком), но на один из капсулей был надет цилиндрический стальной колпак высотой 1500 мм, диаметром 500 мм и толщиной стенки 4 мм. Поскольку эксперимент проводился в туннельной печи по режиму отжига губки, то при нагреве опытных загрузок внутри капсулей была достигнута температура, не превышающая 1000 °С. Выдержка при температурах не менее 950 °С составила 11 час, а при температурах не менее 800 °С – 26 час при общей продолжительности кампании 68 час. Химический анализ блоков губки, полученных в ходе эксперимента, показал, что если степень восстановления оксида железа в контрольном капсуле составила 51%, то в капсуле, оборудованном стальным колпаком, она достигла значения 63%, что на 12% абсолютных или на 23% относительных больше.

Таким образом, факт интенсификации процесса прямого восстановления железа в устройстве, обеспечивающем некоторое удержание в реакционной зоне водорода получил наглядное подтверждение в промышленных условиях. Однако в протоколе технического совещания по итогам опытных работ было указано, что интенсифицировать таким путем процесс прямого восстановления железа на СМЗ не представляется возможным, так как нельзя надеть стальные колпаки на сотни капсулей [128].

Но если для прямого восстановления оксида железа требуется лишь нагреть его до высокой температуры в присутствии твердого углеродистого материала в реакционной зоне куполообразного нагревательного устройства, то почему бы не модернизировать соответствующим образом существующее оборудование, имеющее высокую производительность? Ведь железорудные окатыши в соответствии с общепринятой технологией их производства все равно нагреваются в процессе обжига на конвейерной машине до температур 1100–1280 °С, так что остается только добавить к ним твердый углеродистый материал и обеспечить выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

К сожалению, попытки восстановления железорудных окатышей в процессе их обжига на конвейерной машине уже неоднократно предпринима

лись, но без четкого понимания роли водорода в процессе прямого восстановления эти попытки так и не были доведены до логического завершения, а дальнейшие исследования были признаны бесперспективными большинством металлургов. Вот что об этом сказано в работе [113]:

«Многочисленные исследования показали, что совмещение процессов упрочнения и восстановления окатышей из рудоугольной шихты при высокотемпературном обжиге является эффективным методом получения металлизированных окатышей. ...Процесс металлизации рудоугольных окатышей в процессе их обжига на конвейерной машине реализован в полупромышленном масштабе на заводе «Сибэлектросталь» и в США (способ ДЛМ)».

А вот как процесс металлизации окатышей описывается в работе [111]:

«Сущность процесса ДЛМ заключается в непрерывном нагреве и частичном восстановлении рудо-флюсо-топливных окатышей в конвейерной печи с последующим довосстановлением и плавлением их в руднотермической электропечи.

Исходные сырые материалы (руда, известняк и некоксующийся уголь) смешивают и ... получают окатыши крупностью 19–25 мм. Содержание влаги в окатышах 12–15%. ...Сырые окатыши обжигают в конвейерной печи, в головной части которой окатыши проходят сушку газами, рециркулируемыми из зоны обжига. После сушки окатыши поступают в зону обжига, в которой нагреваются до 1200–1300 °С. В процессе обжига происходит разложение известняка и коксование угля с удалением летучих. В слое окатышей происходит конверсия выделяющихся углеводородов с образованием восстановительного газа. Восстановление окислов железа осуществляется как за счет твердого углерода, так и за счет восстановительного газа.

Металлизированные окатыши содержат 50–60% $Fe_{\text{общ}}$, 2–3% Fe_2O_3 , 39–45% FeO , и 8–11% C . Степень восстановления составляет 40–65%. Дальнейшее восстановление в конвейерной печи привело бы к значительному увеличению его продолжительности... Общее время пребывания окатышей на конвейерной машине находится в пределах 20–30 мин. При обжиге из окатышей удаляется 85–95% CO_2 известняка, 90–95% летучих угля и 30–40% серы...»

Остается лишь удивляться «успехам» такой внедоменной металлизации, при которой содержание железа в восстановленном продукте не превышает 60%, а содержание углерода достигает 11%.

Для сравнения: в наших экспериментах содержание $Fe_{\text{общ}}$ в окатышах повышалось с 62,87 до 84,43% за 1 час при температуре 1150 °С без какого-либо науглероживания восстановленного металла.

По нашему убеждению, революционное решение вопроса о производстве металлизированных окатышей непосредственно добывающими предприятиями становится на деле возможным только при использовании в качестве восстановительного агрегата конвейерной обжиговой машины, предназначенной для обжига железорудных окатышей. О преимуществах такой металлизации мы уже неоднократно высказывались [124,125,129].

Действительно, конвейерная обжиговая машина ОК-520/536, изначально предназначенная для обжига железорудных окатышей, имеет производительность по обожженным окатышам 436,9 т в час [130], а это свыше 10 тыс. т в сутки или около 3000 тыс. т в год. При послойной шихтовой загрузке сырых окатышей с твердым углеродистым восстановителем (обычным углем) производительность конвейерной машины по окатышам снизится примерно на треть - до 2000 тыс. т в год, но это уже будут не окисленные, а металлизированные окатыши. Следовательно, только одна конвейерная машина ОК-520/536 может производить ежегодно столько же металлизированных окатышей, сколько и весь цех металлизации ОЭМК, имеющий четыре шахтные печи.

Перспектива получения такого количества металлизированных окатышей с одного восстановительного агрегата, не расходующего ни кокса, ни водорода извне, заслуживает самого серьезного внимания, так как очень высока «цена вопроса». Поскольку возможность полной металлизации железорудных окатышей за счет прямого восстановления твердым углеродистым материалом можно считать уже доказанной, требуется только технически обеспечить выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны, которую представляет слой окатышей на паллетах конвейерной машины.

Если за счет реализации такого восстановительного процесса можно получать ежегодную прибыль с одной конвейерной машины в сотни миллионов долларов (разница в цене металлизированных и обожженных окатышей, умноженная на объем производства), а на единовременные исследовательские работы в промышленном масштабе требуется затратить в десятки раз меньше, то куда же до сих пор смотрят владельцы железорудных комбинатов?

XI. В настоящее время самое серьезное внимание уделяется проблеме дополнительного обогащения железной руды. Дело в том, что практически на всех горно-обогатительных комбинатах, разрабатывающих железистые кварциты Курской магнитной аномалии, при содержании железа в исходной руде порядка 40%, содержание железа в хвостах обогащения достигает 25–30%. Это означает, что по существующей технологии обогащения руды три четверти исходного железа направляется из рудного карьера напрямиком в хвостохранилище. Настоятельная необходимость увеличения степени извлечения железа из руды сопровождается еще и необходимостью повышения массовой доли железа в рудном концентрате (и, соответственно, в железорудных окатышах), то есть снижения содержания в концентрате кремнезема.

Для повышения степени извлечения железа из руды, а также для увеличения массовой доли железа в товарном концентрате на Михайловском ГОКе планируется ввод в эксплуатацию новой флотационной установки для доводки магнетитового концентрата с годовой производительностью 4 млн. т. На официальном сайте ГОКа об этом сообщается, как о серьезном достижении: «Реализация данного проекта позволит получать доменные окатыши с более высоким содержанием железа, порядка 65–66%, и низким содержанием кремнезема – 4–5%. Выпуск высококачественной железорудной продукции

повысит конкурентоспособность Михайловского ГОКа на отечественном и зарубежном металлургических рынках».

Можно, конечно, до бесконечности совершенствовать затратные обогатительные процессы, увеличивая степень извлечения железа из руды на 1–2 процента. Однако есть и другой путь для достижения желаемого результата - дешевого и высокоэффективного обогащения железной руды.

Нами был осуществлен эксперимент по прямому восстановлению нефтяным коксом измельченной (-5мм) кварцитовой железной руды Михайловского ГОКа с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ - 39.71%. Железная руда (не концентрат и не окатыши!) подвергалась нагреву до 1150 °С в течение 1.5 час над слоем кокса в реакторе типа «перевернутый стакан». В результате эксперимента руда разделилась на два слоя (рис.22): металлизированный продукт в верхней части и кремнезем, отделившийся от восстановленного продукта в виде спеченого пенообразного шлама, расположенный в нижней части непосредственно на твердом углеродистом восстановителе.



Рис.22 Сегрегация металлизированной фазы от кремнезема при восстановлении железистых кварцитов КМА.

Весьма примечательно, что при сегрегации металлизированного продукта от нерудной фазы более тяжелый металлизированный продукт, как и всегда, концентрируется в верхней части образца – «под куполом». Кроме того, происходит спекание (не плавление!) как металлизированной фазы, так и кремнезема. При этом содержание железа в металлизированной части образца составляет (мас.%): 66.82, а в нерудной фазе – 4.56, то есть металлизированный продукт обладает ярко выраженными магнитными свойствами, а спеченный кремнеземистый шлам не обладает ими вообще.

Таким образом, с помощью достаточно простой предварительной рудо-подготовки появляется возможность забрать из исходной руды по уже существующей технологии измельчения и магнитной сепарации не 25%, а свыше 90% железа при одновременном снижении в концентрате содержания кремнезема до любого необходимого минимума.

Но как осуществить такую рудоподготовку при существующих объемах производства железной руды? Хорошо известно, что железорудное сырье – пылеватые руды и тонкие концентраты обязательно подвергаются перед доменной плавкой агломерирующему обжигу, в процессе которого неизбежно нагреваются до температур свыше 1200 °С, так что для восстановления железа и сегрегации металлизированного продукта остается только добавить к агломерируемой руде твердый углеродистый материал и обеспечить выход газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны.

Что касается технической стороны процесса, то средняя производительность агломерационных конвейерных машин составляет 1.5 т/час на 1 м² площади конвейерной машины [131]. Для машины АКМ7-312, площадь которой равна 312 м², производительность по агломерату достигает 468 т в час, или свыше 11000 тыс. т в сутки. То есть, металлизацию железной руды вполне можно осуществить на агломерационной машине, аналогично процессу металлизации железорудных окатышей на конвейерной обжиговой машине.

Мы намеренно опускаем рассуждения об экономической целесообразности технологии, связанной с трех- четырехкратным повышением извлечения железа при сохранении объемов добычи руды и сравнительной ничтожности затрат на проведение промышленных исследований – с одной стороны, все уже было сказано выше применительно к железорудным окатышам, с другой стороны, мы ставим здесь своей целью принципиальную постановку задачи, а не создание бизнес-плана. Тем не менее, если вопрос о металлизации железорудных окатышей непосредственно на обогатительных предприятиях можно отнести категории пожеланий, то повышение степени извлечения железа из руды с 25% до 95% – это прямая обязанность горнообогатительных комбинатов.

Как бы то ни было, главное заключается в том, что процессы получения железа, основанные на прямом восстановлении его оксидов по биреакционной схеме {2.10}, при правильном понимании сущности этих процессов и, соответственно, их правильном технологическом воплощении, могут превосходить все существующие в современном мире технологии переработки железных руд и концентратов по всем показателям.

ХII. Из материала, изложенного выше становится ясно, что прямое восстановление, например оксидов железа, вольфрама и молибдена в куполообразном нагревательном устройстве практически всегда сопровождается газофазным транспортом и сегрегацией восстановленных спеков и слитков. Однако можно с уверенностью говорить о том, что явление сегрегации восстановленного продукта от невозстанавливаемых при температуре процесса ок

сидов имеет универсальный характер. В связи с этим возникает следующий вопрос: если путем восстановления и последующей сегрегации можно отделить ценный компонент от нерудных оксидов, то значит можно и очистить такие нерудные оксиды, как CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 от нежелательных примесных оксидов, например железа?

Поставленный вопрос не лишен определенного смысла, если вспомнить, что перечисленные нерудные оксиды составляют основу технической керамики, чистота которой по некоторым оксидам, а в отдельных случаях именно степень белизны, является одним из основных показателем качества и имеет огромное значение.

Поставленные нами эксперименты по очистке керамических изделий от примесей показали поразительные результаты и заставили с новой точки зрения рассматривать, в частности, процесс отбеливания фарфоровых изделий при обжиге. Результаты опытов по повышению качества керамических и фарфоровых изделий отражены в работе [132].

Наиболее широко известным керамическим изделием является кирпич, состав которого представлен как раз нерудными оксидами: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и CaO . Так, в составе керамического кирпича преобладают Al_2O_3 и SiO_2 , силикатный кирпич почти полностью состоит из SiO_2 с добавкой CaO , а в составе огнеупорного магнезиального кирпича свыше 90% MgO [133]. Характерной особенностью всех перечисленных оксидов является то, что в чистом виде все они имеют ярко выраженный белый цвет, а коричнево-ржавый цвет керамическому и магнезиальному кирпичу придают оксиды железа, равномерно распределенные в структуре кирпича.

Нами были проведены эксперименты по «прямому восстановлению» оксидов железа непосредственно в структуре кирпичных изделий. При нагреве кусков керамического или магнезиального кирпича с нефтяным коксом в куполообразном нагревательном устройстве в течение 1–2.5 час при температурах 800–1100 °С происходило не только восстановление оксидов железа до металла, но в некоторых случаях и полное удаление из структуры кирпича восстановленного железа.

Весьма наглядный результат показал эксперимент с огнеупорным магнезиальным кирпичом, имеющим состав (мас.%): MgO – 94, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 2.3, который осуществлялся при температуре 900 °С в течение 1.5 час, при этом в качестве восстановителя использовался нефтяной кокс. В результате относительно невысокой температуры опыта произошло отбеливание (восстановление оксидов железа) только верхней части образца (рис.23), которая находилась «под куполом». Также произошло удаление основной массы восстановленного железа, которого в белой части образца оказалось уже не 2.3%, а только 0.1%. Восстановление оксидов железа в той части образца, которая вообще не находилась в контакте с восстановителем наглядно свидетельствует о «прямом восстановлении» по биракционной схеме {2.10}.

По-видимому, в данном случае транспорт восстановленного водородом железа осуществлялся с помощью того же водорода в виде летучего гидрида, но как такой гидрид металла проникает сквозь структуру твердого вещества остается загадкой.



Рис. 23. Образец магнезиального огнеупорного кирпича, частично очищенный от оксидов железа (белый цвет).

В металлургической промышленности широко известны огнеупорные керамические изделия, изготовленные из порошков плавленного оксида магния (периклаза) или плавленного оксида алюминия (электрокорунда). Эти поликристаллические изделия имеют желто-коричневый цвет, обусловленный наличием в межкристаллическом пространстве оксидов железа, окрашивающих огнеупоры и снижающих их качественные характеристики.

Но если эти керамические изделия поместить в виде образцов в условия, аналогичные описанным для предыдущих опытов, то окажется, что при температурах 900–1100 °С в течение 1–2 час все восстанавливаемые примесные оксиды окажутся извлеченными из образцов керамических изделий и в последних невозможно будет обнаружить не только оксидов железа, но и самого железа. Механизм транспорта железа сквозь кристаллическую структуру по-прежнему не очень ясен, но опять-таки можно предположить, что оно выносится в виде летучих гидридов. Образцы керамических изделий из периклаза и электрокорунда при этом превращаются из коричневых в сахарно-белые и становятся прочнее (рис.24).

С образцами периклаза, загрязненными оксидами железа, были проведены эксперименты при разных температурах и выдержках. На рис. 25 показаны результаты этих экспериментов:

- крайний справа – исходный образец периклаза коричневого цвета.
- крайний слева – исходный образец подвергнутый «прямому восстановлению» нефтяным коксом в куполообразном нагревательном устройстве при температуре 800 °С в течение 1.5 час.
- второй слева – исходный образец подвергнутый «прямому восстановлению» нефтяным коксом в куполообразном нагревательном устройстве при температуре 1100 °С в течение 1.5 час.
- в середине – исходный образец после аналогичной обработки при температуре 1150 °С в течение 1.5 час.
- второй справа – исходный образец после аналогичного опыта при температуре 1150 °С в течение 2.5 час.



Рис. 24 Образцы плавленного оксида магния (периклаза). Слева - загрязненный оксидами железа, справа - очищенный от оксидов железа.



Рис. 25 Образцы плавленного оксида магния (периклаза) после прямого восстановления при различных температурах.

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что достижение оптимального сочетания температуры и времени выдержки образца позволяет полностью удалить из него железо, так что химическим анализом не удастся обнаружить даже его следы. При удалении железа, как и ожидалось, повышается механическая прочность исходного образца (при исследовании на сжатие – примерно в полтора раза).

Однако совсем уже неожиданными оказались результаты экспериментов при наиболее высокой температуре – 1150 °С. В этом случае происходит не только восстановление, газификация и удаление железа, но и газуплотнение образцов периклаза пиролитическим графитом. На основании изложенного в главе 1 можно рассматривать это, как результат пиролиза метана, выделяющегося из нефтяного кокса. Возможность получения таким путем высококачественных периклазоуглеродистых огнеупоров заслуживает особого внимания, но в данном случае интересен сам факт пиролиза метано-водородной смеси непосредственно после выделения этих газов из углеродистого вещества. Мы еще вернемся к этому явлению при рассмотрении процесса коксования углей.

В условиях, в которых осуществляется отбелка искусственных керамических изделий, можно осуществить и отбелку природных минералов. Нами был проведен такой эксперимент с железистой разновидностью тремолита – нефритом, темно-зеленый цвет которого обусловлен именно наличием в его структуре железа: $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2[\text{OH}]_2$. Эксперименты, аналогичные вышеописанным, осуществлялись в куполообразном нагревательном устройстве с использованием нефтяного кокса в качестве восстановителя. При температуре 900–950 °С образцы нефрита становились из зеленых матово-белыми, сохраняя при этом рельеф и текстуру.

И, наконец, рассуждая о возможности отбелки разнообразных керамических материалов, нельзя обойти вниманием фарфор, для которого степень белизны является основным показателем качества. Изготовление фарфоровых изделий является сложным и многооперационным процессом [134,135], поэтому мы остановимся только на завершающей технологической операции, заключающейся в обжиге фарфора.

Следует еще раз отметить, что все описанные опыты по твердофазному восстановлению оксидов металлов в содержащих их веществах производились в глазурованных лабораторных фарфоровых стаканах, которые детально исследовались после каждого опыта. Такие наблюдения показали, что после каждого успешного эксперимента внутренняя поверхность стакана приобретает совершенно черный цвет (рис.17), что однозначно свидетельствует о ее контакте с водородом (экспериментаторам хорошо известно, что черный цвет приобретает внутренняя поверхность фарфоровых труб в токе водорода). Но наряду с почернением поверхности стакана, было отмечено, что на изломе он становится значительно белее, чем обычный, не подвергнутый опыту. На основании этих экспериментов и было высказано предположение о роли водо

рода в отбелке, то есть в «прямом восстановлении» окрашивающих керамику примесных оксидов.

В описании процесса обжига керамических изделий в работе [135] отмечается: «Восстановительная выдержка проводится только при обжиге фарфора. ... При обжиге фарфора поддерживается восстановительная газовая среда 2–4% CO. Она служит для перевода Fe_2O_3 в FeO. ...Образующаяся FeO активно вступает во взаимодействие с другими компонентами, образуя легкоплавкие силикаты слабо-голубого цвета вместо неприятной желтоватой окраски соединений трехвалентного железа».

Изложенный в настоящей главе материал дает все основания полагать, что функции восстановителя трехвалентного железа выполняет не оксид углерода, а сопровождающий его по биракционной схеме {2.10} «неприметный» водород, образующийся из влаги окружающего воздуха, естественным образом поступающего в обжиговую печь. Но откуда в обжиговой печи берется второй компонент реакции – углерод?

В 1992 году на Хайтинском фарфоровом заводе (Иркутская обл.) проводились специальные эксперименты по оптимизации обжига фарфоровых изделий. Во-первых, исследовалась возможность изготовления в заводских условиях подин для обжига фарфоровых изделий путем спекания порошкообразного карбида кремния без глинистой связки (описание опытов приведено в следующей главе). Во-вторых, исследовалось влияние добавок углеродистого вещества к обжигаемым изделиям, то есть непосредственно в капсулы, на степень белизны фарфора.

Проведенный нами в 80–90-х годах анализ промышленных условий обжига сервизного фарфора в туннельных печах показал, что практически на всех предприятиях для этой цели применялись подины и капсулы из гексагонального черного карбида кремния (αSiC). Однако, если на Ломоносовском заводе использовались цельные карбидкремниевые подины немецкого производства, то на Хайтинском заводе подины и капсулы из карбида кремния изготавливались в подготовительном цехе из формованной глины, в которую по технологии добавлялось примерно 50% порошка карбида кремния.

При этом технологи ХФЗ, согласно рекомендациям ВНИИФарфора, при изготовлении подин и капсул добавляли прямо в глиняную основу порошок карбида кремния, почему-то строго дозированный по гранулометрическому составу – 40, 60 и 120 микрон. И никто не мог объяснить, почему именно карбид кремния – самый дорогой, но не самый термостойкий вид огнеупорной керамики – поступает на изготовление этих подин и капсул с Семилукского огнеупорного завода за несколько тысяч километров, в то время, как более дешевый и стойкий по всем показателям магнезит производится всего в сорока километрах – на Восточносибирском огнеупорном заводе.

Однако эмпирическим путем уже была определена необходимость ввода карбида кремния в зону обжига (реакционную зону), хотя еще не нашла никакого объяснения ни в научной литературе, ни в технологических инструк

циях по обжигу фарфоровых изделий. Между тем, именно с карбидом кремния в реакционную зону обжиговой печи вводится углерод, необходимый для образования водорода из влаги окружающего воздуха.

Конечно, при использовании для обжига фарфора угольной или графитовой подины, отбелка фарфора (восстановление примесных оксидов водородом) будет осуществляться более эффективно, но слишком эффективное восстановление приведет к тому, что одновременно с высокой степенью белизны, наблюдаемой на изломе фарфорового изделия, его поверхность покрывается черным налетом. К тому же угольная или графитовая подина при температурах обжига окислится с высокой скоростью.

Использование для обжига фарфора подин и капсулей из карбида кремния позволяет устранить указанные недостатки. Хорошо известно, что при длительном нагреве поверхность изделия из карбида кремния (например, нагревательного элемента) покрывается слоем диоксида кремния в результате окисления кремния, входящего в состав карбида. При этом обычно считается, что углерод, входящий в состав карбида, также окисляется кислородом воздуха. Но углерод карбида кремния окисляется еще и влагой окружающего воздуха, обеспечивая дозированную подачу водорода в реакционную зону.

Эксперименты по интенсификации обжига фарфоровых изделий с целью повышения их белизны проводились в туннельной обжиговой печи Хайтинского фарфорового завода по аналогии с экспериментами на Сулинском металлургическом заводе. Но если для восстановления значительного количества окарины на СМЗ (210 кг в одном капсуле) требовалось длительно удерживать водород в реакционной зоне, то для дополнительной отбелки фарфоровых изделий в одном капсуле на ХФЗ необходимо было лишь несколько увеличить количество водорода в реакционной зоне. Нужный эффект достигался простым способом – в экспериментальный капсуль с обжигаемым фарфором помещалось некоторое количество кокса, а затем капсуль направлялся в обжиговую печь по обычной схеме. Результаты эксперимента показали, что обжигаемое в экспериментальном капсуле изделие, сформованное из массы состава (мас. %): SiO_2 – 65,84; Al_2O_2 – 23,07; TiO_2 – 0,30; Fe_2O_3 – 0,50; CaO – 0,34; MgO – 0,36; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 2,93; п.п.п. – 6,28, после обжига приобрело белизну, которая составила 80% по ГОСТ 24768-81, тогда как белизна фарфора, обжигаемого обычным путем, не превышала 65% [132].

Дальнейшие эксперименты показали, что нежелательные примеси оксидов железа можно удалить путем «прямого восстановления» не только из готовых керамических изделий, но также из сыпучих (порошкообразных) шихтовых материалов. Решающее значение такая возможность приобретает для стекольной промышленности, где основным компонент – стекольный песок – характеризуются высоким содержанием кремнезема (>95%) и очень жестко регламентируется по содержанию оксида железа Fe_2O_3 (<0.05%).

Сырьем для получения стекольного песка является природный кварцевый песок, для удаления из которого соединений железа применяются различные

способы, как-то: промывка, химическое обезжелезивание, оттирка, флотация, флотаоттирка и магнитная сепарация. Некоторые из перечисленных способов позволяют удалить из исходного кварцевого песка до 90% соединений железа, но почти всегда требуется их комбинированное применение, так как состав и свойства природного песка часто изменяются даже в пределах одного месторождения [135].

Однако полного удаления оксидов железа из кварцевого песка можно добиться путем их твердофазного восстановления в куполообразном устройстве. На рис. 26 изображены образцы кварцевого речного песка, помещенные для удобства фотосъемки в стеклянную тару. Слева находится исходный песок, а справа – песок, нагретый до 800 °С с нефтяным коксом в течение 1.5 час в куполообразном устройстве. Восстановление оксидов железа в сыпучих материалах необходимо осуществлять при относительно низких температурах, чтобы избежать спекания этих материалов. Промышленное внедрение описанного способа позволит неограниченно увеличить сырьевую базу стекольной промышленности.



Рис. 26 Образцы речного кварцевого песка. Слева - загрязненный оксидами железа, справа - очищенный от оксидов железа.

ХIII. Изложение материала по твердофазным углеродвосстановительным процессам нельзя считать законченным без описания экспериментов по восстановлению нефтяным коксом сульфидов металлов. Имеено эти эксперименты подтвердили, что «прямое восстановление» осуществляется не по биракционной схеме {2.9} с участием оксида углерода, а только по биракционной схеме {2.10} с участием водорода.

Следует отметить, что вопрос о необходимости восстановления сульфидов металлов водородом без предварительного окислительного обжига уже не раз поднимался специалистами [136]:

«В современной металлургии стало необходимо вовлекать в сферу производства нестандартные виды сырья: бедные сульфидные концентраты и сульфидные промежуточные продукты обогащения руд.

... Эффективным способом переработки указанного вида сырья может оказаться водородное восстановление сульфидов. Не исключено, что водородно-восстановительная технология будет эффективной и для переработки стандартного сульфидного сырья. Это обусловлено следующими причинами:

1) сложностью и в ряде случаев неоправданностью переработки газов, содержащих серный ангидрид (продукт окислительной обработки сульфидного сырья) в серную кислоту, что подчеркивает негативные стороны существующей технологии для экологии;

2) сложностью решения задач по комплексной переработке сырья из-за рассеивания ценных составляющих по гетерофазным продуктам окислительных процессов;

3) невозможностью прямой конверсии сульфидов в металлы с использованием основных видов углеродистых восстановителей;

4) возможностью решения задачи производства из руд наряду с цветными металлами и железа».

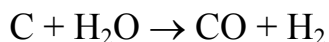
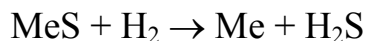
Но, несмотря на важность проблемы, дальше исследовательских лабораторий водородная технология переработки сульфидного сырья не продвинулась, и промышленных установок для восстановления сульфидов металлов водородом не существует.

Для подтверждения возможности твердофазного восстановления сульфидов по биракционной схеме {2.10} нами был осуществлен эксперимент по восстановлению нефтяным коксом в куполообразном устройстве сульфида железа FeS_2 в форме кристаллического пирита. Уже при 700°C процесс восстановления отчетливо идентифицировался по наличию в лаборатории сероводорода и протекал, естественно, по реакции:



Но начавшийся процесс восстановления, в связи с выводом водорода из реакционной зоны по реакции {2.20} неизбежно прекращается. Для эффективного течения процесса необходимо вводить в реакционную зону дополнительное количество воды, поэтому эксперименты по восстановлению сульфидов металлов проводились в лабораторной электрической печи сопротивления аналогичной изображенной на рис. 15, но снабженной двумя патрубками в верхней и нижней части корпуса, предназначенными для ввода паров воды в реакционную зону и вывода из нее газообразных продуктов реакции.

В реакционный объем печи вокруг нагревателя концентрическими слоями помещался нефтяной кокс и восстанавливаемый сульфид металла, а через верхний патрубок в реакционную зону подавался водяной пар. Восстановление сульфидов металлов протекало при температуре $700\text{--}900^\circ\text{C}$ по схеме:



Таким путем были восстановлены сульфиды меди и никеля из концентратов разделительной флотации файнштейна комбината «Североникель», сульфид железа из пиритных огарков ПО «Аммофос», а также сульфид молибдена из молибденитового концентрата. Схема конструкции печи и описание экспериментов приведены в работе [137].

Остается добавить, что установленные нами закономерности твердофазных углеродвосстановительных процессов, которые в настоящее время не находят эффективного промышленного применения, могут проявляться и в природных условиях, где роль водорода, например, в газофазном транспорте вещества даже еще не рассматривается. К этому вопросу мы вернемся ниже.

ВЫВОДЫ

1. В твердофазных углеродвосстановительных процессах химические реакции осуществляются при участии водорода в качестве агента, транспортирующего или только кислород в случае восстановления оксида до металла, или кислород и углерод в случае восстановления оксида до карбида.

2. Источником водорода в твердофазных углеродвосстановительных процессах являются содержащие водород твердые углеродистые материалы и вода, как присутствующая в шихтовых материалах, так и поступающая в реакционную зону естественным образом из окружающего воздуха.

3. При осуществлении твердофазных углеродвосстановительных процессов в куполообразных устройствах, имеющих выход газообразных продуктов реакции ниже реакционной зоны, сравнительно небольшие количества водорода могут быть длительно удержаны в реакционной зоне и многократно использованы в качестве транспортирующего восстановительного агента.

4. Многократное использование водорода в твердофазных углеродвосстановительных процессах существенно повышает их эффективность, поскольку химическая активность водорода увеличивается при его регенерации из воды.

5. Твердофазное восстановление оксидов металлов в куполообразных устройствах по биреакционной схеме {2.10} осуществляется с большой скоростью, при относительно низких температурах и протекает до полного восстановления металла.

6. Восстановление оксидов металлов водородом в присутствии твердого углеродистого материала по биреакционной схеме {2.10} является типично диффузионным процессом и не нуждается в принудительных газовых потоках, следовательно, и в обеспечении определенных газодинамических условий, достигаемых соответствующей подготовкой шихтовых материалов.

ГЛАВА 3

РОЛЬ ВОДОРОДА В СПЕКАНИИ ПОРОШКОВ, КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ И УПРОЧЕНИИ КЕРАМИКИ ПРИ ОБЖИГЕ

I. Как осуществляется твердофазное спекание порошкообразных веществ при температурах ниже температур их плавления или вообще неплавких веществ? В литературе можно найти самые разнообразные точки зрения на механизм этого процесса, но ни одна из них не является общепризнанной, позволяющей управлять различными процессами твердофазного спекания порошкообразных веществ и активно влиять на столь распространенные процессы обжига разнообразных керамических изделий. Все это свидетельствует о значительной сложности явлений, происходящих при твердофазном спекании порошкообразных веществ, а главное – об отсутствии практически перспективных или, проще говоря, плодотворных подходов к решению этой проблемы.

Несколько эмоционально, но зато весьма образно, на наш взгляд, состояние дел в области теории спекания порошкообразных веществ охарактеризовано в работе [138]:

«Вероятно, в металлургии нет более спорного фактора, чем сцепление, а по отношению к порошковой металлургии это особенно справедливо. Какая сила связывает вместе массу кристаллов при спекании? И еще более подходящий вопрос: каковы силы, влияющие на сцепление одной поверхности с другой? Лучше всего сразу сказать, что мы этого не знаем. Этому предмету было посвящено большое количество научных работ, но автор не знает ни одной из них, которая, столкнувшись с определенными реальными примерами, не оказалась бы несостоятельной для объяснения явления в целом. В общем, все теории могут быть подразделены на пытающиеся объяснить явления: 1) с точки зрения разности потенциалов между двумя поверхностями; 2) действием поверхностного натяжения; 3) межуатомными силами и 4) механическим сцеплением.

Если мы рассмотрим эти теории с точки зрения перевода их на простой язык, мы видим, что только последняя избегает поставленного вопроса. Хотя влияние механического сцепления и является наименьшим, но эту теорию приходится рассматривать при обсуждении вопроса о взаимодействии поверхностей соприкасающихся металлов.

Что же касается прочих теорий, то невозможно связать с какой-либо физической интерпретацией термины: "поверхностное натяжение" или "межуатомные силы". Когда мы говорим "поверхностное натяжение", мы не объясняем ничего. Мы просто приклеиваем ярлык к наблюдаемому явлению, а когда мы говорим о "межуатомных силах", мы объясняем неизвестное при помощи невразумительной терминологии».

В несколько более поздней работе [139] научные знания в области теории твердофазного спекания порошкообразных веществ охарактеризованы также весьма скромно:

«Классические теории спекания, относящиеся к непрессованным металлическим порошкам, разработанные, например, Френкелем, Кучинским, Шамером и др., не вскрывают полностью физическую картину процесса спекания. Отдельные крупные частицы порошка отличаются по поведению от массы мелких частиц, из которых обычно состоят материалы, используемые в порошковой металлургии».

Факторы, способствующие твердофазному спеканию различных материалов, довольно подробно рассмотрены и в работе [140]:

«Спеканию металлов способствует проведение процесса в контролируемой, чаще всего восстановительной атмосфере или в высоком вакууме.

Введение специальных связующих материалов в исходные порошки чаще всего не требуется, но в некоторых случаях их применение может оказать большую пользу.

Тонкие порошки спекаются значительно быстрее; спеченные штабики из тонких порошков характеризуются более высокой плотностью».

И вот к каким выводам относительно механизма спекания веществ приходит автор работы [140], суммируя результаты проведенных исследований:

«До сих пор еще не существует полной согласованности в вопросах механизма спекания металлических материалов. Движущей силой процесса, по-видимому, является уменьшение поверхностной энергии, однако метод, при помощи которого достигается это уменьшение, является сомнительным. Механизм спекания представляется очень сложным, и его нельзя ограничивать рамками какого-либо простого метода перемещения материала во время спекания.

При спекании материалов, обладающих ионным типом связи, например тугоплавких оксидов, остаточное напряжение прессования не оказывает существенного влияния. По-видимому, спекание в начальной стадии, т. е. когда поры остаются открытыми, происходит за счет пластического течения материала. Этот механизм спекания приводит к уменьшению поверхностной энергии до минимального значения.

Во время заключительных стадий процесса спекания, когда поры становятся закрытыми, влияние поверхностного натяжения сохраняется, однако механизм спекания усложняется за счет развития других процессов переноса материала и процесса роста зерен».

В нашем небольшом вступлении к теме можно было бы остановиться еще и на работе [141], автор которой пытается распространить некоторые понятия, привившиеся при описании полупроводниковых свойств монокристаллов, на поликристаллические тела и, в частности, уподобить поры в поликристаллах вакансиям в структуре монокристаллов. На наш взгляд, подобные

аналогии не прибавляют ясности в вопросе о механизме твердофазного спекания порошкообразных веществ.

Сколько наивны представления о механизме спекания веществ, можно видеть по описанию этого процесса, данному, например, в работе [142]:

«Этот процесс происходит не в результате фазового перехода, но включает перестройку кристаллитов твердого тела. Множество отдельных мелких частиц вещества соединяются вместе при нагревании в процессе спекания, образуя плотное твердое тело большой прочности. Оно все еще содержит пустоты и поры, так что плотность его меньше, чем у монокристалла, но объем пор много меньше, чем у порошка. Хотя процесс обжига известен уже много столетий, объяснение явлений, включающее понятие диффузии и дефектности в твердом теле, дано лишь в последнее десятилетие.

Как видно из рис. 76 (мы воспроизводим его под номером 27. – *Авт.*), в процессе спекания следует различать несколько стадий. Сначала округляются углы каждой частицы, и поверхность частиц сглаживается; затем частицы начинают соединяться, образуя узкие перешейки в местах контакта. Далее толщина перешейков в этой губчатой пористой массе начинает увеличиваться, а поры уменьшаются в размерах. На следующей стадии начинается рост отдельных частиц за счет других, после чего остается лишь очень немного пор внутри отдельных зерен.

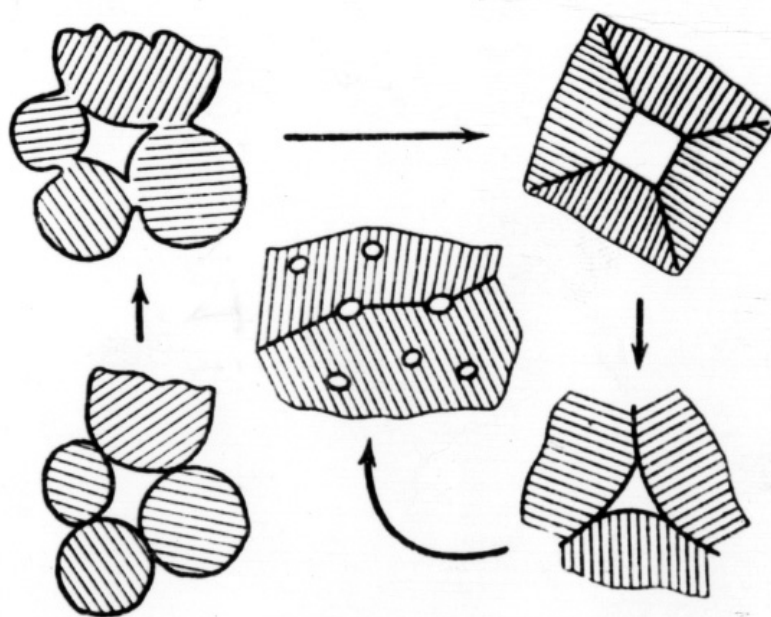


Рис. 27. Схема спекания порошкообразных частиц вещества [142]

Описанная модель процесса предполагает, что на поверхности пор образуются вакансии, которые диффундируют затем через объем к границам зерна. Это приводит к встречному потоку атомов от границы зерна к порам, что вызывает уменьшение пор и уплотнение массы. Главным в изложенном меха

низме, как видно, является предположение, что границы зерен служат ловушками вакансий, и, действительно, экспериментально показано, что поры, изолированные от границ зерен, не уменьшаются. Движущей силой диффузии служит поверхностная энергия пор, генерирующих вакансии; свободная энергия уменьшается с уменьшением поверхности, поэтому частицы стремятся уменьшить свою поверхность за счет сглаживания углов и т. п. Это же приводит к тому, что в местах с максимальной кривизной поверхности концентрация вакансий максимальна, поэтому перешейки утолщаются. В ионных кристаллах необходимо движение как катиона, так и аниона, поэтому общая скорость процесса определяется скоростью движения наименее подвижного иона».

Мы воздержимся пока от комментариев к схеме процесса твердофазного спекания порошкообразных веществ, описанной автором работы [142], заметив, что он, как и многие другие авторы, понятие перемещения нематериальных вакансий, обычно характеризующее движение заряда в монокристалле вещества, весьма легко приспособил к перемещению массы вещества, заполняющего поры в результате объемной диффузии.

Что касается поверхностной диффузии в порошкообразных веществах, то для наглядного подтверждения ее нереальности мы приведем схему этого процесса, предложенную автором работы [143]:

«Процессы диффузии и массопереноса протекают по двум основным схемам (рис. 4.3) (рисунок воспроизведен нами под номером 28. – *Авт.*):

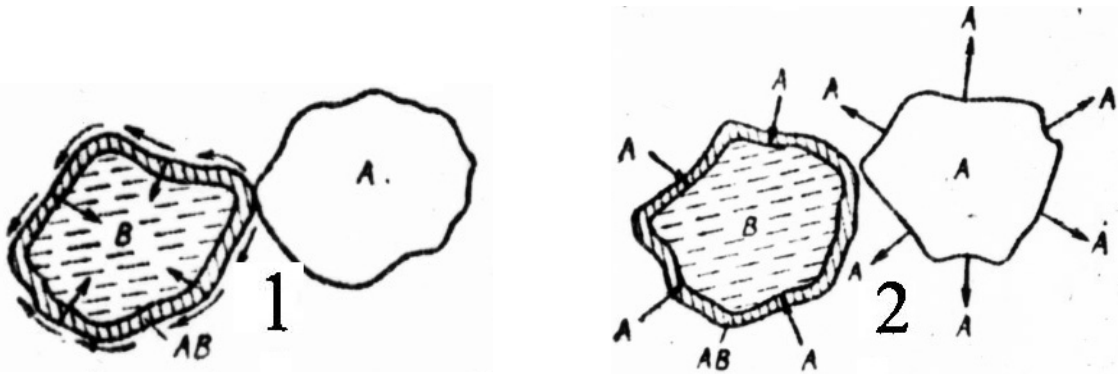


Рис. 28. Схема поверхностной диффузии в порошкообразных веществах [143]

а) частицы диффундирующего вещества А переходят через участки непосредственного контакта между зернами на поверхность слоя АВ, покрывающего зерна вещества В, затем перемещаются по этой поверхности, окружают ее и диффундируют к непрореагировавшей части вещества В через слой АВ (рис. 28.1);

б) частицы диффундирующего вещества А уходят со своих мест, проходят расстояние, отделяющее их от зерен вещества В (внешняя диффузия), и диффундируют к оставшейся части вещества В через слой АВ (внутренняя диффузия) (рис. 28.2)».

Сразу же возникают вопросы. Что собой представляют перемещающиеся частицы? Почему частицы перемещаются от одного вещества к другому, а не взаимно? Ответа на эти вопросы автор работы [143] не дает.

Можно было бы рассмотреть еще и работы [144, 145] автора, который, сделав ряд практически важных обобщений в этой области, стремится привлечь к вопросам теории твердофазного спекания порошкообразных веществ математический аппарат, что, на наш взгляд, пока не может привести к цели, поскольку еще не удалось определиться с главными решающими критериями этого процесса.

На основании развиваемых нами представлений об участии газовой фазы в твердофазных процессах мы придерживаемся той точки зрения, что так называемое «твердофазное спекание» порошкообразных веществ происходит за счет их газификации, которая становится возможной при сравнительно низких температурах благодаря наличию в твердых веществах или в окружающих их средах некоторых газообразных агентов, способствующих газификации твердых веществ, их переносу или транспорту. К таким газифицирующим и транспортирующим агентам относятся в первую очередь водород, оксид углерода и вода. Ведь хорошо известно, например, что восстановительная атмосфера водорода благоприятствует спеканию порошкообразных металлов, их карбидов, оксидов и других классов веществ.

В связи с изложенным уместно подчеркнуть, что и часто обнаруживаемая летучесть различных тугоплавких или даже неплавких веществ при сравнительно низких температурах также обусловлена их газификацией различными газифицирующими агентами, обычно не замечаемыми, как это имеет место, например, в присутствии графита, выделяющего при нагреве уже до температур порядка 1000–1500 °С значительные количества водорода и углеводородов.

Для того чтобы механизм твердофазного спекания порошкообразных веществ проявить в более «чистом» виде, т. е. отделить его от сопутствующих явлений с целью более четкого восприятия, нам прежде всего необходимо разграничить, с одной стороны, процесс так называемой собирательной рекристаллизации веществ и, с другой стороны, процесс собственно связывания частиц. Для более наглядного объяснения такого различия уместно вернуться к рассмотренному в главе 1 процессу графитации углеродистых веществ.

Процесс графитации иногда именуют еще процессом термической рекристаллизации, или процессом собирательной рекристаллизации, понятиями применительно к данному случаю идентичными, но охватывающими более широкий класс веществ. Если, имея в виду процесс графитации углеродистых веществ, попытаться охарактеризовать процесс термической собирательной рекристаллизации веществ вообще, то, по нашему мнению, это можно сделать при помощи следующих положений.

1. Процесс термической рекристаллизации веществ протекает в «твердой фазе», то есть без видимого проявления жидкофазных или газофазных процессов.

2. Укрупнение кристаллов в процессе термической рекристаллизации веществ при повторном их нагревании имеет место только после превышения ранее достигнутых температур.

3. При термической рекристаллизации веществ происходит увеличение пористости изделий, хотя сами изделия при этом претерпевают значительную усадку.

4. В процессе термической рекристаллизации веществ, главным образом, в связи с укрупнением кристаллов, механическая прочность изделий уменьшается.

5. Изделия из рекристаллизованных веществ в связи с увеличением контактной поверхности характеризуются меньшей стойкостью по отношению к различным химическим реагентам.

Теперь с изложенных позиций попытаемся воспринять процесс, именуемый термической рекристаллизацией карбида кремния, описанный, например, в работе [146]:

«Изготовленные из карбида кремния различной крупности без каких-либо минеральных добавок эти изделия в процессе термической обработки приобретают высокую прочность благодаря процессу, сущность которого состоит в спекании. Механизм процесса до сих пор оставался неясным из-за отсутствия технической возможности непосредственного наблюдения макроструктуры изделий.

...Поры в черепке рекристаллизованного карбида кремния составляют не менее 30 % его объема и по сути дела являются одной из двух его структурных составляющих. Размер пор колеблется в широких пределах – от нескольких десятков до нескольких сотен микрон.

Форма пор неправильная и определяется строением и формой окружающих их зерен и агрегатов карбида кремния. Большинство пор сообщается между собой, и лишь небольшая часть, главным образом мелкие поры (20–50 мк), имеют закрытый характер и замкнуты внутри редких мелкокристаллических агрегатов. Как показал количественный микроскопический анализ полированных шлифов, объем пор с повышением температуры обжига с 2300 до 2350 °С несколько уменьшается (с 40 до 30–35 %), однако остается большим. Уменьшение объема пор, очевидно, связано с уплотнением черепка за счет рекристаллизации.

...По мере повышения температуры крупные зерна исходного карбида кремния постепенно разрушаются со стороны, подверженной действию потока газов, и с противоположной стороны "достраиваются" оторочкой вторичных кристаллов, которые формируются здесь из спокойно осаждающихся частиц сублимата, потерявших скорость и защищенных от действия теплового потока. Зерна карбида кремния, по-разному повернутые к направлению

теплового и газового потока, разрушаются и "достраиваются" в различной степени и постепенно как бы поворачиваются вдоль теплового потока, но уже в новом, перерожденном виде: мелкокристаллическая оторочка вторичного карбида кремния постепенно уплотняется, приобретая одинаковую с исходным зерном оптическую ориентировку, однако сохраняет окраску, отличную, как правило, от окраски исходного зерна.

...Таким образом, форма, очертания и расположение пор в черепке, частичное разрушение исходных зерен карбида кремния под действием теплового и газового потоков и формирование оторочек вторичного карбида кремния, а также изменение окраски мелких частиц, несомненно, свидетельствует об активной роли испарения – конденсации как механизма переноса материала при спекании карборундового черепка».

Некоторые технологические закономерности изготовления изделий из рекристаллизованного карбида кремния приведены в работе [147]:

«... рост пористости образцов с повышением температуры их обжига увеличивается от 7 % абс. при 2000° до 20 % абс. при 2300° или по отношению к величине исходной пористости сырца – на 19 и до 70 % отн.

В то же время объем образцов, несмотря на значительное увеличение пористости, в процессе обжига уменьшается. Это уменьшение закономерно колеблется от 2 до 4 % между 1600 и 2250° и резко возрастает до 7 % при 2275–2300°.

В обжиге при относительно низких температурах (1600–1700°) образцы приобретают прочность $\sigma = 300 \text{ кг/см}^2$; начиная от 2000° прочность увеличивается и при 2150–2200° доходит до 550–500 кг/см^2 , а выше резко снижается.

...В высокотемпературном обжиге в восстановительной атмосфере происходит потеря веса образцов, увеличивающаяся с повышением температуры. Существенно, что потеря веса образцами с повышением температуры возрастает симбатно увеличению их пористости.

...При обжиге карборундовых изделий часто применяют засыпку их порошками разного состава. Следовало выяснить, в какой мере этот прием целесообразен для улучшения керамических свойств.

Для этих опытов образцы прессовались при давлении 500 кг/см^2 из карборунда ниже 0.6 мм (увлажненного водой с декстрином). Их помещали в графитовые стаканчики и со всех сторон засыпали. В качестве засыпки использовали карборунд, графит, карборундообразующую смесь, а также засыпки, применяемые в промышленности при обжиге карборундовых нагревателей. Образцы обжигались при 2170–2200° с выдержкой 1 ч.

В результате исследования выяснилось, что применение указанных засыпок не уменьшает роста пористости карборундовых образцов при их рекристаллизации. В некоторых случаях, наоборот, рост пористости несколько увеличивается. Кроме того, засыпка снижает прочность рекристаллизованных образцов. На основании этих данных в дальнейшем было признано не

целесообразным вести обжиг в засыпке, поскольку и без нее обеспечивались восстановительные условия».

Мы достаточно подробно процитировали работы [146] и [147], полагая, что они будут полезны при последующем обсуждении механизма твердофазного спекания порошкообразных веществ. А пока зададимся вопросом, соответствуют ли описанные превращения в карбиде кремния процессу термической рекристаллизации вещества или нет.

1. Все описанные изменения в карбиде кремния происходят к «твердой фазе» без видимого проявления жидкофазных или газофазных процессов, хотя и отмечается несомненное участие в этом процессе «испарения – конденсации как механизма переноса материала», в результате чего «происходит потеря веса образцов, увеличивающаяся с повышением температуры». Все это в общем соответствует явлениям термической рекристаллизации вещества.

2. В описанных превращениях в карбиде кремния не имеет места рост кристаллов и процесс осуществляется при температурах, не превышающих первоначальные температуры образования кристаллов карбида кремния. Напротив, отмечается, что «крупные зерна исходного карбида кремния постепенно разрушаются», а в другом месте на них образуется «мелкокристаллическая оторочка вторичного карбида кремния», отличающегося от исходного карбида кремния. Это не соответствует явлениям термической рекристаллизации вещества.

3. Мнения авторов работ [146, 147] об изменении пористости изделий из карбида кремния в этом процессе не совпадают. Если одни утверждают, что «объем пор с повышением температуры обжига с 2300 до 2350 °С несколько уменьшается (с 40 до 30–35%)», то другие отмечают, что «рост пористости образцов с повышением температуры их обжига увеличивается», хотя усадка их незначительна – «колеблется от 2 до 4 % между 1600 и 2250°».

4. В описанном процессе термической обработки карбида кремния изделия «приобретают высокую прочность», которая «при 2150–2200 °С доходит до 550–600 кг/см², а выше резко снижается». Отсюда следует, что по крайней мере до температуры 2200 °С термической рекристаллизации вещества в этом процессе не происходит.

5. Образцы рекристаллизованного карбида кремния, полученные авторами работы [147], при соблюдении оптимальных условий характеризуются «высоким сопротивлением окислению», что не свойственно рекристаллизованным веществам.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что все описанные изменения в карбиде кремния, происходящие при термической обработке изделий из него, не имеют отношения к процессам термической рекристаллизации вещества, а являются (что бесспорно для специалистов в этой области) типичными для процессов химического газофазного осаждения [148]. В данном случае мы имеем дело с газификацией карбида кремния, переносом или

транспортом его в газообразном виде и переотложением на других порошкообразных частицах (кристаллах или зернах), за счет чего и происходит связывание или спекание последних, а затем и уплотнение пор в изделиях. Образующиеся при этом изделия более правильно называть самосвязанными, а не рекристаллизованными.

Особенности методов химического газофазного осаждения веществ, как и свойства получаемых при этом материалов были рассмотрены в главе 1 на примере газофазного получения пиролитического графита. Ценность подобных кристаллоориентированных материалов, получаемых методом химического газофазного осаждения, очевидна. Но к сожалению, очевидно также и то, что масштабы их производства не могут быть значительными. Отсюда вытекает необходимость сочетания кристаллоориентированных материалов, получаемых химическим газофазным осаждением, с традиционными с целью улучшения свойств последних. И если в целом ряде технологических процессов – при спекании порошков, при обжиге керамических изделий или при коксовании углей – это делается без понимания сущности происходящих явлений, то эти же процессы можно осуществлять целенаправленно. Поясним сказанное на следующих примерах.

II. Как уже говорилось в главе 1, газофазное осаждение пиролитического графита из смеси метана с водородом осуществляется на подложку, имеющую произвольную конфигурацию. В частности, проводился эксперимент по нанесению покрытий из пиролитического графита на порошкообразные частицы карбида вольфрама в кипящем слое. Исходный карбид вольфрама WC подвергался предварительной сфероизации и фракционировался до крупности -250 мкм.

При проведении эксперимента было обнаружено явление связывания или спекания порошкообразных частиц карбида вольфрама, причем было совершенно очевидно, что этому явлению способствовало возникновение общей оболочки пирографита вокруг спекшихся частиц (рис. 29).

Спекание отдельных витающих порошкообразных частиц наблюдается всегда, то есть происходит при нормально протекающем процессе нанесения оболочек из пирографита на порошкообразные частицы в кипящем слое. В тех же случаях, когда имеет место отклонение от нормального «кипения» порошков, например происходит их «зависание» большой массой, спеканию в монолитный конгломерат подвергается вся масса порошка.

Поскольку спекание твердых порошкообразных частиц представляло самостоятельный интерес, были осуществлены дополнительные эксперименты по его изучению. Одним из опытов предусматривалось спекание массы порошка карбида вольфрама в насыпном состоянии в виде цилиндра диаметром 15 мм и высотой 50 мм в кварцевой трубе, нагреваемой косвенным путем, при 1000 °С в течение 1 ч. Было достигнуто удовлетворительное спекание порошка по всей высоте цилиндра (рис. 30), хотя ни концентрация смеси ме

тана с водородом, ни скорость газового потока специально для этого не оптимизировались.

На рис. 29 отчетливо видно, что порошки карбида вольфрама спекаются в монолитные образования за счет прослоек графита, образующих сплошной каркас по всему объему изделия. И мы считем, что твердофазное спекание порошкообразных частиц карбида вольфрама в других случаях, например при их связывании кобальтом или даже самим карбидом вольфрама (при температурах ниже температур их плавления), происходит аналогичным образом.

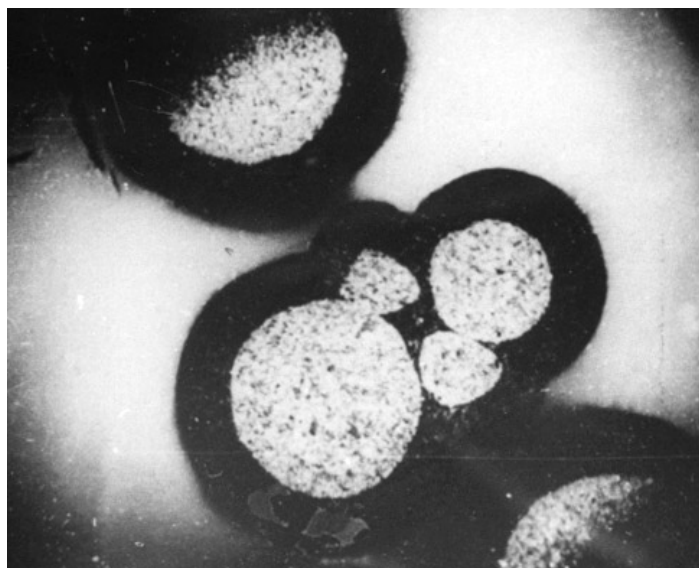


Рис. 29. Шлиф спекшихся порошкообразных частиц карбида вольфрама. Ув. $\times 50$



Рис. 30. Спеченные образцы карбида вольфрама

Эксперимент по целенаправленному спеканию порошков в потоке метана, разбавленного водородом, проводили с карбидом кремния SiC крупностью -100 мкм, свободно насыпанным в вертикальном реакционном канале

диаметром 30 мм и длиной 100 мм, в течение нескольких часов. Были получены весьма прочные образцы спеченного карбида кремния (рис. 31).

По поводу полученных спеков карбида кремния можно заметить, что они по своей структуре ничем не отличаются от вышеописанных образцов рекристаллизованного карбида кремния с той только разницей, что мелкокристаллическая оторочка вокруг кристаллов карбида кремния, связывающая их в единый прочный конгломерат, представлена в данном случае не самим карбидом кремния, а пиролитическим графитом.



Рис. 31. Спеченные образцы карбида кремния

Дальнейшие эксперименты были проведены с целью изучения эффекта объемного газуплотнения углеграфитовых изделий при их нагреве в потоке газообразных углеводородов. Для проведения опытов использовали электрическую печь сопротивления мощностью 1000 кВА с объемом реакционной зоны около 100 л. Газоуплотняемое изделие из графита марки ЭГО, имевшее сечение 100×100 мм и длину 1200 мм, нагревалось прямым пропусканием электрического тока (служило нагревательным элементом печи) до температуры 900–1000 °С. В качестве газообразных углеводородов использовалась пропан-бутановая смесь (бытовой газ), разбавленная водородом до 100 % концентрации в пересчете на метан. Скорость подачи углеводородной смеси с водородом в реакционную зону печи составляла около 1 м³/ч. Длительность опытов составляла 40–70 ч.

На изломе образца хорошо видно, что пиролиз углеводородной смеси и осаждение пирографита в порах происходят по всему сечению изделия. Однако анализ показывает, что при заданных условиях пиролиза углеводородной смеси газуплотнение неравномерное по всему сечению изделия и достигает наибольшего значения до глубины 15–20 мм. Если исходная плотность графита была равной 1.5–1.55 г/см³, то после газуплотнения в указанном периферийном слое она стала равной 1.75–1.8 г/см³. Прочность на сжатие этого слоя графита возросла более чем вдвое.

Необходимо отметить, что направленность процесса пиролиза газообразных углеводородов определяется прежде всего температурой поверхности изделия, причем в зависимости от создаваемых условий может быть достиг

нуто либо практически полное заполнение пор пирографитом, либо осаждение последнего только на поверхности изделия с полным сохранением его пористой структуры. Объемное газоуплотнение изделий пирографитом начинается при температурах 400–500 °С и заканчивается при температурах 1000–1100 °С, причем глубина газоуплотнения изделия пирографитом зависит от температуры: чем ниже температура изделия, тем больше глубина его газоуплотнения.

Это весьма наглядно проявляется в процессе термообработки периклазовых изделий (удалении оксида железа из структуры периклаза), описанном в главе 2. После термообработки в водородно-метановой атмосфере образцы периклаза (рис. 25) не только освободились от примесного железа, но и подверглись газоуплотнению пиролитическим графитом, причем образец под номером 125 – по всему объему, а образец 126 – только в центральной части. Причина такого отличия заключается в различной скорости нагрева и длительности опытов, вследствие чего центральная часть образца 126 подверглась газоуплотнению, как более холодная на начальной стадии процесса.

Исследование зависимости степени газоуплотнения от поступления газообразных углеводородов в результате свободной диффузии или в результате принудительной фильтрации проводилось при нанесении пирографита на углеграфитовые ткани в индукционной печи мощностью 2000 кВА с объемом реакционной зоны более 700 л. Натянутые на графитовые рамки углеграфитовые ткани помещали в реакционную зону печи параллельно и перпендикулярно газовому потоку. Если первое положение соответствовало газоуплотнению углеграфитовых тканей в условиях свободной диффузии газообразных углеводородов, то второе – в условиях принудительной фильтрации газа. Образцы газоуплотненных углеграфитовых тканей представлены на рис. 32 (слева – исходная ткань).

В ходе проведенных исследований установлено, что газоуплотнение углеграфитовых тканей в условиях свободной диффузии поступающих на пиролиз углеводородных газов и в условиях их принудительной фильтрации приводит к одинаковым результатам. Газоуплотненные ткани приобретают конструкционную жесткость, повышают прочность на разрыв и увеличивают стойкость по отношению к различным химическим реагентам.

Аналогичные результаты получены и другими исследователями. Например, авторами работы [149] осуществлено газоуплотнение пиролитическим графитом пористого искусственного графита марки АРВ в условиях свободной диффузии газа и в условиях принудительной его фильтрации при температурах 900–1000 °С. В условиях принудительной фильтрации газа максимальный привес образца (13%) получен при пиролизе углеводородной смеси, содержащей 30 % метана и 70 % водорода при температуре 900 °С. Установлено, что принудительная фильтрация газа не дает существенного увеличения скорости науглероживания образца по сравнению с условиями его сво

бодного обтекания потоком газа. В то же время установлено, что разбавление метана водородом обеспечивает более равномерное объемное газуплотнение образца пиролитическим графитом, но требует более длительной выдержки для обеспечения одинаковых привесов.

Изложенные данные по газуплотнению и упрочению углеграфитовых изделий пиролитическим графитом, на наш взгляд, не только важны для совершенствования технологии производства последних, но и необходимы для создания более эффективных технологических процессов обжига различных керамических изделий на органических связках, а также для коксования углей. Тот факт, что методом химического газофазного осаждения можно спекать и порошки углеродистых веществ, открывает определенные перспективы как для решения проблемы коксования некоксуемых углей, так и для оптимизации процесса коксования коксуемых углей.

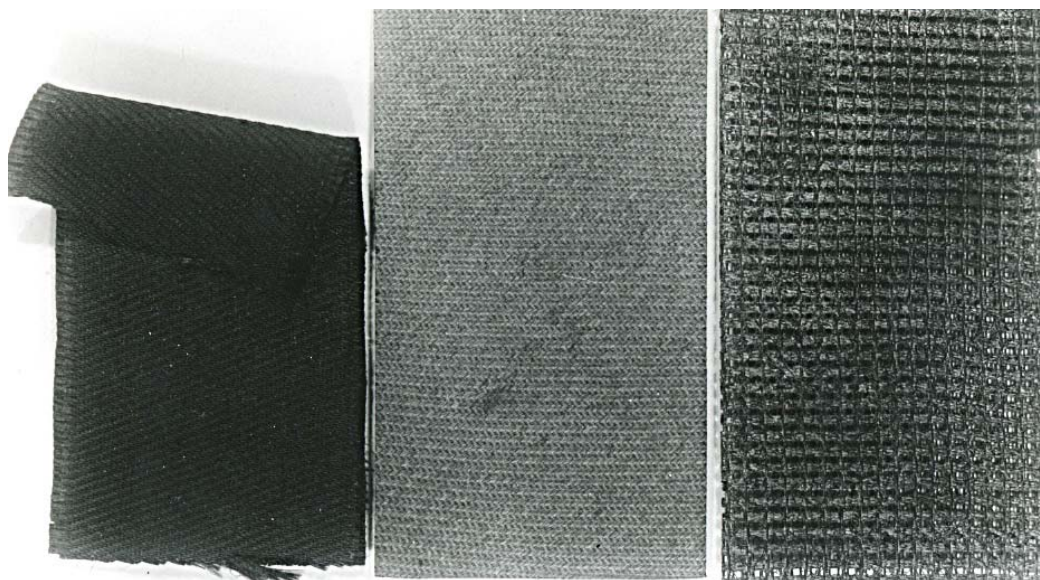


Рис. 32. Образцы газуплотненных углеграфитовых тканей (слева – исходная ткань)

Совершенно очевидно, что с целью получения более прочных коксов и более прочных керамических изделий на органических связках при термообработке тех и других в реакционную зону печей необходимо вводить дополнительные количества газообразных углеводородов [150]. Но из материала, изложенного в главах 1 и 2, определенным образом следует, что твердые углеродистые вещества (уголь, кокс, графит и т.п.) сами служат источником водорода и газообразных углеводородов, выделяющихся при нагревании этих веществ. Это означает, что и спекание керамических изделий на органических связках, и коксование углей следует осуществлять в куполообразных нагревательных устройствах с герметичным сводом.

III. Значение коксуемых углей, как главного энергетического сырья для современной металлургии, невозможно преувеличить. Во всем мире уже давно ощущается возрастающий дефицит металлургического кокса, цены на

который достигли поистине рекордных отметок [151]. В связи с угрозой для устойчивого существования металлургической промышленности возникает настоятельная необходимость расширения сырьевой базы для производства металлургического кокса, главным образом, за счет использования так называемых «некоксующихся» углей. Это, в свою очередь, требует кардинального пересмотра сложившихся взглядов на природу коксования углей и установления новых критериев пригодности угольного сырья.

Однако для правильного понимания основного отличия коксующихся углей от некоксующихся требуется прежде всего определиться с самим понятием «коксование угля». В химической энциклопедии приводится весьма расплывчатое определение этого процесса [152, с. 634]: «Коксование – метод переработки топлив, преимущественно углей, заключающийся в нагревании их без доступа воздуха до 900–1050 °С; топливо при этом разлагается с образованием летучих веществ и твердого остатка – кокса».

Если коксование – это «метод переработки топлива», то надо ставить знак равенства между коксованием топлива и его термообработкой, то есть нагреванием. Однако в термин «коксование угля» вкладываются еще как минимум два смысловых значения. Специалисты по геологии угля понимают под коксованием структурные изменения в угле при его термообработке, поэтому считают практически синонимами термины «коксование» и «метаморфизм» угля.

В то же время технологи, непосредственно занимающиеся производством кокса для металлургической промышленности, мало интересуются преобразованиями в структуре угля при его нагреве, но понимают коксование, как получение из порошкообразного угля спеченного продукта, обладающего целым набором физико-химических свойств и, прежде всего, прочностью.

Таким образом, если коксование, как «метод переработки угля», можно применить к любому ископаемому углю, если коксование, как «структурные преобразования в угле» при его нагревании точно так же справедливо для любого угля, то коксование, как «получение из порошкообразного угля спеченного продукта» наиболее точно характеризует отличительные качества коксующихся углей.

Получаемый при коксовании топлив твердый остаток, именуемый коксом, обычно классифицируется или в зависимости от исходного сырья (нефтяной, пековый, каменноугольный), или по способу применения (доменный, литейный, газогенераторный).

Твердый остаток, получаемый при коксовании углей, называется, как правило, каменноугольным коксом и описывается в химической энциклопедии следующим образом [152, с. 632]: «Кокс каменноугольный – спекшийся твердый продукт, образующийся при нагревании некоторых углей в коксовых печах при 900–1050 °С».

Уже в такой характеристике каменноугольного кокса естественным образом отражена необходимость расширения угольной базы коксования. Дейст

вительно, из всех существующих видов ископаемых углей способностью превращаться при нагревании в кокс, то есть спекаться, обладают только «некоторые» каменные угли, а бурые угли и антрациты к коксующимся углям не относятся вообще.

Принципиальное отличие коксующихся углей от всех прочих вытекает из определенного набора физико-механических свойств, приобретаемых углем в процессе его превращения в каменноугольный кокс, предназначенный для использования в металлургических процессах.

Главное достоинство металлургического кокса заключается в том, что кокс – это «спекшийся продукт», ведь перед коксованием угольная шихта предварительно измельчается [152, с. 635]: «Для большей прочности и однородности кокса смесь углей перед коксованием измельчают, причем содержание класса ниже 3 мм составляет 90-95%».

Кроме того, кокс – это «твердый продукт», ведь прочность кокса является наиболее важным показателем его качества [152, с. 631]: «...характеризует способность кокса противостоять разрушению под воздействием многократных усилий по пути от коксовых печей к доменной печи и в самой доменной печи».

И, наконец, весьма существенным для характеристики кокса является то обстоятельство, что получаемые в коксовых печах спекшиеся куски кокса должны быть достаточно крупными [152, с. 631]: «...для доменной плавки кокс должен быть крупнее 25 или 40 мм; содержание мелочи (0–25 мм) не должно превышать 4%...».

Отсюда следует, что принципиальное отличительное свойство любого коксующегося угля заключается в его способности к термической агломерации, то есть к спеканию мелкой (-3 мм) фракции.

Это понимали еще исследователи, закладывавшие в начале двадцатого века теоретические основы процесса коксования, и фактически ставившие знак равенства между коксуемостью и спекаемостью угля [153, с. 359]: «Под спекаемостью каменного угля понимают способность его при надлежащем нагревании спекаться в одно целое (*zusammenbacken*) и давать компактный твердый остаток».

Что же касается причин, обуславливающих спекание угля и образование кокса, то изначально они казались весьма простыми [153, с. 362]: «Итак, следует принять, что коксуемость угля обуславливается плавкостью некоторой составной части его. Уже Ле-Шателье указывал, что одна из составных частей угля является высокоплавким телом, точка размягчения которого лежит при 350–400°, и что степень размягчения является характерной для различных сортов угля».

Впоследствии, изучая зависимость между плавкостью угля и его петрографическими характеристиками и химическим составом, Г.Л. Стадников вывел основное положение теории коксования [154, с. 232]: «...способность углей коксоваться определяется разностью между температурой начала раз

ложения с обугливанием и температурой начала плавления углей: чем больше эта разница, тем больше способность угля плавиться, а следовательно и коксоваться».

Несколько забегаая вперед, отметим, что соблазнительная мысль объяснить спекание вещества плавлением «некоторой его части» оказалась весьма живучей и неоднократно появлялась в исследованиях, связанных с обжигом керамических изделий [155, с. 98]: «Если глину, которая приобрела максимальную пористость, продолжать нагревать, то некоторые ее вещества начнут плавиться и связывать всю массу, этот процесс называется спеканием глины».

В достаточно детальной и вполне современной монографии по прикладной химии твердого топлива, наряду с критикой теории «коксования углей посредством их плавления» [74, с. 400–405], приводится обзор более поздних гипотез (коксование как деструкция угольного вещества; спекание как результат конденсации ароматических углеводородов и т.п.), по-прежнему базирующихся на позициях углехимии [74, с. 405–419]. К сожалению, эти весьма интересные взгляды носят чисто исследовательский характер и никак не влияют на решение практической задачи по расширению сырьевой базы коксующихся углей.

Таким образом, изучение отличительных свойств коксующихся углей, начавшееся еще во времена Ле-Шателье, так и не привело к определению причин, вызывающих спекание угольных порошков. Такой весьма странный итог более чем столетних усилий можно объяснить, скорее всего, изначально неверным направлением научного поиска.

Для установления причин, влияющих на спекаемость угольных порошков, требуется принципиально новый подход к процессу коксования, для чего необходимо не только выявлять зависимость коксуемости от химического и петрографического состава углей, но и представлять процесс коксования как частный случай спекания порошкообразных веществ с участием газовой фазы.

С изложенных позиций логично установить, как влияет содержание водорода и кислорода на изменение коксуемости отдельно взятого угля, то есть на приобретение и потерю им коксующих свойств. Естественно, коксуемость угля определяется не простым соотношением в его составе химических элементов, а той окислительно-восстановительной атмосферой, которую создают выделяющиеся при нагреве газообразные продукты. По данным из различных источников, из хорошо коксующегося угля при его нагреве выделяется газ следующего химического состава (мас.%): H_2 – 50–60; CH_4 – 25–35; $(CO+CO_2)$ – 5–10; N_2 – 5–10. То есть можно уверенно говорить о том, что коксующиеся угли спекаются в водородно-метановой атмосфере. А в какой же атмосфере коксуются угли, спекание которых осуществить не удается и почему так происходит?

В таблице 16, составленной по материалам работ [153, 156], приведены данные по коксуемости углей в сопоставлении с содержанием в этих углях водорода и кислорода. Комментарии к этой таблице сопровождаются цитатами из классических исследований, характеризующими роль водорода и кислорода в коксовании углей.

Таблица 16.

Ископаемый уголь	Элементный состав, %			О/Н	Выход кокса, %	Свойства кокса
	С	Н	О			
Бурый	70–78	5–5.5	17–25	4–5	45	Порошок или слипшийся
Длиннопламенный	75–80	4.5–5.5	15–19	3–4	50–60	Порошок или слипшийся
Газовый	80–85	5.0–5.8	10–14	2–3	60–68	Спекшийся, вспученный
Жирный	84–90	4.6–6.0	5.5–11	1–2	68–74	Спекшийся, плотный
Коксовый	88–91	4.5–5.5	5.5–6.5	1	74–82	Спекшийся, плотный
Тощий	90–94	3–5	3–5	1	82–90	Порошок
Антрацит	94–98	1–3	1–3	1	95–98	Порошок

Низкое содержание водорода в антрацитах и тощих углях не обеспечивает при коксовании необходимой концентрации этого газа. Для улучшения коксуемости таких углей надо повышать содержание водорода (в них или в окружающей атмосфере), или искусственно препятствовать улетучиванию газов, выделяющихся в процессе спекания.

1) «... было доказано работой Sinnatt, который с помощью короткой гидrogenизации неспекающихся углей при 370 °С и 200 атм (присоединялось только 0,3% водорода) превращал их в хорошие коксовые угли» [154, с. 219].

2) «... при перегонке под давлением некоторые неспекающиеся угли (не все) давали твердый спекшийся кокс» [154, с. 219].

3) «При интенсивной скорости нагрева в единицу времени образуется много продуктов разложения, удаление которых затруднительно, спекаемость повышается» [74, с. 418].

Водород коксовых и жирных углей обеспечивает требуемую концентрацию восстановительной атмосферы, и в то же время, «связывает» выделяющийся кислород, препятствуя образованию оксидов углерода, наличие которых в окружающей атмосфере препятствует спеканию углей. Газовый уголь еще спекается, но уже вспучивается из-за увеличения концентрации оксидов углерода. Порошки углей с еще более высоким содержанием кислорода вообще не спекаются, а слипаются (в отличие от антрацитовых порошков, которые и не спекаются, и не слипаются).

1) «Спекаемость тем лучше, чем ... больше показатель $(C^r+H^r)/O^r$, т.е. чем больше в боковых цепях углеводородных и чем меньше кислородных соединений» [74, с. 406].

2) «... угли «более восстановленные» лучше спекаются, чем угли «менее восстановленные» той же степени метаморфизма» [74, с. 73].

3) «... газовый уголь с 34% летучих может обладать превосходной способностью коксоваться, в то время как уголь с высоким содержанием кислорода и таким же выходом летучих (34%) может дать очень плохой кокс при всяких условиях... » [154, с. 225].

Оксиды углерода, оказывающие негативное влияние на процесс коксования, поступают в реакционную атмосферу не только из структуры, но и с поверхности угля, где образуются в процессе длительного хранения, или целенаправленного окисления угля.

1) «Все лучшие коксовые угли, как известно, бедны кислородом, в то время как заведомо неспекающиеся угли содержат высокий процент кислорода...» [154 с. 193].

2) «Вредное действие воздуха на коксуемость угля хорошо известно» [153, с. 364].

3) «... окисление хорошо коксующихся углей резко снижает спекаемость» [74, с. 268].

4) «Этот процесс – нагрев до 300 °С – имеет уже практический интерес, связанный с необходимостью иногда изменять свойства углей, главным образом для уменьшения их спекаемости. Он носит название бертинирования угля. ... Значительно увеличивает и ускоряет эффект процесса бертинирования топлива для снижения спекаемости проведение его в газовой атмосфере, содержащей небольшое количество кислорода. Сочетание бертинирования с окислением при 300–350 °С уже в течение 2–3 час приводит к полной потере углем спекаемости» [74, с. 303].

Таким образом, водород и газообразные углеводороды, выделяющиеся при коксовании в достаточном количестве, или удерживаемые в реакционной зоне искусственным путем, благоприятно влияют на спекание угля, а выделяющиеся из структуры или с поверхности угля оксиды углерода препятствуют коксованию, обеспечивая лишь слипание.

Правота наших рассуждений многократно проверена практикой коксования, где влияние описанных выше факторов регулируется подготовкой некоксующихся углей и применением специальных печей.

Перед коксованием углей с высоким содержанием кислорода предварительно проводится их полукоксование при 500–600 °С, то есть дегазация, направленная на удаление оксидов углерода.

1) «При коксовании более старых бурых углей процесс усложняется, коксование надо проводить в две ступени. ... в первой ступени проводят полукоксование угля (нагрев угля проводят до разной предельной температуры, выбирая ее по оптимальному остатку летучих веществ в полукоксе), во вто

рой ступени – коксование при 800–900 °С брикетов, приготовленных из полукокса с добавлением связующих» [74, с. 471].

2) «Методы коксования плохо спекающихся каменных углей принципиально похожи на методы, разработанные для бурых углей» [74, с. 472].

3) «При использовании тощих совершенно неспекающихся углей, а еще лучше антрацитов стадия полукоксования отпадает...» [6, с. 481].

Процесс коксования осуществляется в вертикальных печах, благодаря чему появляется возможность интенсивного нагрева и продолжительной обработки спекаемых углей в атмосфере газообразных углеводородов.

1) «... мероприятия, связанные только с подготовкой углей перед коксованием не решили всех задач. Понадобилась коренная реконструкция самого процесса коксования: переход от слоевого периодического коксования в камерных печах ... к новым методам коксования ...» [74, с. 468].

2) «Процесс коксования брикетов в вертикальной печи существенно отличается от слоевого процесса коксования... Контроль обогрева печи осуществляется путем подачи нужного количества газа по отношению к потоку брикетов. ...Брикеты загружаются в реторту, где сразу соприкасаются с газами, нагретыми до 1200 °С» [74, с. 476-479].

3) «При непрерывном коксовании в отдельном аппарате можно чрезвычайно быстро нагревать уголь... а в печи для непрерывного коксования поднимать температуру коксуемого топлива по любому заданному графику. ...Химические продукты коксования просасываются в печи сверху вниз и отсасываются из нижней части печи. Они имеют такой же состав и характер, что и продукты коксохимического производства» [74, с. 480].

4) «Еще лучше, если в шихте для получения литейного кокса будет содержаться 80–85% антрацита. Конечно, при слоевом коксовании из такой шихты кокса получить нельзя, но по новой технологии такой кокс можно приготовить без особых затруднений. Для этого шихта, состоящая из 80–85% антрацита, 7–10% пека и 7–10% спекающегося угля, брикетируется, и брикеты коксуется в непрерывнодействующих коксовых печах» [74, с. 481].

Весьма примечательно, что антрацит, никогда не спекающийся при слоевом коксовании, «без особых затруднений» коксуется в вертикальных ретортах при интенсивном нагревании. Добавление к антрациту примерно 15% пека и спекающегося угля необходимо, главным образом, для получения изначально окускованного материала, обеспечивающего необходимую газопроницаемость в вертикальной реторте, а длительное воздействие водородно-метановой атмосферы на уголь обеспечивается просасыванием газообразных продуктов «сверху вниз».

Таким путем – удалением газообразных продуктов реакции снизу реакционной зоны – обеспечивается принцип удержания в реакционной зоне необходимых для спекания газообразных веществ – водорода и углеводородов.

Что же касается вопроса о механизме образования кокса, то на начальной стадии коксования преобразование угольного порошка включает и плавление

вещества угля, и его деструкцию, и пиролиз вспененных жидких углеводородов. А вот упрочение уже образовавшегося спека осуществляется за счет пиролиза газообразных углеводородов и последующего осаждения пиролитического графита на поверхности частиц угля. При этом необходимая для получения плотного пирографита водородно-метановая смесь выделяется из угля в процесс коксования.

Удивительно, что наше объяснение механизма спекания угля не является чем-то новым и впервые было высказано около ста лет назад [153, с. 360]: «В противоположность этому имеется взгляд Веддинга, который говорит, что о плавкости углерода неуместно говорить. ...Процесс спекания поясняется им так: углеводороды при высокой температуре разлагаются и выделяют углерод...».

К сожалению, идея Веддинга, фактически дополняющая теорию «плавления углей», была вытеснена этой самой теорией и получила новый толчок лишь спустя полвека в результате развития представлений о пиролизе углеводородов. Один из специалистов в области пиролиза так описывал механизм упрочения кокса [157]:

«Это процесс прямого разложения активированных молекул углеводородов, находящихся и газовой фазе, идущий по всей поверхности полукокса и кокса, доступной для этих молекул. В результате этого процесса на поверхности кокса образуется слой углерода, построенный из псевдокристаллов графита, расположенных примерно параллельно поверхности, на которой они образуются. ...»

Количество образующегося на поверхности кокса углерода разложения составляет 5–10% общего веса кокса. Если принять во внимание, что этот углерод не является некоторым равномерно распределенным компонентом кокса, а покрывает тонким слоем всю его поверхность, то станет понятным, что многие свойства кокса могут существенно зависеть, а иногда и целиком определяться свойствами этого поверхностного слоя, которые отличаются от свойств основной массы кокса. ...

На основании этих результатов мы считаем весьма вероятным, что повышение прочности полукокса при превращении его в кокс объясняется упрочняющим действием слоя углерода, образующегося в результате разложения на его поверхности углеводородов газовой фазы».

Реализация процесса получения пиролитического графита, образующегося в результате пиролиза газообразных углеводородов не только подтвердила выводы автора работы [157], но и позволила установить причины плохой коксуемости углей с высоким содержанием кислорода.

В ходе экспериментов по отработке параметров процесса получения пирографита было установлено, что при попадании в реактор оксидов углерода в различной концентрации в качестве продукта образуются жидкие нефтеподобные углеводороды [158].

Аналогичным образом, при коксования углей, содержащих кислород, или окисленных искусственным путем, в окурующую атмосферу попадают оксиды углерода, что приводит к образованию жидких продуктов, в результате исходные порошки не спекаются, а слипаются. Антрациты и тощие угли содержат недостаточное количество и водорода, и кислорода, поэтому коксуются в виде порошка.

Для подтверждения роли водорода в процессе коксования углей нами были проведены эксперименты по спеканию порошков антрацита крупностью 1–3 мм в метановой среде при температуре 1000 °С. Оставляя в стороне детали технического обеспечения эксперимента, отметим, что спекание антрацита в одном случае проводилось в среде метана, разбавленного водородом, а в другом случае – метана, разбавленного углекислым газом.

Как и ожидалось, в метаново-водородной среде были получены прочные корольки кокса (рис 33). В среде метана, разбавленного диоксидом углерода спекание отмечено не было, но не наблюдалось и образование жидких углеводородов – образцы антрацита остались в виде порошка.

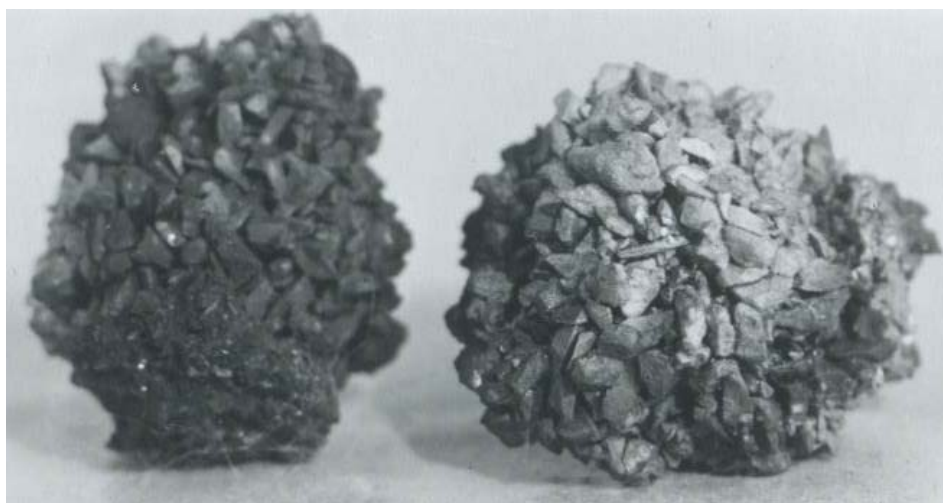


Рис. 33. Образцы спеченных порошков антрацита (корольки кокса)

Следовательно, формирование структуры кокса происходит, вероятно, в два этапа: сначала при деструкции угля и пиролизе вспененных жидких углеводородов возникает твердый углеродистый каркас (который может включить в себя и твердые частицы угля, не прошедшие жидкофазное состояние), а затем в результате пиролиза газообразных углеводородов на поверхности пор образуется в виде тонких, но весьма прочных слоев пирографит, который упрочняет углеродистый каркас и завершает формирование кокса. Эффективность второго этапа, естественно, определяется наличием и количеством водорода и метана, а так как их источником в данном случае является сам уголь, то и кокс получается различной прочности.

Таким образом установление ведущей роли водорода и газообразных углеводородов в процессе коксования углей открывает серьезные перспективы

для развития технологических процессов, расширяющих сырьевую базу коксования, как-то: слоевого коксования антрацитов и тощих углей, одностадийного коксования бурых углей и, наконец, упрочения коксов [159,160].

Однако, ведущая роль водорода и водородсодержащих газов в спекании порошков эмпирически установлена не только для процесса коксования углей, но и для спекания широкого класса самых различных веществ.

IV. Практикой выработано множество приемов, позволяющих переводить целый ряд технологических процессов спекания порошкообразных веществ из твердофазных в газофазные. Примером этого может служить производство металлокерамических твердых сплавов на основе карбидов тугоплавких металлов IV, V и VI групп Периодической системы элементов (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам) и некоторых сравнительно легкоплавких металлов в качестве «цементирующих» или «связующих» добавок (кобальт или никель, реже – железо).

Для технологии производства металлокерамических твердых сплавов по определению, данному в работе [161], характерно, что после формования они подвергаются не сплавлению, а «термической обработке (спеканию) при температуре, при которой еще не происходит плавления. Спекание сопровождается в некоторых случаях переходом в жидкое состояние только части исходной смеси (наиболее легкоплавкого компонента)». Одним из преимуществ технологии производства металлокерамических изделий методами порошковой металлургии, собственно, и является «снижение температуры процесса при замене плавления спеканием».

Обратим внимание теперь на тот факт, что спекание металлокерамических твердых сплавов осуществляется либо в атмосфере водорода, либо в вакууме. В первом случае спекание производят в горизонтальных трубчатых печах сопротивления с применением графитовых контейнеров – «лодочек» для помещения спекаемых изделий. Спекание в вакууме производят в вертикальных индукционных печах с телом нагрева в виде графитового цилиндра с графитовой «этажеркой» для помещения спекаемых изделий. В таблице 17 приведены экспериментально установленные оптимальные температуры спекания в атмосфере водорода сплавов карбида вольфрама с кобальтом в зависимости от содержания в них последнего.

Эти температуры подобраны с учетом обеспечения процесса спекания в промежутки времени, составляющие 0,5–2 ч. Спекание может быть осуществлено и при более низких температурах, но при этом для достижения тех же результатов потребуется больше времени выдержки, что может привести к нежелательным последствиям: к обезуглероживанию или науглероживанию сплава за счет переноса (транспорта) углерода или к потере кобальта (особенно при спекании в вакууме).

Из приведенных данных следует также, что увеличение содержания кобальта в сплаве способствует снижению температуры его спекания. При этом

нельзя не отметить, что эта зависимость проявляется при температурах ниже температуры плавления кобальта, равной, как известно, 1490 °С.

Таблица 17

Содержание, %		Температура спекания, °С
WC	Co	
97	3	1480
94	6	1450
85	15	1360
80	20	1340
70	30	1340

Необходимо отметить и то, что спекание карбидвольфрамового сплава с кобальтом осуществляется при температурах, равных или несколько превышающих температуру получения карбида вольфрама. (Для получения порошков карбида вольфрама применяют температуры 1300–1350 °С.) Это по определению, данному нами выше, обуславливает неизбежность в процессе спекания рекристаллизации карбида вольфрама, что приводит к росту кристаллов последнего и неизбежной при этом заметной усадке изделий. Так, по данным, приведенным в работе [161], «при величине зерен исходного порошка карбида вольфрама размером около 1 мк можно получить в зависимости от условий спекания (температура, время) сплавы с кристаллами карбида величиной до 50–100 мк». По тем же данным усадка карбидвольфрамовых сплавов с кобальтом достигает 10–15% в интервале температур спекания 1250–1350 °С.

По мнению ряда исследователей, почти полному уплотнению изделий из карбида вольфрама с кобальтом способствует «жидкое течение». «Однако, – как справедливо отмечается в работе [161], – следует учитывать, что доля участия "жидкого течения" в уплотнении должна быть связана с количеством жидкой фазы в спекаемом образце. Только при достаточном ее количестве (которое, по данным Кеннона и Ленела, а также Кингери, для частиц твердой фазы шарикообразной формы должно составлять 25–35% об.) уплотнение, по-видимому, может быть достигнуто за счет "жидкого течения". Такой механизм можно ожидать, следовательно, для сплавов с высоким содержанием кобальта. Однако уплотнение наступает почти так же быстро и для сплавов с относительно низким содержанием кобальта, например, с 10% Co по объему (6 вес.%)... Поэтому можно предполагать, что для таких сплавов процесс уплотнения связан еще с действием других механизмов. Остается пока недостаточно ясным, как именно протекает процесс».

Таким образом, при получении карбидвольфрамовых сплавов с кобальтом мы явно сталкиваемся с переносом (транспортом) вещества и прежде всего самого карбида вольфрама при температурах, при которых даже значительно более легкоплавкий кобальт не обеспечивает жидкоподвижности системы.

При такой ситуации, на наш взгляд, нельзя не обратить внимания на то, что все описанные явления протекают в атмосфере водорода, или, точнее, в непрерывном токе водорода через печь, или, еще более точно, в токе влажного водорода.

При изготовлении карбидвольфрамовых сплавов с кобальтом замечено, что при спекании в токе водорода и особенно в токе влажного водорода происходит их обезуглероживание, тем более интенсивное (вплоть до образования чистого вольфрама), чем выше температура и продолжительность спекания. Замечено также, что обезуглероживание карбида вольфрама водородом активизируется в присутствии кобальта. А не может ли водород способствовать переносу (транспорту) и самого карбида вольфрама? Для этого по крайней мере должны существовать химические соединения карбидов тугоплавких металлов с водородом. Нам известна одна из немногих работ [162], в которой эти соединения описаны и в которой, в частности, сказано: «Хотя технически важнейшие карбиды переходных металлов часто прокаливают в водородной атмосфере, до сих пор неизвестно, какую роль при этом играет водород».

Авторы упомянутой работы установили существование карбогидридов тугоплавких металлов IV, V и VI групп Периодической системы элементов, имеющих общую формулу Me_2CH или MeC^*MeH . Однако данных об их летучести при высоких температурах они не приводят. Данных о существовании летучих гидридов самих тугоплавких металлов также практически нет. Хотя в работе [31], например, сообщается о потере массы вольфрамом при его прокаливании в атмосфере водорода и на этом основании предполагается существование гидрида вольфрама WH_2 .

Таким образом, газификация и транспорт карбидов тугоплавких металлов при их спекании с кобальтом в атмосфере водорода вполне возможны если не в виде карбогидридов этих металлов, то, во всяком случае, в виде гидридов углерода и гидридов самих металлов.

Выше мы уже отмечали, что при изготовлении сплавов карбидов тугоплавких металлов с кобальтом в токе водорода происходит и унос кобальта. Однако, как известно [31], достоверных сведений о существовании гидридов кобальта нет. Но у кобальта в этих условиях есть другая возможность для транспорта – образование карбонилов или карбонилгидридов кобальта типа $Co_2(CO)_8$ и $HCo(CO)_4$. Образование необходимого для этого оксида углерода неизбежно при наличии углерода в карбидах и влаги в водороде.

Особенно велик унос кобальта при спекании твердых сплавов на основе карбидов тугоплавких металлов и кобальта в вакууме, что, на наш взгляд, связано со значительным подсосом кислорода воздуха в систему – тем большим, чем глубже вакуум. Так, по данным [161], при получении карбидвольфрамового сплава с 6% кобальта при температуре 1550 °С и выдержке в течение 1 ч в вакууме в 0,1 мм рт. ст. содержание кобальта в спекаемом образце снизилось до 4 %, а при получении в вакууме в 1,0 мм рт. ст. – до 5%. (Заме

тим, что заданная температура спекания была хотя и высокой, но все же весьма далекой от температуры кипения кобальта, равной 2900 °С.) Одновременно с уносом кобальта при спекании изделий в вакууме в той же зависимости от величины последнего происходит и обезуглероживание изделий, что связано, несомненно, с образованием оксида углерода.

Использование карбониллов таких металлов, как кобальт, никель, железо, и таких, как вольфрам, молибден и многих других, для нанесения всевозможных защитных покрытий и в том числе на порошкообразные частицы в кипящем слое (точнее, так же, как и в рассмотренном выше процессе осаждения пирографита) в настоящее время получило широкое распространение [163]. Естественно полагать, что эти соединения при своем естественном возникновении могут давать и эффект объемного газуплотнения и упрочнения всевозможных керамических или металлочермических изделий.

Чтобы не повторять аналогичных соображений о химических газофазных реакциях, которые могут протекать при спекании в вакууме карбидов тугоплавких металлов с кобальтовой (никелевой, железной) связкой, мы приведем описание однотипного процесса нанесения покрытия одного металла на подложку другого металла в вакууме, данное авторами работы [164], которые, на наш взгляд, достаточно полно представили себе этот процесс.

«Вакуумный метод диффузионного насыщения нашел дальнейшее развитие в применении неконтактного метода диффузионной металлизации. Этот способ объединяет несколько идущих параллельно элементарных процессов:

а) взаимодействие остаточных газов и натекающего в вакуумную камеру воздуха с поверхностями металлизатора и основы;

б) образование сублимированной фазы и ее транспорт к поверхности насыщения;

в) адсорбция – конденсация паров металлизатора на поверхности подложки;

г) диффузия атомов металлизатора в глубь основы;

д) саморегулирование массопереноса в системе металлизатор – подложка с учетом взаимодействия потоков атомов в поверхностных слоях основы и металлизатора;

е) вакуум-термическое рафинирование подложки».

Из работы [164] следует, что действенным средством управления процессом вакуумной неконтактной диффузионной металлизации служит «регулирование остаточного давления, скорости натекания, температурного градиента, химического состава подложки и металлизатора». И далее.

«1. Проверка выводов настоящей модели на системе с металлизатором из 70 % феррохрома показала, что при нарушении равновесия в явлениях массопереноса «срабатывает» как встречный поток хрома (реиспарение на металлизаторе и испарение с металлизированной поверхности), так и промежуточный компенсирующий поток с транспортом атомов железа подложки.

2. Исследовали системы металлатор – марганец металлический МР-1 или его окислы $MnO + Mn_3O_4$ и основа – сталь У8-А. Металлизатор в форме кусков размером до 10 мм (МР-1) и в виде порошка (окислы) помещали на расстоянии 2 мм от образцов стали (У8-А), металлизацию производили в печи МПВ-3 при 1000 °С в течение 3 ч (вакуум 10^{-3} торр).

Установлено, что металлический марганец, используемый как металлатор, окисляется при этом. Образуется двухслойный окисел марганца. Наружный слой зеленоватого цвета имеет густую сетку трещин, которая обнажает внутренний слой окисла. Слои представляют собой окислы MnO и Mn_3O_4 ...

3. Полученные результаты были проверены на аналогичной системе с использованием в качестве металлатора кристаллического кремния (вакуум тот же, температура 1200 °С и более). И в этом случае протекает реакция окисления поверхности кремния с последующей возгонкой субоксида SiO . На поверхности основы он восстанавливается углеродом. Потоки переноса в системе, как и в первом случае, саморегулируются».

Описанный вакуумный процесс неконтактной диффузионной металлизации стали свидетельствует о том, что в системе, состоящей из железа и углерода (содержащихся в стали), кислорода и водорода (поступающих из натекающего в реакционную камеру воздуха, содержащего влагу) и металлатора – хрома, марганца или кремния (расположенных на некотором расстоянии от металлизированной поверхности), в условиях вакуума порядка 10^{-3} мм рт. ст., температура порядка 1000–1200 °С и времени порядка 3 ч все перечисленные элементы подвергаются химическому транспорту через газовую фазу. Хотя авторы работы [164] и полагают, что транспортирующим агентом в системе является кислород, мы считаем, что для хрома, марганца и железа таким является оксид углерода, а для кремния, как и для углерода, им может быть водород.

Химические транспортные реакции в описанном случае точно так же, как и в случае спекания и объемного газоуплотнения карбидов тугоплавких металлов в присутствии элементов триады железа, имеют место в результате образования карбониллов и гидридов, содержащихся в системе металлов. И следовательно, при анализе процессов спекания металлокерамических изделий в вакууме мы не вправе не учитывать газообразные вещества, которые содержатся в атмосфере непрерывно обновляющегося «вакуума».

V. С целью проведения некоторых аналогий, исходя из вышеизложенного, мы вновь возвратимся к технологии производства самосвязанного карбида кремния. При этом мы прежде всего отметим, что кремний с водородом образует ряд химических соединений – силанов (кремневодородов), по своей структуре подобных углеводородам. Среди них, например:

углеводород: C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 .

кремневодород: Si_2H_6 , – Si_2H_2 .

А не могут ли при определенных условиях существовать смешанные низко- или высокомолекулярные гидриды углерода и кремния? Один из них (на

структурной основе этана и дисилана) – монометилсилан CSiH_6 – широко известен. По-видимому, возможно существование и другого смешанного гидрида на структурной основе ацетилене и силикоацетилене, имеющего формулу CSiH_2 . И наконец, можно предположить существование смешанных гидридов состава $(\text{SiC})_n\text{H}_m$, летучесть которых при высоких температурах подобна летучести известных угле- и кремневодородов, но значительно выше, чем у чистого карбида кремния.

Следовательно, водород повышает летучесть карбида кремния, или, другими словами, способствует газификации карбида кремния при температурах значительно более низких, чем те, при которых он сублимирует. А это означает, что в условиях газового потока или просто конвекции водородсодержащего газа неизбежно должны происходить перенос (транспорт) карбида кремния и его переотложение, приводящие к связыванию (спеканию) порошков, газоуплотнению пор и упрочению изделий из карбида кремния. Но правильным будет и обратное заключение: при недостатке водорода в системе все эти явления, которые приводят к самосвязыванию карбида кремния, будут заторможены или вовсе не произойдут.

Водород в реакционную зону печей при производстве изделий из самосвязанного карбида кремния естественным путем попадает или за счет летучих веществ (главным образом углеводородов), содержащихся в углеродистых материалах, или за счет влаги, содержащейся в шихтовых материалах и окружающей атмосфере. Важно сразу же заметить, что в открытого типа печах водорода (как и вообще летучих веществ) много в начале кампании и очень мало в конце ее. Может быть, именно поэтому все процессы обжига – спекания веществ весьма кратковременны по выдержке при максимальных температурах.

Довольно близко к изложенным в настоящей работе соображениям о механизме твердофазного спекания порошкообразных веществ, на наш взгляд, подошли авторы работы [165], в которой, в частности, сказано:

«Шихты, содержащие около 100% карбида кремния, позволяют получать материал, в котором наблюдается непосредственное срастание зерен (припекание) по местам контактов. При содержании в шихтах 10–30% и более карбидообразователей и мелких зерен исходного карбида кремния срастание зерен SiC происходит через мостики, образованные рекристаллизованными мелкими зернами исходного и вновь образовавшегося карбида кремния, которые припекаются к крупным зернам. В первом случае структура приближается к каркасной, наблюдаемой у окисных огнеупоров»...

«Механизм рекристаллизации карбида кремния в нагревателях при 1900–2000 и 2200 °С и выше, по-видимому, различен. При более высоких температурах преобладает испарение – конденсация мелких зерен SiC . Что касается спекания нагревателей из масс при температуре ниже 2000 °С, то здесь возможно срастание кристаллов по известному механизму газотранспортной реакции с участием монооксида кремния, образующейся в процессе взаимодей-

ствия кремнезема и углерода в обжиговой засыпке. На безусловное участие газовой фазы в спекании масс и, более того, на поступление ее в тело нагревателя извне прямо указывает тот факт, что, как показали наблюдения, рекристаллизация происходит не одновременно по всему поперечному сечению нагревателя, а имеет зональный характер: граница рекристаллизованной зоны перемещается от периферии к центру нагревателя, т. е. в направлении против температурного градиента. В противном случае рекристаллизация началась бы в центре нагревателя, где при прямом электронагреве возникает наивысшая температура».

Важным в этой работе является то, что ее авторы, во-первых, обращают внимание на близость структур у спеченных карбидокремниевых и оксидных огнеупоров и, во-вторых, допускают возможность протекания в процессе спекания карбида кремния химических транспортных реакций. Однако описанный ими процесс химического газофазного уплотнения карбидокремниевых нагревателей неправильно именуется процессом рекристаллизации карбида кремния.

Кроме того, как показали наши исследования, при так называемом прямом силицирующем обжиге заготовка нагревательного элемента является электропроводной (за счет проводимости углеродистой связки) лишь на первоначальном этапе процесса, а затем по мере «выгорания» ее электропроводящей углеродистой составляющей (и в связи с этим – увеличением электросопротивления) и по мере разогрева окружающей ее силицирующей засыпки (которая при этом уменьшает свое электросопротивление) электрическая нагрузка перемещается на силицирующую засыпку и нагрев заготовки становится косвенным.

При этом необходимо отметить еще одно обстоятельство, касающееся применения углеродистой связки в изделиях из самосвязанного карбида кремния. По нашему мнению, углеродистая связка перестает выполнять свои функции, как только начинается силицирующий обжиг изделий, поскольку углерод также подвергается химическому транспорту и переотложению (при наличии в системе кремния в виде карбида кремния). Поэтому с целью снижения пористости изделий количество углеродистой составляющей в заготовках из карбида кремния должно быть по возможности минимальным.

В результате разогрева силицирующей засыпки и протекания в ней химических реакций, следствием которых является возникновение некоторого газового давления, вокруг силицируемой заготовки формируется полый, практически газонепроницаемый канал, стенки которого нагреваются до более высокой температуры, чем сама силицируемая заготовка, так что $T_2 > T_1$. Следовательно, формирование структуры нагревательного элемента из самосвязанного карбида кремния в процессе прямого силицирующего обжига происходит в условиях градиента температур $T_2 \rightarrow T_1$, и массоперенос осуществляется от периферии к центру, то есть в сторону более низких температур, точ

но так же, как это происходит и в условиях промышленного производства карбида кремния.

Из установленного факта вытекает ряд следствий, важных для совершенствования технологического процесса прямого силицирующего обжига заготовок нагревательных элементов. Прежде всего это необходимость обеспечения равномерности сечения и плотности силицирующей засыпки по длине токовода. Затем это безусловность соблюдения постоянства качества исходных компонентов и состава силицирующей засыпки. И наконец, это возможность изменения электросопротивления силицирующей засыпки за счет изменения ее плотности и введения в нее электропроводящих составляющих.

Из изложенного выше следует также, что для интенсификации технологического процесса производства изделий из самосвязанного карбида кремния необходимо осуществлять по крайней мере более длительное удержание водорода в реакционной зоне печей с целью многократного его использования в качестве агента, транспортирующего карбид кремния. Эта задача может быть решена, в частности, если изготовление изделий из самосвязанного карбида кремния осуществлять в куполообразных нагревательных устройствах с герметичным сводом, то есть не в открытых, а в закрытых (корпусных) электрических печах, например таких, как печи сопротивления, используемые для плавки кварцевого стекла [107]. Изготовленные таким путем изделия из самосвязанного карбида кремния могут обладать качественно новыми физико-механическими характеристиками.

Напомним, что в реакционном или самосвязанном карбиде кремния, образующемся, например, при производстве нагревательных элементов, связкой первичного карбида кремния служит вторичный карбид кремния, который имеет крупнозернистую структуру и неравномерно распределен в первичной фазе. Это обуславливает низкие прочностные характеристики материала и практически исключает возможность его механической обработки.

В то же время при производстве карбидокремниевых нагревателей с целью повышения электропроводности их токоподводящих концов, последние пропитываются кремнием путем кратковременного погружения карбидокремниевой заготовки в расплавленный кремний при температуре 1450–1500 °С.

Такое насыщение заготовки кремнием приводит к созданию композиционного материала на основе карбида кремния и кремния, изображение которого приведено на рис. 34. На фотографии видно, что образец состоит из кристаллов карбида кремния (темная фаза) и кремния (светлая фаза). Зерна карбида кремния весьма отличаются по размеру (от 10–100 до 500–700 мкм) и неравномерно распределены в фазе кремния.

Этот композиционный материал имеет более высокие прочностные характеристики по сравнению с самосвязанным карбидом кремния и относительно легко поддается механической обработке (резке, шлифовке). Однако

он имеет существенный недостаток – верхний предел его температурного использования ограничен температурой плавления кремния 1412 °С.

Низкие прочностные и температурные характеристики такого композиционного материала на основе карбида кремния и кремния обусловлены тем, что процесс его изготовления включает две стадии: спекание и последующее силицирование спеченной заготовки. Ввиду того, что силицированию подвергается изделие, уже имеющее структуру, кремний заполняет только свободное пространство между частицами карбида кремния, распределяется неравномерно и находится в свободном состоянии.

Но если осуществлять спекание порошка карбида кремния в атмосфере водорода при нагреве до температуры 2150–2250 °С с одновременным силицированием (сначала расплавом кремния, а затем его парами), можно получить новый огнеупорный материал. Основной характеристикой такого материала будет равномерное распределение наполнителя, в качестве которого выступает карбид кремния, и связующего, каковым в данном случае является раствор карбида кремния (не углерода!) в кремнии [166,167]. На рис. 35 приведена фотография этого композиционного материала, на которой видно, что образец состоит из кристаллов карбида кремния (темная фаза) размером 10–100 мкм, равномерно распределенных в связующем (светлая фаза), представляющем собой раствор карбида кремния в кремнии.

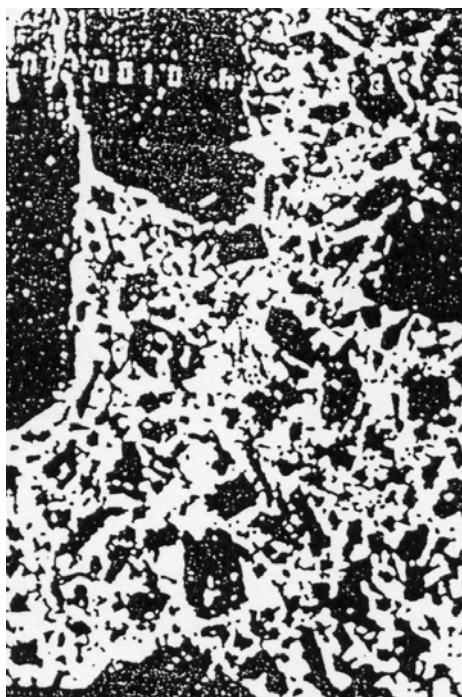


Рис. 34 Самосвязанный карбид кремния, пропитанный кремнием. Ув. 60×

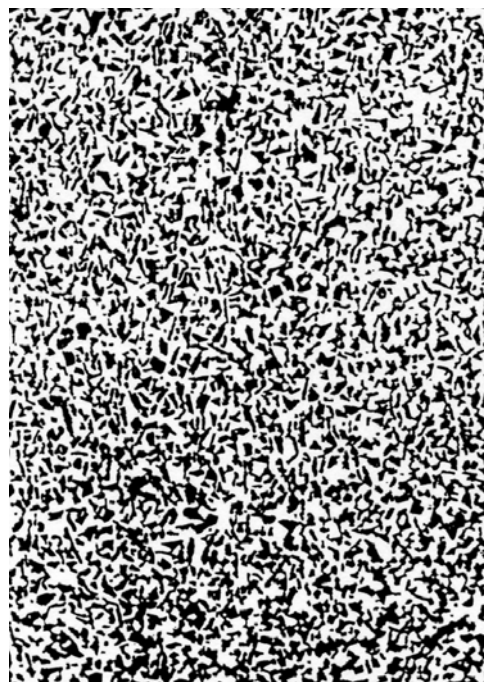


Рис. 35 Композиционный материал на основе карбида кремния и кремния. Ув. 60×

Такой композиционный материал в самом простом варианте изготавлива

ется следующим образом. Графитовая труба с наружным диаметром 98 мм, внутренним диаметром 86 мм и длиной 1000 мм в качестве нагревательного элемента электропечи при помощи картонного вставного контейнера и графитовых дисков толщиной 20 мм разделяется по длине на четыре равные ячейки. В две крайние ячейки в качестве источника летучих веществ – газообразных углеводородов и водорода – загружаются древесные опилки. В две средние ячейки загружаются: в одну – порошкообразный карбид кремния крупностью 40–50 мкм, в другую – кремний крупностью 0.5–1.0 мм. Нагрев шихтовых материалов до температуры 2200 ± 50 °С осуществляется прямым пропусканием электрического тока через графитовую трубу с выдержкой загрузки при этой температуре в течение двух часов.

После охлаждения печи и вскрытия контейнера оказывается:

- ячейки, заполненные при загрузке древесными опилками, пусты;
- ячейка, заполненная при загрузке кремнием, пуста;
- ячейка, заполненная при загрузке порошкообразным карбидом кремния, содержит сплошной монолитный материал, равномерно распределенный по длине и высоте ячейки.

Удельный вес этого материала, определенный путем измерения потери веса при взвешивании в воде, равен 2.88 г/см^3 .

Согласно данным химического анализа, полученный материал содержит (мас.%): SiC – 64.3; Si – 35.7.

Особенности структуры полученного композиционного материала определяют своеобразие его механических свойств: высокую прочность и износостойкость. Измерения модуля упругости, полученные при изгибе образца – балочки длиной 65 мм и сечением 8×8 мм показали, что модуль упругости этого материала на начальном участке нагрузки невелик и составляет величину порядка 5×10^3 – 6×10^3 МПа, а на конечном участке нагрузки модуль упругости этого материала составляет величину порядка 1.0×10^5 – 1.2×10^5 МПа, то есть в 20 раз больше.

Таким образом, новый конструкционный огнеупорный материал по сравнению с другими композиционными материалами на основе карбида кремния имеет очень низкую величину начального модуля упругости. Объясняется это высокой степенью мелкокристалличности одной из составляющих композиции – кремния с растворенным в нем карбидом кремния.

Полученный материал обладает высокой термостойкостью. Образец этого материала в виде пластины трехмиллиметровой толщины нагревался в пламени ацетиленово–кислородной горелки в течение 20 минут. При этом кремний в нем не плавился и не вытекал.

Исследовалась также термостойкость материала при резких теплосменах. Образец длиной 200 мм и сечением 4×4 мм нагревался прямым пропусканием электрического тока до температуры белого каления и мгновенно погружался в воду. Материал выдержал 20 циклов теплосмены и визуально не изменился.

Полученный материал имеет очень низкое значение удельного электро-сопротивления. Если самосвязанный карбид кремния характеризуется удельным электро-сопротивлением при температуре 1000 °С в пределах 0.03–0.25 ом*см, а кремний имеет удельное электро-сопротивление при нормальных условиях в пределах 45 ом*см, то есть, по крайней мере, в 200 раз более высокое, то полученный композиционный материал на основе карбида кремния, содержащий 35.7 % кремния, характеризуется удельным электро-сопротивлением при 1000 °С равным 0.015 ом*см, то есть, вдвое более низким, чем самосвязанный карбид кремния. Очевидно, это связано с примесной электро-проводностью кремния, обусловленной растворением в нем при высоких температурах карбида кремния.

Комплекс свойств полученного материала предопределяет возможные области его применения:

- сопловые вкладыши высокотемпературных газоструйных аппаратов;
- малоистираемые антифрикционные вращающиеся при высоких температурах детали машин;
- клапаны, испытывающие периодические ударные нагрузки;
- тигельные и огнеупорные материалы.

На рис. 36 приведено изображение фильеры, изготовленной из нового композиционного материала. На фотографии хорошо видно, что материал на основе карбида кремния очень хорошо поддается механической обработке.



Рис. 36 Огнеупорное изделие из композиционного материала на основе карбида кремния и кремния.

В общем случае для изготовления изделий из композиционного материала шихту, состоящую из порошкообразного карбида кремния и кремния, загружают (например, с помощью шликерного литья) в органоклеродистую форму, придающую материалу засыпки конфигурацию изделия. Форму с подготовленной засыпкой помещают в электропечь, нагревают до температуры 2150–2250 °С и выдерживают при этой температуре 1.5–2 ч. Образующиеся в процессе пиролиза вещества углеродсодержащей формы углеводороды и водород, диффундируя через засыпку, транспортируют пары кремния, который, взаимодействуя с карбидом кремния засыпки растворяет послед

ний. При охлаждении полученного материала вместе с печью, карбид кремния выкристаллизовывается в виде мелкозернистой фазы, равномерно распределенной в кремнии с образованием твердого раствора карбида кремния в кремнии, который цементирует первичный карбид кремния засыпки. В результате в фазовом составе материала изделия при температуре обработки отсутствует свободный кремний, что предотвращает разрушение материала при температурах выше температуры плавления кремния.

На рис. 37 изображено изделие («турбина») из композиционного материала на основе карбида кремния и кремния, спеченное из порошкообразной шихты в органоуглеродистой форме, изготовленной по выплавляемой модели. Подобным способом можно спекать изделия из композиционного материала на основе карбида кремния самой сложной конфигурации.



Рис. 37 Изделие сложной конфигурации из композиционного материала на основе карбида кремния и кремния.

Поскольку для интенсификации технологического процесса производства изделий из самосвязанного карбида кремния необходимо удерживать водород в реакционной зоне с целью многократного его использования в качестве агента, транспортирующего карбид кремния, то по аналогии с «твердофазным» восстановлением оксидов металлов спекание следует осуществлять на засыпке из твердого углеродистого материала в куполообразных нагревательных устройствах с герметичным сводом.

Как уже говорилось в главе 2, в 1992 году на Хайтинском фарфоровом заводе исследовалась возможность изготовления в заводских условиях подина для обжига фарфоровых изделий путем спекания порошкообразного карбида

кремния без глинистой связки. В качестве шихты использовался порошок черного карбида кремния крупностью -120 мкм на связке из жидкого стекла.

Эксперименты по спеканию карбидокремниевых подин проводились на ряде предприятий Иркутской области в электрических печах, снабженных нагревателями из карбида кремния или высокотемпературного металлического сплава. В качестве органоуглеродистой формы каждый раз использовался специально изготовленный деревянный ящик с ячейками, имеющими размеры изготавливаемых подин. В ячейки методом шликерного литья загружался порошкообразный карбид кремния на связке из жидкого стекла, а деревянная форма покрывалась тонким слоем графитового порошка, предохранявшим ее от возгорания. Древесно-углеродистая форма помещалась в электропечь, где нагревалась до температуры 1300 °С со скоростью 500 град/ч и выдерживалась при этой температуре в течение 1.5 ч. Хотя в данном случае куполообразное нагревательное устройство с герметичным сводом не применялось, тем не менее, водородсодержащие летучие вещества, непрерывно выделявшиеся при пиролизе древесного материала, обеспечивали приемлемое спекание порошкообразного карбида кремния.

На рис. 38 изображена часть карбидокремниевой подины, полученной при спекании в органоуглеродистой форме – физико-механические свойства такой подины вполне позволяют использовать ее для обжига фарфоровых изделий в туннельной печи.



Рис. 38 Подина для обжига фарфоровых изделий, спеченная из порошкообразного карбида кремния на связке из жидкого стекла.

VI. Дальнейшие эксперименты показали, что в водородсодержащей атмосфере успешно спекаются не только мелкодисперсные карбиды, но и оксидные порошкообразные вещества.

Эксперименты по спеканию речного (кварцевого) песка, осуществленные в куполообразных устройствах, нагреваемых в различных печах (электрических и пламенных), показали, что при спекании образуется пористый, легкий и весьма прочный материал, предел прочности которого на сжатие достигает 45–50 МПа. Тот факт, что спекание песка сопровождается его очисткой от оксидов железа, не оставляет никаких сомнений относительно участия водорода в этом процессе.

В одном из экспериментов речной песок засыпался естественным путем без уплотнения и применения связующего материала в каолиновый тигель, засыпался сверху угольной мелочью и помещался в электрическую печь. Тигель с песком нагревался до температуры 950 °С и выдерживался при этой температуре в течение 1 ч. На рис. 39 изображена в натуральную величину часть разрезанного каолинового тигля, в котором находится спеченный в этих условиях кварцевый песок.



Рис. 39 Кварцевый песок, спеченный в каолиновом тигле при температуре 950 °С.

Таким образом, в зависимости от параметров процесса термообработки кварцевый песок можно не только очищать от оксидов железа («отбели

вать»), но и спекать при этом в монолитный материал, обладающий хорошими физико-механическими характеристиками.

В куполообразном устройстве в водородсодержащей атмосфере хорошо спекаются и порошкообразные смеси тугоплавких оксидов. На рис. 40 показан образец спеченной при температуре 950 °С в течение 1 ч золы ТЭЦ, состоящей, в частности, из оксидов кремния, алюминия и кальция.



Рис. 40 Зола ТЭЦ, спеченная в каолиновом тигле при температуре 950 °С.

Из оксидных порошкообразных веществ точно так же, как из карбидов, можно спекать изделия любой сложной конфигурации. На рис. 41 изображено в разрезе изделие («турбина»), спеченное из оксида алюминия (корунда) в органоуглеродистой форме, изготовленной по выплавляемой модели. Температура спекания составляет 1350 °С, а время спекания – 1.5 ч.



Рис. 41 Изделие сложной конфигурации, спеченное из оксида алюминия.

На рис. 42 изображено изделие («тигель»), спеченное из порошкообразного оксида циркония в органоуглеродистой форме, изготовленной по выплавляемой модели. Как и в случае оксида алюминия, температура спекания составляет 1350 °С, а время спекания – 1.5 ч.



Рис. 42 Изделие сложной конфигурации, спеченное из оксида циркония.

Изучение условий спекания порошкообразных оксидов и их смесей в водородсодержащей атмосфере позволяет сделать вывод, что условия спекания формованной смеси оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 – то есть керамического (глиняного) кирпича – не могут быть принципиально иными. Хотя, как уже говорилось выше, в различных научных работах делаются довольно неуклюжие попытки объяснить спекание вещества путем его плавления. Вот как трактуется, например, упрочение глиняного кирпича при обжиге:

«При собственно обжиге происходит расплавление наиболее плавкой составной части глины, которая обволакивает нерасплавившиеся частицы глины, спекая массу» [133, с. 67].

Сразу возникают вопросы: почему при современном развитии аналитической химии нельзя установить, что собой представляет «наиболее плавкая часть глины», при какой температуре она плавится и можно ли выделить эту легкоплавкую часть из глины и использовать ее для спекания различных порошкообразных веществ?

В то же время имеются определенные свидетельства благоприятного воздействия водородсодержащей атмосферы на обжиг керамического кирпича. Известно, например, что кирпич, производимый в кольцевых печах, отапли

ваемых углем, имел очень высокое качество. В современном производстве в формуемую смесь часто вводятся древесные опилки или угольная крошка. И то, и другое легко объяснимо с тех позиций, что горение и угля, и дерева всегда сопровождается пиролизом углеводородов с выделением водорода.

Однако, признавая ведущую роль водорода в упрочении керамического кирпича при обжиге, необходимо отметить, что содержание водорода в реакционной зоне обжиговой печи не должно превышать определенного предела. (Напомним, что избыточное содержание водорода в реакционной зоне печи при обжиге фарфоровых изделий, хотя и позволяет резко повысить белизну фарфора, наблюдаемую на изломе, но приводит к почернению поверхности изделия). Наши эксперименты по обжигу кирпича в промышленных условиях показали, что и для этого процесса существует оптимальный состав газовой фазы по водороду – введение в реакционную зону печи избыточного количества водородсодержащего вещества, например нефтяного кокса, часто приводит к спеканию всей садки (!) в единый монолит.

И, наконец, следует отметить, что использование водорода в качестве агента, транспортирующего вещество, может приводить не только к спеканию, но и к перекристаллизации этого вещества. На рис. 43 изображен кубический кристалл периклаза (в центре), сформированный в процессе спекания гранулированного оксида магния при температуре 1150 °С в течение 2 ч в куполообразном устройстве на засыпке из нефтяного кокса.



Рис.43. Оксид магния MgO, спеченный из гранул при температуре 1150 °С. В центре кубический кристалл периклаза в натуральную величину.

Это означает, что протекание высокотемпературных газофазных процессов с участием водородно-метанового флюида – в том числе и в естественных условиях – может приводить не только к транспорту вещества, но и к росту кристаллов из газовой фазы при нормальном давлении.

VII. Кроме рассмотренных технологических процессов спекания керамических и металлокерамических изделий, в которых в качестве транспортирующих агентов участвуют водород и оксид углерода, существует еще большая группа процессов спекания, главным образом оксидных керамических изделий, в которых в качестве транспортирующего агента принимает участие вода. Вот как описывается, например, в работе [168] транспорт вещества глины, экспериментально установленный в работе [169]:

«Выделяющиеся в пневматолито-термических условиях из самой глины пары воды и газы (H_2 , H_2S , CO) являются основными "носильщиками" тяжелых веществ. Особенно явление переноса интенсифицируется при образовании в газовой фазе паров воды и водорода.

Установлено, что в газовую фазу переходят водные соединения тяжелых веществ. При взаимодействии SiO_2 и H_2O в газовой фазе возникает $SiO_2 \cdot H_2O_{(г)}$. При взаимодействии SiO_2 , FeO и H_2O образуется $FeO \cdot SiO_2 \cdot H_2O_{(г)}$. В результате взаимодействия SiO_2 , MgO , CaO и H_2O образуется $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O_{(г)}$. При взаимодействии Fe_2O_3 и H_2O возникает $Fe_2O_3 \cdot H_2O_{(г)}$. При взаимодействии FeO , TiO_2 и H_2O образуется $FeO \cdot TiO_2 \cdot H_2O_{(г)}$. Показано также, что при взаимодействии K_2O и SiO_2 в газовую фазу мигрирует соединение $K_2SiO_{3(г)}$, а при взаимодействии Na_2O и $SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_{3(г)}$. Кроме того, MgO и CaO при более высоких температурах переходят в газовую фазу в виде $CaO_{(г)}$ и $MgO_{(г)}$.

Выше перечисленные новообразования, находящиеся в газообразном состоянии, являются нестойкими соединениями. Поэтому, как только изменяются термодинамические условия, эти нестойкие водные и неводные соединения распадаются или выкристаллизовываются на подложках твердого вещества. Исследованиями установлено, что из газовой фазы кристаллизуются: SiO_2 , $2FeO \cdot SiO_2$, Fe_2O_3 , FeO , $FeO \cdot TiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot SiO_2$. Компоненты тяжелых веществ, осаждаясь из газовой фазы на поверхностях частиц твердого вещества, в особенности в порах и трещинах, в микрокристаллических и межблочных прослойках, вступают в химические реакции между собой и компонентами подложек. В конечном счете в результате этого явления образуются такие стабильные кристаллические фазы, как герцинит, муллит, диопсид, ильменит и т.д.»

Яркие примеры проявления транспортирующих свойств воды можно найти и при так называемом гидротермальном синтезе минералов – силикатов, алюминатов, алюмосиликатов, оксидов и других соединений [170]. Параметры этих процессов находятся в пределах температур до $500\text{--}550^\circ\text{C}$, что довольно далеко от температур обжига, например, оксидных огнеупоров, но мы полагаем, что транспорт оксидов при помощи паров воды осуществляется и при более высоких температурах.

Например, из области синтеза тугоплавких оксидов гидротермальным методом известно получение в пределах вышеназванных температур и при давлениях до 60–80 МПа монокристаллов оксида бериллия. В то же время в работе [117] сообщается, что транспорт оксида бериллия парами воды может быть осуществлен и без применения высоких давлений, но при более высоких температурах:

«В присутствии водяного пара некоторые твердые окислы находятся в равновесии с соответствующими газообразными гидроокислами. Это позволяет переносить окислы в парах воды, Окись бериллия может быть переведена в газовую фазу равновесной реакцией, позволяющей отделить ее от "нелетучей" окиси алюминия Al_2O_3 . (Транспорт осуществляется в газовом потоке).



Формула газообразной гидроокиси не установлена с достоверностью. Поскольку обнаружено, что при переходе BeO в газовую фазу в первую очередь возникают молекулы $(\text{BeO})_3$ и $(\text{BeO})_4$, можно предположить, что в присутствии водяного пара образуются молекулы состава $(\text{BeO})_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Аналогичным образом при гидротермальном синтезе осуществляется и транспорт кремнезема:



И в этом случае вместо гидроксида кремния предполагается образование более сложных "летучих" комплексов кремнезема состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В ряде работ [171,172] рассматривается процесс спекания гидратированных материалов. В работе [171] показано, что при использовании гидратированных реагентов пневматолитовое спекание протекает при незначительном избыточном и даже при атмосферном давлении. При этом твердофазные реакции сопровождаются дегидратационным диспергированием и переносом "носильщиками" частиц исходных тяжелых веществ. Во время дегидратации с поверхности коллоидных зерен вместе с водяным паром в газовую фазу переходят частицы исходных тяжелых веществ (SiO_2 , FeO , Fe_2O_3), для которых водяной пар является "носильщиком". Затем при пересыщении пневматолитового раствора или изменении термодинамических условий летучие соединения, содержащие SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , выкристаллизовываются на твердых поверхностях дисперсных зерен, скрепляя их в монолит.

В работе [172] отмечается сильное влияние паров воды на спекание силикагеля – дисперсной разновидности кремнезема, которое связывается с участием воды в процессе молекулярного переноса кремниевой кислоты. Авторы работы [172] сообщают, что их «результаты согласуются с литературными данными, и их можно связать с интенсификацией реакций молекулярного переноса кремниевой кислоты под действием ионов OH^- , приводящих к росту крупных глобул кремнезема за счет растворения более мелких. Процессы

молекулярного переноса могут, видимо, иметь место и при сравнительно низких температурах (100–200 °С), когда удаляется физически сорбированная вода; при этом общая потеря удельной поверхности должна увеличиваться».

«Очевидно, – пишут далее авторы работы [172], – что ни вязкое течение кремнезема, ни объемная или поверхностная диффузия не могут осуществляться при столь низкой температуре, и уменьшение поверхности вызывается в данном случае только реакциями молекулярного переноса».

Не вызывает сомнения, что спеканию вещества как в условиях гидротермального синтеза, так и в любых других сопутствуют два процесса: а) рекристаллизация – рост более крупных кристаллов вещества за счет более мелких и в связи с этим увеличение пористости твердого тела; б) самосвязывание – осаждение вещества в виде слоев на поверхности частиц и пор и в связи с этим уменьшение пористости твердого тела. В зависимости от температуры один из этих процессов начинает преобладать.

Обращает на себя внимание и тот факт, что изменение пористой структуры твердого тела в гидротермальном процессе никак не связано с давлением. На наш взгляд, это свидетельствует о том, что используемые при гидротермальном синтезе высокие давления – следствие необходимости удержания в реакционной зоне паров воды, а не параметры технологического процесса. И если найти возможность удержания паров воды в реакционной зоне без применения автоклавов (при нормальном давлении), можно будет достичь того же эффекта интенсификации процесса спекания, что и при гидротермальном синтезе.

Но как установлено, окружающие пары воды не только растворяют оксиды, переводя их частично в газовую фазу, но и насыщают их в твердом состоянии. Дело в том, что вода способна образовывать с такими оксидами, как SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , BeO , ZrO_2 , TiO_2 и др., так называемые кристаллогидраты – химические соединения переменного состава в зависимости от температуры, которые характеризуются по мере насыщения водой способностью значительно (в несколько раз) понижать температуру плавления по сравнению с безводными оксидами или, говоря техническим языком, способностью приобретать необходимую для упрочения и спекания пластичность при температурах, значительно более низких, чем температуры плавления безводных оксидов.

Авторы работы [168] объясняют способность воды понижать температуру плавления тугоплавких оксидов следующим образом:

«На основании выполненных исследований механизм твердофазного спекания в пневматолитовых условиях с участием "носильщиков" может быть описан с позиций дегидратационного структурообразования. Вода или водяной пар, адсорбируясь на твердых поверхностях коллоидных зерен исходного вещества гидратирует их внедряясь в решетку. Гидратация не ведет к коренному изменению характера вещества, но в нем поляризуются атомы, ос

лабляются силы связи в поверхностных слоях и возрастает подвижность атомов. Такой процесс можно условно назвать размягчением поверхностных слоев исходных зерен водой или водяным паром. Размягчение нельзя путать с растворением. Размягчение поверхностных слоев водой или водяным паром – предшественник растворению».

Не разделяя мнения авторов работы [168] относительно гидратации лишь поверхностных слоев вещества, поясним снижение температуры плавления оксидов следующим образом. В случае оксида кальция CaO известно, например, что температура его плавления равна $2750\text{ }^\circ\text{C}$, а температура плавления гидроксида кальция Ca(OH)_2 не установлена, поскольку он при нагреве разлагается раньше, чем плавится. Но в случае оксида стронция, например (элемента той же группы Периодической системы элементов, что и кальций), известны и температура плавления SrO , равная $2430\text{ }^\circ\text{C}$, и температура плавления гидроксида стронция Sr(OH)_2 , равная $375\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку последний имеет конгруэнтную точку плавления. Очевидно, если как-то предотвратить дегидратацию Ca(OH)_2 при нагреве, можно убедиться в такой же низкой температуре плавления гидроксида кальция.

Однако более важным в данном случае является тот факт, что дегидратация гидроксидов происходит ступенчато, причем число промежуточных фаз, а следовательно, и число промежуточных температур плавления может быть чрезвычайно велико. При этом степень дегидратации гидроксидов определяется не только температурой их нагрева, но и содержанием паров воды (парциальным давлением) в окружающей газовой среде. Подтверждение этому можно найти, например, в работе [173], где, в частности, сказано:

«В подавляющем большинстве случаев дегидратация идет ступенчато, причем число промежуточных фаз может быть весьма велико...

Сильное влияние на химизм реакций дегидратации оказывают условия проведения процесса и, прежде всего, давление и состав газовой фазы...

Такой непрерывный ряд превращений приводит к образованию температурной области дегидратации, которая может простираться до весьма высоких температур ($700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) для термостойких соединений».

К важному, на наш взгляд, заключению о степени насыщения водой гидроксидов в зависимости от содержания паров воды в окружающей газовой среде приходит автор работы [174]:

«Тектосиликаты, в которых много воды, в особенности, если они содержат крупные молекулы, имеют упругость пара, мало отличающуюся от упругости пара самой воды; они стремятся к достижению такой степени гидратации и, следовательно, такой степени набухания или сжатия, какая соответствует равновесию с паром при существующем давлении».

Таким образом, способность кристаллогидратов значительно понижать температуру плавления по сравнению с безводными оксидами, то есть приобретать необходимую для спекания пластичность при температурах, более низких, чем температуры плавления безводных оксидов, настолько важна,

что необходимость управления влажностью газовой среды при обжиге оксидных огнеупоров становится совершенно очевидной.

Для подтверждения столь серьезного вывода нами был проведен ряд экспериментов по спеканию тугоплавких оксидов в атмосфере водяного газа, или по терминологии авторов работы [168] – в парогазовой атмосфере. В одном из экспериментов спеканию подвергались куски термостойких трубок из оксида алюминия (алунда), имеющего температуру плавления 2050 °С. Не обсуждая детали технического обеспечения эксперимента (об этом будет сказано ниже), отметим, что при температуре 1150 °С в течение 1 ч отдельные элементы спеклись в парах воды практически в сплошной монолит (рис. 44).



Рис.44. Трубки из оксида алюминия, спеченные во влажной среде при температуре 1150 °С.

Отсюда следует, что возможность высокотемпературной обработки в среде водяного газа изделий на основе тугоплавких оксидов открывает серьезные перспективы в области керамики и строительных материалов.

Нам остается лишь резюмировать, что вода является весьма эффективным транспортирующим агентом, обеспечивающим перенос и отложение оксидов, а, следовательно, спекание порошков, газуплотнение пор и упрочение керамических изделий тем эффективнее, чем выше температура процесса и больше дисперсность транспортируемых веществ. Что касается используемых при гидротермальном синтезе минералов высоких давлений, то повто

рим, что они являются следствием необходимости удержания в реакционном объеме паров воды (или других транспортирующих агентов на основе водных растворов) и не являются технологически необходимыми параметрами процесса.

Для пояснения сказанного приведем в качестве примера технологический процесс, весьма далекий от синтеза минералов и относящийся к индустрии строительных материалов. При производстве силикатного кирпича и бетонных изделий осуществляется их пропарка в специальных автоклавах при температуре 174 °С и давлении 8 атм [133, с. 259]. Вряд ли кто-нибудь из специалистов по строительным материалам будет утверждать, что для формирования структуры силикатного кирпича необходимо давление 0.8 МПа. По существующей технологии имеется необходимость нагрева изделий в герметичном объеме в атмосфере водяного пара при определенной температуре (174 °С), при этом, согласно уравнению газового состояния, неизбежно возрастает давление, но параметром процесса никак не является.

В процессе изотермической пропарки в автоклаве отформованных известково-силикатных изделий происходит их химическое твердение за счет приобретения кремнеземом при указанных параметрах химической активности и его взаимодействия с известью с образованием гидросиликата кальция – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Серийный автоклав АП-16 для пропарки силикатного кирпича и бетона включает проходной цилиндрический корпус с герметично закрывающимися с торцов сферическими крышками, траверсы с передаточными тележками для загрузки-выгрузки вагонеток, лебедки, установленные на противоположных концах корпуса, рельсы с подземными мостиками, смонтированные на днище корпуса, паропровод, предохранительный клапан, штуцер с краном для выпуска отработанного пара в другой автоклав или атмосферу.

Главным недостатком такого устройства является невозможность экономически целесообразного увеличения скорости твердения смеси путем повышения температуры, поскольку это связано с повышением давления пара в автоклаве, и, следовательно, с увеличением материальных затрат на обеспечение его прочности. Если добавить, что и стандартные условия использования автоклава для пропарки силикатного кирпича и бетона требуют соблюдения повышенных мер безопасности из-за наличия перегретого пара при высоком давлении и опасности аварийного разрушения устройства, становится ясно, что проблема термообработки строительных материалов во влажной атмосфере при нормальном давлении является весьма актуальной.

Повысить температуру пропарки кирпича и бетона можно без увеличения давления, если по аналогии с восстановлением оксидов, описанным в главе 2, осуществлять процесс в куполообразном нагревательном устройстве, имеющем нижний выход газообразных продуктов и естественным путем удерживающем пары воды (плотность водяного пара 0.715 г/л), которые вытесняют вниз более тяжелые газы – компоненты воздуха. (В лабораторном варианте

такого устройства осуществлялась термообработка в среде водяного газа образца, показанного на рис. 44).

Для высокотемпературной обработки известково-силикатных изделий в атмосфере водяного газа при нормальном давлении нами разработано куполообразное нагревательное устройство, внутри которого закреплены на токоподводящих шинах электронагреватели, а в нижней части смонтирован водяной затвор [175]. Именно установка нагревательных элементов и водяного затвора в корпусе устройства позволяет проводить изотермическую выдержку изделий в среде водяного газа при атмосферном давлении и температуре, необходимой для интенсивного протекания процесса твердения. В процессе нагрева и последующей выдержки сырьевой смеси при температуре парогазовой среды 300–400 °С оксиды растворяются тем больше, чем выше температура выдержки, и приобретая вяжущие свойства, ускоряют схватывание и твердение смеси, повышая ее прочность.

В одном из экспериментов силикатный кирпич-сырец помещали в емкость, снабженную водяным затвором и электрическим источником тепловой энергии, нагревали при атмосферном давлении до температуры 400 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2.5 ч. Исследование механических свойств полученного кирпича показало, что предел прочности образца на сжатие составляет 20 МПа. Таким образом, в печах со свободным выводом реакционных газов через патрубок, расположенный ниже реакционной зоны, можно осуществлять спекание в парах воды любых оксидных керамических изделий, при этом исчезает необходимость в высоких давлениях, используемых при гидротермальном синтезе минералов и в процессе пропарки силикатного кирпича и бетона.

Использование подобного устройства при получении изделий из известково-песчаной сырьевой смеси позволяет по сравнению с существующим интенсифицировать процесс схватывания и твердения изделий и осуществлять его в среде водяного газа при атмосферном давлении. Это способствует упрощению конструкции устройства, устраняет затраты на пароводяное хозяйство, снижает энергозатраты и, тем самым, повышает эффективность и безопасность производства. Хотя при этом возникает проблема применения нагревателей, устойчивых в окислительных средах, но эта проблема является актуальной и для гидротермального синтеза минералов.

VIII. Следует отметить, что и силикатный кирпич, и бетонные изделия, получаемые путем пропарки известково-песчаных сырьевых смесей относятся к так называемым «безобжиговым» материалам, весьма широко распространенным в строительной индустрии. К подобным материалам относится и кирпич, производимый по технологии прессования сырьевой смеси следующего состава (мас%): молотый песок – 91, цемент – 7, вода – 2. Этот кирпич только формуется, но не обжигается и представляет собой, по существу, бетонные плитки.

Однако определение «безобжиговый» в данном случае не вполне соответствует действительности. В самом деле, цемент, применяемый для производства бетона, образуется в результате обжига массы специального состава при температурах 1200–1350 °С с образованием компонентов, обеспечивающих его вяжущие свойства – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Оксид кальция или «пушонка» образуется в результате обжига известняка CaCO_3 также при температурах 1200–1350 °С.

Таким образом, хотя перечисленные строительные изделия ни в одном случае не обжигаются, исходные компоненты, обеспечивающие шихте ее вяжущие свойства, подвергаются обжигу при температурах 1200–1350 °С, то есть строительные материалы, при изготовлении которых используются цемент и кальцинированная известь никак нельзя отнести к безобжиговым.

Возникает вопрос: возможно ли существование строительных материалов, ни один компонент которых не подвергается обжигу? Этот вопрос приобретает определенное значение в связи с широкой полемикой вокруг древних способов строительства Египетских пирамид. Вот что сказано о создании пирамид в работе [176] со ссылкой на работу И. Давидовича (Мы приводим ее под номером [177] – *Авт.*):

«Уже много лет назад французский химик, профессор Бернского университета И. Давидович выдвинул любопытную гипотезу. Анализируя химический состав "монолитов", из которых сложены пирамиды, он высказал предположение, что они изготовлены из бетона. И. Давидович определил 13 компонентов, из которых он мог приготавливаться»...

«И. Давидович является известным ученым химиком, специалистом в области низко-температурного синтеза минералов. В 1972 году он основал частную исследовательскую компанию CORDI во Франции, а в 1979 году - Институт геополимеров (Geopolymer Institute), тоже во Франции [177, с. 68]. Он основал новую отрасль прикладной химии, названную геополимеризацией. В результате геополимеризации создается бетон, практически неотличимый от некоторых натуральных каменных пород. И. Давидович пишет: "Любая горная порода может быть в измельченном виде использована, и получающийся из нее геополимерный бетон практически неотличим от естественного камня. Геологи, незнакомые с возможностями геополимеризации... принимают геополимерный бетон за естественный камень... Ни высоких температур, ни высоких давлений не требуется для производства такого искусственного камня. Геополимерный бетон быстро садится при комнатной температуре и превращается в красивый искусственный камень" [177, с. 69]. Таким образом, по утверждению И. Давидовича, открытый им геополимерный бетон не требует для своего производства ни высокотемпературной обработки, ни современных технологий [177, с. 69]»...

«Почему этот бетон использовался, в первую очередь, именно в Египте, в Африке и Малой Азии? Как обнаружил И. Давидович, важным составным компонентом подобного бетона была грязь из реки Нил, содержащая окись

алюминия [177, с. 69]. В египетских пустынях и соленых озерах в больших количествах доступен углекислый натрий. Для производства геополимерного бетона нужны и другие компоненты, также имеющиеся в Египте [177, с. 69]».

Из приведенных цитат следует, что вяжущие свойства сырьевой смеси на основе кварцевого песка и измельченного известняка могут придать добавки некоторых естественных компонентов, например углекислого натрия. Это не лишено определенного смысла, так как из технологии производства жидкого стекла известно, что введение карбоната натрия в шихту на основе кварцевого песка приводит к образованию силикатов натрия.

Кроме того, в свое время на Липецком металлургическом комбинате был создан новый строительный материал – бесцементный бетон, основу которого составляет молотый в шаровых мельницах доменный шлак и концентрированный раствор соды Na_2CO_3 , выпаренный из содового шлама, также являющегося отходом металлургического производства. Прочностные характеристики изделий из этого бетона были выше всяких похвал, но в данном случае важно то, что согласно газетным публикациям «полученный материал по химическому составу оказался близок к материалу египетских пирамид».

Какие же еще компоненты оказывают влияние на изготовление безобжиговых строительных материалов? В 1991 году сотрудники Иркутского объединения «Байкалит» С.В. Дигонский и В.Е. Горбовской, ничего не зная об опытах И. Давидовича, предположили на основании собственных экспериментов по улучшению качества керамических изделий, что такими добавками могут быть хлориды калия и натрия, целенаправленно вводимые в известково-песчаную шихту, например, с морской водой [178].

В дальнейшем всестороннее изучение процесса восстановления твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных и/или щелочноземельных металлов [179–189] позволило нам сделать вывод, что водные растворы галогенидов, так же как и их расплавы, могут частично растворять тугоплавкие оксиды, входящие в состав строительных материалов. Введение в сырьевую смесь на основе карбонатов и кварцевого песка вместе с морской водой (рапой) и илистыми осадками таких галогенидов, как NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , MgF_2 позволяет осуществлять низкотемпературную перекристаллизацию оксидов кальция и кремния, способствуя их эффективному твердению (спеканию) при низких температурах.

Проведенные нами лабораторные исследования показали, что введение в известково-песчаную сырьевую смесь солевых шлаков плавки вторичного алюминия, основу которых составляют хлориды калия и натрия, позволяет получать довольно прочный монолит при пропаривании исходной шихты в куполообразном нагревательном устройстве уже при 80–100 °С.

Таким образом, нет ничего удивительного в предположении, что создатели Египетских пирамид уверенно владели технологиями изготовления безобжиговых строительных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Твердофазное спекание порошкообразных веществ, коксование углей и упрочение керамических изделий при обжиге происходит в результате химического газофазного осаждения (наслаивания) веществ на поверхности твердых частиц и на стенках пор обжигаемых изделий.

2. Газификации твердых веществ при температурах ниже температур их сублимации и даже плавления способствуют некоторые газообразные вещества (наиболее распространенные из них – водород, оксид углерода и вода), именуемые транспортирующими агентами.

3. Оксидные керамические изделия при обжиге в газовых средах с повышенным содержанием паров воды могут спекаться путем плавления при температурах более низких, чем температуры плавления входящих в их состав оксидов, поскольку они в этих условиях образуют легкоплавкие кристаллогидраты.

4. Процесс спекания и упрочения керамических изделий может быть существенным образом интенсифицирован, если их обжиг производить в определенных газовых средах, удерживаемых в реакционной зоне печи и возникающих естественным путем или вводимых в нее целенаправленно.

ГЛАВА 4

РОЛЬ ВОДОРОДА В ЕСТЕСТВЕННОМ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

I. Проблема происхождения ископаемых углеродистых веществ уже более ста лет настолько интенсивно изучается геологами, химиками, биологами, космофизиками и представителями других наук, что одно только перечисление авторов и активных приверженцев наиболее известных гипотез нефтегазообразования заняло бы несколько страниц. Но по-прежнему в объяснении происхождения нефти и газа противоборствуют две основные концепции.

Представители одной из них – биогенной – считают, что нефть и природный газ образовались в осадочном чехле земной коры в результате глубокого преобразования рассеянного органического вещества – остатков животных и растительных организмов, населявших древние водоемы. В этом заключается основная сущность биогенной концепции происхождения нефти – все горючие углеродистые ископаемые (нефть, газ, асфальты, уголь, горючие сланцы и т.п.) признаются генетически родственными образованиями.

Сторонники другой концепции утверждают, что нефть и газ образовались в мантии Земли в результате синтеза из углерода и водорода в условиях высоких температур и давлений, то есть абиогенным путем. Сущность этой концепции сводится к тому, что нефтегазообразование рассматривается как одно из проявлений более широкого природного процесса – дегазации Земли. Глубинная дегазация связана, главным образом, с активными зонами земной коры, для которых характерны наличие глубинных разломов, высокая сейсмичность и вулканизм, а преобладающие компоненты в составе газов – это H_2 , H_2S , CO , CO_2 , CH_4 .

Хотя сторонники противоположных концепций происхождения нефти и не довели дискуссию до настоящей войны, подобной той, на которой была разгромлена биологическая школа вейсманистов-морганистов в 1948 году [190], тем не менее, аргументы нефтяников-теоретиков часто выходили за научные рамки, причем приверженцы различных гипотез в своих публикациях не щадили не только прямых оппонентов, но и друг друга.

Вот как, например, представитель биогенного направления А.Я. Кремс характеризовал в середине пятидесятых годов двадцатого века деятельность выдающегося геолога профессора Н.А. Кудрявцева: «... выводы Н.А. Кудрявцева о магматическом (неорганическом) происхождении нефти являются лженаучными и выражают его полную растерянность, беспомощность и научное банкротство» [191, с. 121].

Не менее сурово А.Я. Кремс отзывался и о стороннике биогенного образования нефти К.П. Калицком: «Таков был умысел К.П. Калицкого, когда он остановил свое внимание на морской траве, в качестве исходного материала для образования нефти. *Zostera* была ему необходима для "обоснования" своей лженаучной теории залегания нефти *in situ*» [191, с. 128].

Даже корифей нефтяной геологии, заведующий кафедрой геохимии горючих ископаемых МГУ чл.-корр АН СССР Н.Б. Вассоевич не раз попадал под огонь критики. Вот как характеризовал его теоретические заслуги выдающийся знаток геохимии нефти А.Ф. Добрянский:

«Существует еще одна гипотеза происхождения нефти, предложенная Н.Б. Вассоевичем. Эта гипотеза составлялась комбинированным способом. Из гипотезы В.А. Успенского (первичное образование углеводородов в организмах и продуктах их изменения) и из гипотезы одного из авторов этой книги (гипотеза превращения углеводородов термokatалитическим способом) были выделены некоторые моменты, которые были затем скомбинированы в одну сводную гипотезу, обезличенную до такой степени, что в ней трудно найти факторы, мобилизующие исследовательскую мысль в новых направлениях.

... Сделав попытку комбинировать две взаимно противоположные гипотезы, Н.Б. Вассоевич потерял логику каждой из гипотез. Сводная гипотеза потеряла внутренний смысл, которым обладали первоисточники и, естественно, приобрела все те недостатки, от которых не были свободны эти первоисточники» [192, с. 407]

Внесли свой вклад в критику и прямые оппоненты – защитники abiогенного происхождения нефти и газа – академики АН УССР В.Б. Порфирьев и И.В. Гринберг: «Идея Н.Б. Вассоевича о существовании в "материнских" породах обособленных углеводородов "зачаточной", "зрелой", "недозрелой", "перезрелой" и прочих видов микро- и макронейфтей является ложной и именно она завела теорию в тупик...» [193, с. 48].

В настоящее время остается лишь сожалеть, что времена титанов нефтяной геологии миновали и серьезных сражений между представителями различных школ – биогенной и abiогенной – уже не приходится ожидать. И, вероятно, нет необходимости приводить в защиту биогенной концепции такие выцветшие аргументы, как оптическая активность нефти и наличие в ней порфиринов, каждый раз «забывая» о том, что нефтяные фракции вращают плоскость поляризации оптического луча вправо, а биогенное вещество – влево, что ванадиево-никелевые порфирины нефти не могли быть унаследованы от железо-магниевого порфирина биогенного вещества.

И можно не вступать в глобальные споры о химическом составе Земли, условиях залегания нефти и влиянии геологических факторов на ее происхождение, когда сталкиваешься с высказываниями сторонников abiогенной концепции, ставящих знак равенства между углеводородами и нефтью и считающих, что нефть в земных глубинах плещется в естественных резервуарах:

«Нефть – вещество глубинное. Она поступает из мантии Земли, куда попала вместе с другими компонентами при формировании планеты из облака газо-пылевой и обломочной материи» [194, с. 60].

«...нефть – неорганический субстрат материи, присущий даже тем планетам, обитаемость которых исключена» [195, с. 3].

Но несмотря на то, что времена великих гипотез миновали, потребность в новых концепциях не исчезла, так что мы, в свою очередь, попытаемся показать, что все природные углеродистые вещества действительно являются генетически родственными объектами, связанными, однако, не с преобразованием рассеянного органического вещества осадочных пород, а с глубинной дегазацией Земли и сопутствующими химическими процессами.

Роль глубинных газов в образовании ископаемых углеродистых веществ признавалась практически всегда, достаточно вспомнить работы А.И. Кравцова, Г.И. Войтова, Н.А. Кудрявцева, Н.С. Бескровного, С.В. Икорского, И.А. Петерсилье и многих других [196–206]. При этом многочисленные исследования химического состава глубинных газов, проведенные в разное время, показали, что преобладающими компонентами в них практически всегда являются водород и метан.

В частности, по данным С.В. Икорского газовые включения в эвдиалите, нефелине, энigmatите и других минералах изверженных пород Хибинского массива представлены в основном метаном и водородом [203, с. 67]. Происхождение метана автор объясняет следующим образом:

«Для объяснения происхождения углеводородных газов и битумов, содержащихся в горных породах Хибинского массива, разными исследователями было предложено несколько гипотез. Все существующие в настоящее время точки зрения на генезис органического вещества в щелочных работах массива рассматриваются в работе И.А. Петерсилье (Мы воспроизводим ее под номером [204] – *Авт.*).

Наиболее подробно разработана выдвинутая И.А. Петерсилье [204] гипотеза, согласно которой углеводородные газы и битумы образовались в результате неорганического синтеза из простейших газообразных компонентов (H_2 , CO , CO_2 , H_2O) в процессе формирования и остывания горных пород массива. И.А. Петерсилье считает, что синтез отдельных компонентов углеводородных газов и битумов происходил последовательно от простых соединений к сложным (от газов к битумам). Образование метана по этой схеме могло происходить уже в начальную стадию кристаллизации расплава (выделение нефелина и калинатрового полевого шпата). Синтез тяжелых углеводородных газов протекал при более низких температурах».

Весьма примечательно, что повсеместное распространение водорода и метана в составе глубинных газов укладывается в концепцию водородной дегазации глубинного вещества Земли, развиваемую В.Н. Лариным [207]. Особый интерес представляет работа В.Л. Сывороткина, связывающего истощение озонового слоя с водородной дегазацией Земли и прогнозирующего потенциальные водородные эманации, коррелируя их с уже известными озоновыми дырами [208].

II. Таким образом, учитывая признанную роль глубинных газов, а также на основании материала, изложенного в главе 1, покажем генетическую связь естественных углеродистых веществ с ювенильным водородно-метановым флюидом, которую можно описать следующим образом:

1. Из газофазной системы С-О-Н (метан, водород, диоксид углерода) могут быть синтезированы твердые и жидкие углеродистые вещества – как в искусственных условиях, так и в природе.

2. Природный алмаз образуется при мгновенном нагреве естественных газообразных соединений углерода.

3. Пиролиз метана, разбавленного водородом, в искусственных условиях приводит к синтезу пиролитического графита, а в природе – к образованию графита и, скорее всего, всех разновидностей угля.

4. Пиролиз чистого метана в искусственных условиях приводит к синтезу сажи, а в природе – к образованию шунгита.

5. Пиролиз метана, разбавленного диоксидом углерода, в искусственных условиях приводит к синтезу жидких и твердых углеводородов, а в природе – к образованию всего генетического ряда битуминозных веществ.

6. Образование минералов, генетически связанных с углеродистыми веществами, может осуществляться с участием как водорода, так и его газообразных соединений – хлористого водорода и воды.

В плане решения поставленной задачи следует рассмотреть хорошо изученный конкретный геологический объект, в котором был бы представлен широкий спектр природных углеродистых веществ – газообразные углеводороды, твердые и жидкие битуминозные вещества, графит, алмаз, муассанит, а также кальцит.

Таковыми объектом, безусловно, является кимберлитовая трубка.

Имеются ли доказательства участия ювенильного водородно-метанового флюида в образовании кимберлитовых трубок? Имеются, причем как теоретически обоснованные, так и фактически установленные.

Н.С. Никольский считает, что форма, структура и состав кимберлитовых тел «...свидетельствуют об их принадлежности к долгоживущим флюидо- и магмовыводящим каналам, по которым из верхней мантии происходило интенсивное и многократное мигрирование первичных восстановленных эндогенных флюидов и магматических расплавов» [209, с. 122].

А.М. Портновым выдвинута гипотеза, согласно которой формирование кимберлитовых трубок вообще осуществляется путем флюидного диапиризма, то есть мгновенного прорыва коры мантийным водородно-метановым флюидом [210].

Согласно этой гипотезе, концентрация мантийных газов – водорода и метана – до критического объема, обладающего огромной подъемной силой и прикладывающего эту силу к малой площади, происходит при перекрытии «горячих точек» газонепроницаемыми платформенными плитами с мощной континентальной корой. При достижении критического объема водородно-

метановый флюид молниеносно пронизывает континентальную литосферную плиту, раскаляя и перемалывая породы осадочного чехла и, непрерывно расширяясь, увлекает в зону расширения раздробленный мантийный субстрат, формируя кимберлитовую трубку (рис. 45).

По мнению А.М. Портнова, указанную гипотезу подтверждает, в частности, тот факт, что вокруг кимберлитовых трубок Сибири и Архангельской области установлены зональные люминесцентные ореолы, связанные с появлением во вмещающих породах новообразованных люминесцирующих минералов в основном апатита и циркона. В интервале 400–600 м вокруг трубок количество зерен люминесцирующих минералов увеличено в 100–200 раз по сравнению с фоном. Такое мощное пропаривание вмещающих пород свидетельствует о диффузионном «вдувании» мантийного водорода под большим давлением в породы осадочного чехла.

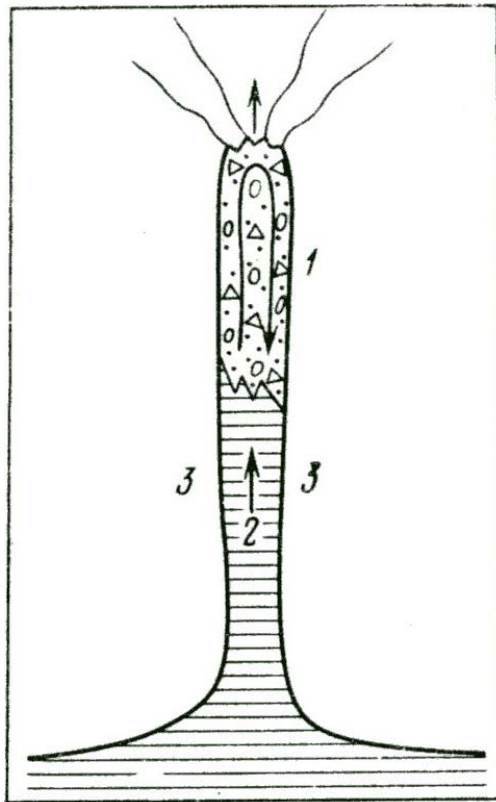


Рис.45 Схема формирования кимберлитовой трубки [210]

1 - область вихревой газовой конвекции; 2 - вдавливание мантии в зону декомпрессии;
3 - вмещающие породы

Свидетельством участия водородно-метанового флюида в формировании кимберлитовых трубок и его влияния на вмещающие осадочные породы могут служить также находки самородных металлов в ореолах кимберлитовых трубок Архангельской алмазонасной провинции. Список самородных металлов и сплавов, найденных в ореолах кимберлитовых трубок, насчитывает 24 разновидности, в том числе Au, Ag, Fe, Ni, W, Fe-Cr, Fe-Ni [211].

По мнению авторов работы [211]: «Широкое распространение тонкодисперсных металлических фаз разнообразного состава в ореолах кимберлитовых тел наряду с металлическими пленками на алмазах приводят нас к заключению о том, что самородные металлы являются истинными генетическими спутниками алмаза и одновременно спутниками самих кимберлитовых тел в околотрубочном пространстве вмещающего комплекса».

Исследователи, установившие присутствие самородных металлов в ореолах кимберлитовых трубок [211], наличие металлических покрытий на алмазах [212] и наличие в алмазе включений самородных металлов [213], совершенно справедливо считают их сингенетическими, отражающими восстановительную обстановку кристаллизации алмаза.

Это означает, что любые проявления самородных металлов в кимберлитовых трубках являются доказательством участия в протекающих процессах высокотемпературного водородно-метанового флюида, способного осуществить восстановление оксидов и газофазный транспорт полученных металлов сквозь вмещающие породы таким способом, как это описано в главе 2.

Серьезные доказательства современной связи кимберлитов с мантийным водородным флюидом имеются в уже упоминавшейся работе В.Л. Сывороткина [208], связывающего истощение озонового слоя с водородной дегазацией кимберлитов и на основании этого прогнозирующего потенциальные, но еще не открытые проявления кимберлитового магматизма (рис. 46).

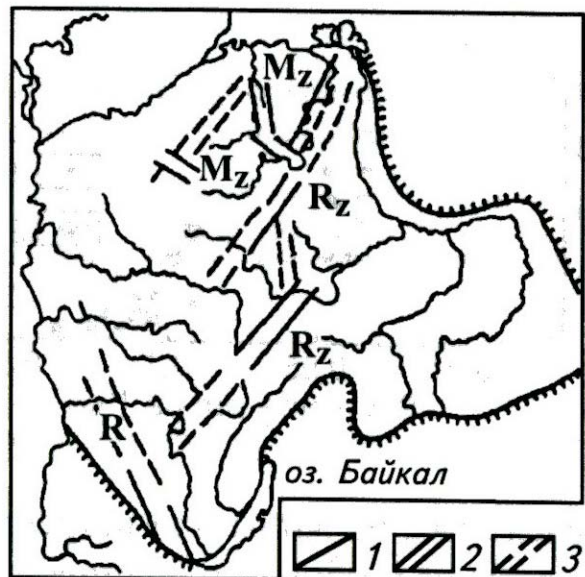


Рис.46. Зоны кимберлитового магматизма Сибирской платформы [208]
1 - границы краевых швов; 2,3 - зоны кимберлитового магматизма, соответственно установленные и предполагаемые

Однако неопровержимым свидетельством связи кимберлитов с мантийным водородным флюидом служат газопроявления, зафиксированные в ряде трубок и описанные, например в работе [214]:

«Наряду с битуминозностью и признаками нефти в трубках взрыва выявлены газопроявления разной степени интенсивности. Притоки газа в трубке Зарница зафиксированы в многочисленных шурфах и отдельных скважинах. В шурфе № 146 наблюдался выход горючего газа из трещин, сопровождаемый свистом и выбросом мелких обломков кимберлита. Газ состоял из CO_2 (4%), CH_4 + тяжелые углеводороды (10.5%) и азота (85.5%).

На трубке Удачная газопроявления отмечались в ряде шурфов, где получен газ, содержащий CO_2 (2.7%), CH_4 + тяжелые углеводороды (4.5%) и азота (92.8%).

Наиболее интенсивные газопроявления на этой трубке наблюдались в скважине 42. В интервале глубин 150–190 м здесь был встречен участок микропористого кимберлита, пропитанного жидкой нефтью по массе и по трещинам. К этому участку приурочено первое газопроявление. В интервале 360–370 м кимберлит представлен пористыми, кавернозными и трещиноватыми разностями. Размер каверн достигает 5–6 см.

При бурении в интервале 364.2–365.2 м в скважине наблюдалось пульсирующее движение воды, сопровождавшееся выделением мелких пузырьков газа. На глубине 367.9 м произошел сильный выброс вскоре загоревшегося газа. Несмотря на принятые меры, аварийное фонтанирование сухим горящим газом продолжалось около трех суток.

... По данным анализа, проведенного в лаборатории Якутского филиала СО АН СССР, газ имеет следующий состав (в объем. %):

CO_2	0.0	C_2H_6 + высшие.....	3.703
Непредельные углеводороды	0.3	N_2	12.2
O_2	1.9	He	0.0316
CH_4	30.4	Ar	0.0156
H_2	50.9		

Разгонка тяжелых углеводородов показала наличие непрерывного ряда гомологов метана (%):

Этан (C_2H_6).....	2.534
Пропан (C_3H_8)	0.899
Бутан (C_4H_{10})	0.246
Пентан (C_5H_{12}) + высшие	0.024

Газовый фонтан не является единственным случаем газопроявлений в кимберлитовых трубках. В этой же трубке газопроявления были отмечены при бурении других скважин, а также при проходке шурфов в ее периферийных зонах. Сила этих газопроявлений различна: от небольших слабо ощутимых притоков до сильных струй с устойчивым поступлением значительных количеств горючего газа».

Из приведенного описания следует, что, во-первых, более восьмидесяти процентов всего объема в газопроявлении на трубке Удачная составляют водород и метан, во-вторых, все тяжелые углеводороды принадлежат исключительно к парафиновому ряду. (Следует отметить, что практически все известные алмазопроявления: в кимберлитах, метеоритах и метаморфических породах имеют устойчивую связь с предельными углеводородами – метаном и его гомологами).

Учитывая способность водорода к диффузии [31] и возраст внедрения кимберлитовой трубки Удачная (425 миллионов лет), можно сделать вывод, что описанное газопроявление существенно моложе самой кимберлитовой породы. Это означает, что кимберлитовая трубка многократно служила в качестве "флюидовыводящего канала" [209, с. 122] для мантийного водородно-метанового флюида.

Итак, можно считать установленным, что на стадии формирования кимберлитовой трубки присутствует высокотемпературный мантийный флюид, состоящий преимущественно из водорода, метана и диоксида углерода. При этом следует учитывать также, что по данным некоторых источников глубинный водород имеет температуру 1100 °С [215].

Какие же углеродистые вещества могут образоваться из этих трех газов – водорода, метана и диоксида углерода – путем неорганического синтеза непосредственно в кимберлитовой трубке?

Здесь уместно вспомнить идею русского геолога Д.И. Соколова, которую мы цитируем по современному изданию [196, с. 123]:

«Мысль о происхождении нефти минералогическим путем впервые была высказана проф. Соколовым в 1839 г. Он считал вероятным происхождение тонких прослоек, прожилок, звеньев и гнезд антрацита "наравне с алмазом и графитом через разложение углеродистого водорода"».

В главе 3 мы уже упоминали о забытой точке зрения Веддинга, который объяснял коксование углей тем, что: «...углеводороды при высокой температуре разлагаются и выделяют углерод...» [153, с. 360].

Величие этих исследователей прошлых лет состоит, в частности, в том, что ничего не зная о технике пиролиза газообразных углеводородов, они его предугадали как «разложение углеродистого водорода».

Рассмотрим теперь с современных позиций возможность газофазного образования таких представленных в кимберлитовых трубках углеродистых веществ, как алмазы, жидкие и твердые битумы, графит и муассанит через «разложение углеродистого водорода».

В главе 1 было показано, что и алмаз, и графит образуются из метана и водорода при нормальном давлении и практически при одних и тех же температурах, хотя образование алмаза начинается уже при 600 °С, а графита – только при 1000 °С, при этом мгновенный нагрев углеводородов приводит к росту алмаза, а пиролиз углеводородов определяет образование графита. Отмечалось также, что интерпретация полученных результатов применительно

к естественным условиям позволяет создать модель газофазного образования природного алмаза и объяснить возникновение парагенезиса алмаза и графита [65, 66].

III. Различным аспектам образования кимберлитовых алмазов, условиям генерации и эволюции кимберлитовых пород, а также вопросам формирования кимберлитовых трубок и других проявлений кимберлитового магматизма посвящено значительное количество работ, как уже ставших классическими, так и относительно недавних. Существующие точки зрения на образование алмаза можно условно разделить на три неравнозначные по числу сторонников группы.

Основная масса геологов рассматривает алмаз как типично барофильный минерал, образовавшийся на мантийных глубинах и впоследствии вынесенный кимберлитовой магмой к поверхности Земли [216–221].

Некоторые исследователи, соглашаясь с представлениями о барофильности алмаза, считают, что образование природного алмаза происходило на относительно небольших глубинах [214, 222] или даже в приповерхностных условиях [223].

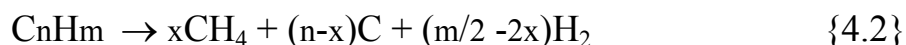
И, наконец, предложены гипотезы метастабильной кристаллизации кимберлитовых алмазов из газообразных соединений углерода при давлении несколько выше нормального [209, 210].

Следует, однако, специально отметить, что сторонники всех существующих концепций алмазообразования рассматривают возможность кристаллизации природного алмаза только из углеводородов и оксидов углерода.

Так, А.А. Маракушев [219] допускает, что: «Образование алмаза происходит в мантийных условиях при кристаллизации перидотитовых и эклогитовых магм по реакциям:



В.В. Ковальский с соавторами [214] рассматривает в качестве источника углерода для образования алмазов битуминозное вещество осадочных пород и ссылается на работу (Мы воспроизводим ее под номером [224] – *Авт.*), показывающую возможность пиролиза естественных углеводородов: «При внедрении интрузивных пород происходит прогрев вмещающей осадочной толщи, что обуславливает... разложение углеводородов:

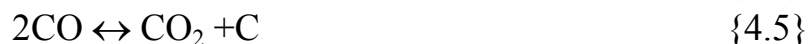


... Таким образом, в результате разложения углеводородов возникают углерод, метан и водород».

В.С. Петров [223] считает, что источником углерода для образования алмазов служит диоксид углерода, образовавшийся при высокотемпературной диссоциации карбонатов по реакции разложения:



При формировании кимберлитов карбонатные породы, попадая в расплав магмы, частично разлагаются с выделением диоксида углерода, а выделившийся в виде CO_2 углерод восстанавливается окружающей средой до CO , а затем и до свободного состояния по реакциям:



Этот углерод выделяется в кимберлитах в форме графита или алмаза.

Н.С. Никольский, рассматривая флюидное эндогенное минералообразование, считает, что: «...оптимальный равновесный состав флюидов, создающий благоприятные условия для метастабильного выделения природных алмазов, достигается в системе Н-О-С при температурах 600–800 °С и давлениях в несколько бар – несколько десятков бар, реже при 1000–1200 °С и около 100 бар» [209, с. 114]. По его мнению, с позиции метастабильной кристаллизации алмаза в верхних горизонтах земной коры при невысоких давлениях и температурах из флюидной фазы находят свое объяснение, в частности, такие факты, как наличие в алмазе включений графита, неравномерное распределение алмазов и приуроченность их к верхним частям кимберлитовых трубок, наличие промышленной алмазности во вмещающих породах.

Таким образом, в результате длительного построения множества гипотез сложилась парадоксальная ситуация: сторонники практически всех существующих концепций алмазообразования предполагают образование алмаза из углеводородов и оксидов углерода, но при этом в качестве обязательного параметра почему-то всегда указывают сверхвысокое давление – параметр синтеза алмаза из графита.

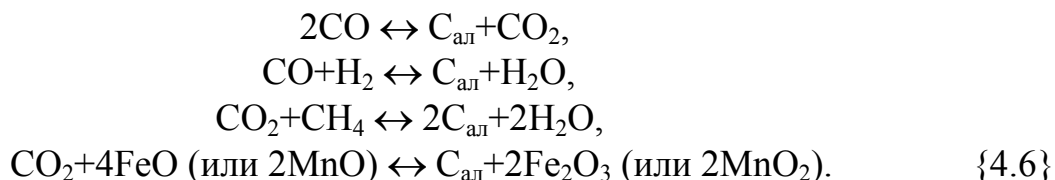
Геологи никак не могут осознать, что фазовая диаграмма состояния углерода была построена на калориметрических измерениях теплот сгорания алмаза и графита, точнее, на вычисленном значении теплоты превращения графита в алмаз. По этой причине указанная диаграмма служит для определения параметров превращения в алмаз только графита. Как показано в главе 1, параметры фазовой диаграммы состояния нельзя применять даже к аморфному углероду, хотя последний и считается полиморфной модификацией, поскольку его теплота сгорания значительно выше, чем у графита, и уж никак нельзя использовать эти параметры в качестве аргумента для обоснования превращения в алмаз газообразных соединений углерода.

Тем более, что в этом нет никакой необходимости.

Во-первых, не существует термодинамических препятствий для образования алмаза из газообразных соединений углерода без применения сверхвысоких давлений. Авторы одной из немногих работ, посвященных химическим аспектам кристаллизации алмаза, рассматривают два типа алмазообразования: 1) перестройка кристаллической решетки графита в алмазную; 2) последовательный «синтез» С–С связей алмазной решетки из легкоподвижных уг

леродсодержащих соединений. Вот как эти авторы описывают рост алмаза из газообразных углеводородов [225]:

«Этот процесс не требует "жестких" РТ – условий, как в первом случае, поскольку контролируется не термодинамической устойчивостью алмаза по отношению к графиту, а кинетикой накопления алмазного вещества в неравновесной открытой каталитической системе по одной из реакций:



Для осуществления этих реакций, согласно термодинамическим расчетам, необходимы умеренные температуры, ниже 1000 °С; давление не играет решающей роли: оно "полезно" лишь для перевода газов в конденсированную фазу, сверхвысокое давление на процесс не влияет».

Поскольку рассчитанная в главе 1 минимальная скорость нагрева графита, обеспечивающая его превращение в алмаз в условиях гидравлического сжатия, составляет 1088 °С/с, то можно предположить, что и для газофазного синтеза алмаза минимальная скорость нагрева исходного газа, обеспечивающая синтез, также составляет примерно 1000 °С/с.

Таким образом, возможность естественной кристаллизации алмаза определяется мгновенным нагревом углеводородов и/или оксидов углерода до температуры превращения в алмаз в естественном реакционном объеме, препятствующем улетучиванию газа. (В открытом пространстве мгновенный нагрев углеродистых веществ приводит, как говорилось в главе 1, к образованию фуллереновых структур).

Согласно такой модели газофазного образования природного алмаза, для превращения этих газообразных веществ в алмаз логично искать в кимберлитах не условия создания сверхвысокого давления, а условия мгновенного роста температуры. Возможность мгновенного нагрева естественных углеводородов и оксидов углерода кимберлитовой магмой определяется самой природой кимберлитовых трубок, не случайно называемых «трубками взрыва».

Вероятно, основное теплофизическое свойство прорывающей осадочный чехол субстанции (например, кимберлитовой магмы, насыщенной водородно-метановым флюидом) заключается в ее способности обеспечить интенсивный рост температуры газообразных соединений углерода, приводящий к образованию алмаза, а также кратковременный «шоковый» нагрев вещества осадочных пород, не несущий видимых изменений в зоне экзоконтакта. В результате «шокового» повышения температуры вмещающих карбонатов происходит их диссоциация, сопровождающаяся мгновенным нагревом оксидов углерода и образованием кристаллов алмаза.

Образование в кимберлитах алмазов различных генераций или, по определению В.К. Гаранина [226], дискретность алмазообразования в такой моде

ли достаточно просто объясняется многократным участием в процессе высокотемпературного мантийного водородно-метанового флюида, свидетельством такой «многократности», как раз и являются современные газопроявления в кимберлитовых трубках.

Парагенезис алмаза и графита в кимберлитах объясняется уменьшением скорости нагрева углеводородов – мгновенный нагрев сменяется пиролизом и алмаз покрывается графитовой «рубашкой». В то же время наличие в кимберлитах алмазов при почти полном отсутствии графита указывает на низкотемпературный характер кимберлитовой магмы в интервале 600–1000 °С.

Что же касается включений в алмазах, то в соответствии с нашими представлениями, к сингенетичным включениям можно отнести только самородные металлы и газовые включения, отражающие химическую среду кристаллизации алмаза. В работе [209, с. 113] приводится следующий состав газовых включений в алмазах: H_2O , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 и N_2 . Нет ничего удивительного в том, что газовые включения в алмазе, за исключением нейтрального азота и примесной реакционной воды, представляют собой исходные для синтеза алмаза газообразные соединения – метан, водород и оксиды углерода.

В то же время включения таких минералов, как оливин, хромшпинелид, гранат, энстатит, клинопироксен, магнетит, ильменит, рутил являются протогенетическими – они всегда старше алмаза и играют роль подложек и затравок для алмазов, растущих из газовой фазы. Поэтому минеральные включения не могут дать информации ни о составе среды, ни об условиях кристаллизации алмаза, как не может дать генетической информации металлическая подложка, на которую осаждается алмаз при искусственном синтезе.

Следует отметить, что на основании экспериментов в устройствах высокого давления были созданы представления о барофильности не только алмаза, но и других минералов. Это касается, в частности, минералов, встречающихся в сростках с алмазами.

В работе Ю.Н. Пальянова с соавторами [227], посвященной росту алмаза в системе карбонат-углерод, приведена фотография сростка кристаллов алмаза и периклаза, частично воспроизведенная на рис. 47. Учитывая параметры процесса ($P = 7$ ГПа, $T = 1700$ – 1750 °С, длительность опыта до 18.5 ч), можно считать, что именно такими являются условия кристаллизации периклаза, то есть по результатам эксперимента можно развивать представления о его барофильности.

Однако в главе 3 на рис. 43 приведено изображение кубического кристалла периклаза, выращенного при нормальном давлении и температуре 1150 °С в течение 2 ч. Хотя цель работы имела отношение к спеканию порошков, а не к росту кристаллов, тем не менее, условия опыта полностью соответствовали условиям газофазной кристаллизации алмаза – водородно-метановая смесь подвергалась воздействию высокой температуры. Естественно, что на основании этого опыта любая находка кристаллов периклаза в естественных условиях (в том числе и в сростках с алмазом) будет являться свидетельством

протекания высокотемпературных газофазных процессов с участием водородно-метанового флюида.

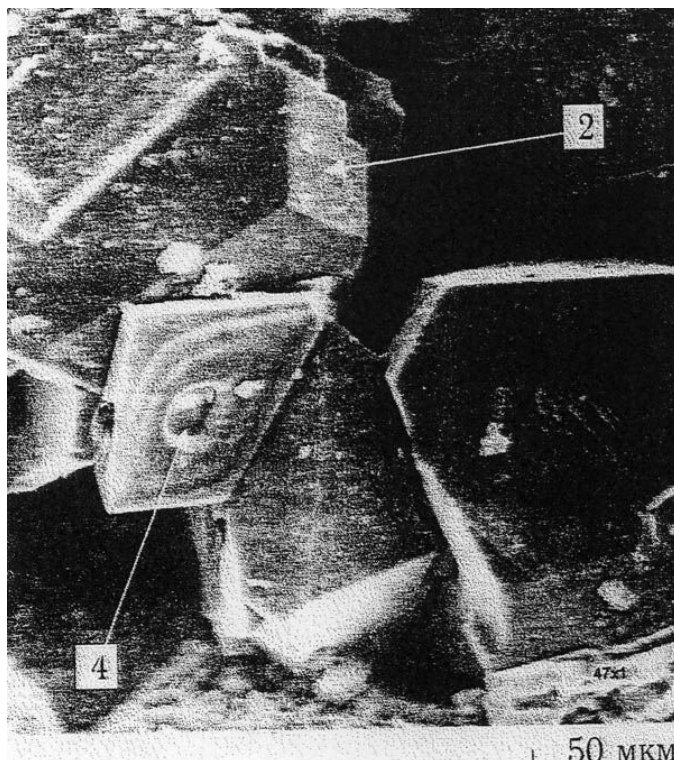


Рис.47 Сросток алмаза (2) и периклаза (4), сформированный в камере высокого давления [227].

Из изложенного следует еще один важный вывод: поскольку мгновенный нагрев газообразных соединений углерода предполагает наличие градиента температуры, следовательно, отсутствие такого градиента в условиях мантии делает невозможным образование в мантии алмаза вне зависимости от давления.

IV. В том, как осуществляется образование алмаза при мгновенном нагреве углеводородов в естественных условиях, можно убедиться также и на примере хорошо изученных алмазосодержащих метеоритов. Любые гипотезы образования алмазов в метеоритах путем превращения графита при сверхвысоком давлении никак не объясняют происхождение самого графита. В то же время, метеориты, моментально раскаляющиеся до белого свечения при входе в плотные слои атмосферы, дают весьма наглядное представление о мгновенном нагреве вещества.

Подробное описание метеоритов, содержащих алмазы, имеется, в частности, в монографиях [228, 229]. Согласно этим материалам, алмазы известны в пяти каменных метеоритах-уреилитах (Новый Урей – 1.9 кг, Диалпур – 0.28 кг, Гоалпара – 2.6 кг, Норс Хейг – 0.97 кг, Динго Пан Донга – 0.12 кг) и в одном железном метеорите (Каньон-Дьябло). Минеральный состав алмазосодержащих уреилитов по данным из работы [228] приведен в таблице 18.

Таблица 18

Минералы	Содержание (мас. %)		
	Новый Урей	Диалпур	Гоалпара
Оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ Пижонит $(Ca,Mg,Fe)SiO_3$	93.11	92.10	90.79
Камасит Ni-Fe	3.07	3.26	6.00
Троилит FeS	1.59	1.72	1.67
Хромит $FeCr_2O_4$ и никелистый хром Ni-Cr	Следы	Следы	Следы
Алмаз и графит C	2.23	2.92	1.54
Органическое вещество	0.066	0.023	0.036

Из описания алмазосодержащих каменных метеоритов следует, что алмаз образует парагенетические сростки с графитом, равномерно распределенные по объему метеоритов и расположенные между зернами силикатов. Из таблицы 18 видно, что алмаз и графит составляют 95–98%, а органическое вещество уреилитов, представленное углеводородами парафинового ряда, составляет 2–5% от общего содержания углеродистого вещества. Органическое вещество характеризуется следующим образом [228]:

«Кислородные группировки отсутствуют полностью. Органическое вещество метеорита Новый Урей представлено главным образом углеводородами парафинового ряда...

Углеводородный характер битумообразного вещества уреилитов может подтверждаться ранними исследованиями Теклу (Teclu, 1870), который определил в метеорите Goalpara 0.73% углерода и 0.13% водорода. Теклу считал, что эти элементы в метеорите входят в состав органических соединений, которые имели состав (Cohen, 1894): C – 84.88%, H – 15.12%».

Как и в кимберлитовых трубках органическое вещество метеоритов представлено углеводородами парафинового ряда. Можно полагать, что именно abiогенные парафиновые углеводороды служат источником углерода для образования метеоритных алмазов и графита. При повышении температуры метеорита протекает пиролиз высших парафинов по хорошо известной схеме: «Пиролиз метановых нефтей происходит при температуре 750–1000 °C. Анализ газа обнаруживает в нем 44.8% метана, 20.5% водорода, 16.2% этилена, 11.9% пропилена и следы других углеводородов» [230].

То есть, пиролиз высших парафинов приводит также к образованию метана и водорода, наличие которых отмечается при исследовании метеоритов: «Уреилиты отличаются от других типов ахондритов повышенным содержанием газов (водорода, метана), образующих округлые и удлинённые включения в минералах и между их зернами» [231].

В целом, при повышении температуры метеорита, часть парафиновых углеводородов нагревается мгновенно и превращается в алмаз, часть нагрева

ется медленно и подвергается пиролизу с образованием графита, а также метана и водорода. Косвенным свидетельством газофазной кристаллизации алмаза в метеоритах служит обилие флюидных микровключений в алмазе, в результате чего объемная плотность кристаллов алмаза снижается с 3.5 г/см^3 до 2.2 г/см^3 [232].

Герметичный реакционный объем естественного происхождения в уреилитах тоже присутствует: «Если уреилиты пришлифовать, то в шлифах невооруженным глазом хорошо видны неровные, слегка извилистые пустоты, вытянутые в одном направлении. Они имеют ширину до 0.5 мм и длину до 4 мм. ... Это характерная особенность уреилитов, которую до сих пор не могли объяснить. Пустотки не затрагивают минеральных зерен» [229].

Сходные условия алмазообразования можно обнаружить и в нодуле железного метеорита Каньон-Дьябло, также, как и уреилиты, содержащего алмазы, графит и предельные углеводороды (рис. 48).

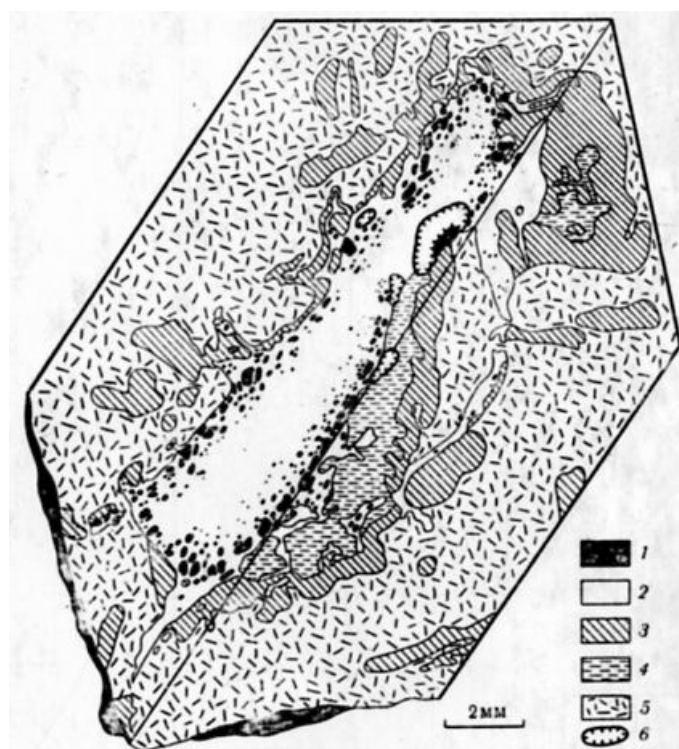


Рис. 48 Расположение зерен алмаза в троилит-графитовом нодуле метеорита Каньон-Дьябло [229].

1 - алмаз; 2 - смесь: троилит + графит + алмаз; 3 - когенит;
4 - шрейберзит; 5 - камасит; 6 - пустотки.

Однако состав и распределение углеродистого вещества в железном метеорите, в отличие от уреилитов, характеризуется двумя особенностями:

1) ничтожное (несколько сотых долей процента) содержание остаточных предельных углеводородов, по сравнению с уреилитами.

2) специфическое расположение в нодуле кристаллов алмаза, основная масса которых сосредоточена на периферии нодуля непосредственно на границе с металлической фазой.

Эти факты, как и парагенезис алмаза с графитом, логично объясняются газофазным образованием алмаза и графита за счет параллельно протекающих процессов мгновенного нагрева и пиролиза абиогенных предельных углеводородов в герметичном естественном объеме.

Во-первых, более высокая теплопроводность железного метеорита, по сравнению с уреилитами, может обусловить интенсивный нагрев и полное превращение абиогенных углеводородов, содержащихся в нодуле, в алмаз и графит.

Во-вторых, на границе с металлической фазой нагрев углеводородов, естественно, осуществляется интенсивнее с более высокой скоростью, чем в центральной части нодуля, поэтому на периферии нодуля преобладают кристаллы алмаза.

V. Существующие гипотезы образования алмаза в метаморфических породах имеют принципиальные различия по физико-химическим условиям кристаллизации алмаза.

Сторонники первой концепции, предполагающей кристаллизацию алмаза в условиях мантии, разделяются по взглядам на геологические условия формирования алмазоносных пород. В одном случае предполагается кристаллизация алмаза в условиях мантии и последующий вынос мантийных масс в верхние горизонты литосферы [233, 234]. В другом случае происхождение алмазов объясняется погружением метаморфических толщ в зоне субдукции в мантию, где достигаются необходимые сверхвысокие давления [235, 236].

Вторая концепция предполагает коровое образование алмаза в метаморфических породах из углеродсодержащего флюида при относительно низких температурах и давлениях [237].

Интерпретация модели газофазного образования природного алмаза применительно к Кумдыкольскому месторождению базируется на сопоставлении геологического строения рудной зоны (рис. 49) с распределением и особенностями состава углеродистого вещества в рудах разных типов по данным работы [237].

Под рудной зоной Кумдыкольского месторождения понимается полоса развития алмазоносных пород с достаточно выдержанными содержаниями как по простиранию, так и в глубину. Рудная зона месторождения имеет протяженность 1300 м, мощность ее с юго-запада на северо-восток увеличивается с 40–60 до 180–200 м. Характерные особенности рудной зоны – наличие разломов и сильная трещиноватость пород.

Южная граница рудной зоны (рис. 49) проводится по появлению в разрезе мигматитов (3), а северная часть рудной зоны граничит с зоной гранитных инъекций (2). Полоса развития инъекционных гранитов изменяется по простиранию от 30 до 50 м. Количество и мощность инъекций увеличивается по

мере приближения к телу лейкократовых гранитов (1). Граница между инъекционной зоной и гранитным телом проводится условно по преобладанию в разрезе гранитного материала.

В породах рудной зоны Кумдыкольского месторождения, содержащих промышленные концентрации алмазов, по минеральному и химическому составу условно выделяются пять типов руд, но при этом особый интерес представляет распределение в рудах алмазов, графита и углеводородов.

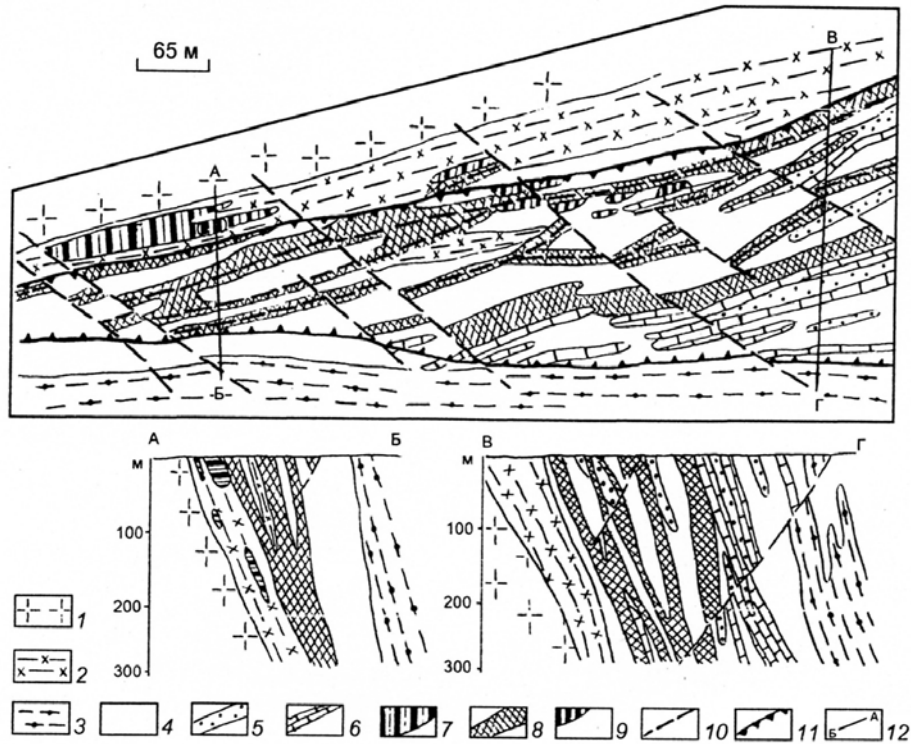


Рис.49. Геологическое строение рудной зоны Кумдыкольского месторождения [237]
 1 - гранат-мусковитовые лейкократовые граниты; 2 - породы инъекционной зоны и гранитные инъекции в рудной зоне; 3 - мигматиты; 4 - гранат-биотитовые гнейсы и их метасоматически переработанные разности (I тип руд); 5 - биотит, пироксен и амфибол-кварцевые породы (II второй тип руд); 6 - флогопит-пироксен-карбонатные и другие карбонатные породы (III третий тип руд); 7 - пироксеновые и гранат-пироксеновые породы (IV тип руд); 8 - породы сложного минерального состава (V тип руд); 9 - эклогиты; 10 - разрывные нарушения; 11 - границы рудной зоны; 12 - линии разрезов.

I. Гранат-биотитовые руды. Как правило, породы графитизированы.

II. Кварцевые руды с биотитом, амфиболом или пироксеном. Графитом обогащены отдельные полосы в породе, много рассеянного графита.

III. Флогопит-пироксен-карбонатные и другие карбонатные руды. Графит неравномерно концентрируется на отдельных участках.

IV. Пироксеновые и гранат-пироксеновые руды. Графит не характерен.

V. Руды сложного минерального состава. Порода, как правило, содержат графит.

Кроме того, отмечается ряд закономерностей, связанных с алмазоносностью пород.

1. В пределах рудной зоны «алмазное» оруденение не имеет четких границ и наложено на все типы пород субстрата.

2. Алмазоносные породы с промышленными содержаниями всегда представлены метасоматически переработанными разностями, исходный состав которых иногда не поддается определению.

3. Алмазы обнаружены не только в межзерновом пространстве, но и внутри практически всех пороодообразующих минералов – в пироксене, флогопите и биотите, кварце, полевых шпатах, амфиболе, цирконе, хлорите, сериците, карбонате. Подавляющая доля алмаза тяготеет к зернам граната. В свою очередь, гранаты и другие минералы, содержащие алмазные включения, по составу не отличаются от аналогичных пороодообразующих минералов без алмазов, распространенных за пределами рудной зоны.

4. В алмазоносных породах рудной зоны отмечается повышенное содержание углекислоты, метана и других углеводородов по сравнению с неалмазоносными гнейсами, эклогитами и сланцами периферической части месторождения.

5. Алмазоносные метасоматиты отличаются повышенным содержанием графита (0.65–0.12%) и воды (2.32–1.90%). Напротив, характерной особенностью неалмазоносных гнейсов является полное отсутствие графита.

6. Алмаз и графит находятся в тесной парагенетической связи (сростки графита и алмаза, микронные включения графита в алмазе, графитовая рубашка на кристаллах алмаза), распределение их в пределах месторождения контролируется одними и теми же структурами.

7. Кумдыкольские алмазы относятся к легким по изотопам углерода: среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ для них составляет -17.2‰ (среди алмазов из кимберлитов преобладают кристаллы со значениями -6.23‰).

8. Изотопные составы углерода алмаза и графита различаются внутри каждой группы пород. При этом алмаз по отношению к графиту обогащен изотопом ^{13}C . В гнейсах это различие составляет в среднем 5.4‰ , а в пироксен-карбонатных породах – 4.4‰ .

Перечисленные особенности строения рудной зоны, а также состав и распределение в ней углеродистого вещества указывают на общие закономерности образования кумдыкольских и метеоритных алмазов.

1. Как и в метеоритах, в алмазоносных породах Кумдыкольского месторождения алмаз находится в тесной парагенетической связи с графитом. В неалмазоносных гнейсах графит отсутствует.

2. Как и в метеоритах, в алмазоносных метасоматитах отмечается наличие метана и других углеводородов.

3. Если в нодуле железного метеорита Каньон-Дьябло преобладающее развитие алмаза по отношению к графиту наблюдается в периферийной части нодуля, непосредственно примыкающей к металлической фазе, то из всех

алмазоносных типов руд Кумдыкольского месторождения преобладающее развитие алмаза при полном отсутствии графита наблюдается в рудной зоне IV типа, непосредственно примыкающей к зоне развития лейкократовых гранитов (рис. 49).

Это означает, что в обоих случаях преимущественное образование алмаза происходит там, где обеспечивается интенсивный нагрев с более высокой скоростью роста температуры. Разумеется, интенсивность нагрева алмазоносных пород никак нельзя объяснить обычной теплопередачей от гранитного тела, однако, такой нагрев может быть связан с мощным «пропариванием» этих пород ювенильным водородом, о чем косвенно свидетельствует метасоматическая переработка пород, столь глубокая, что «их исходный состав иногда не поддается определению».

В пользу газофазного происхождения алмаза и графита в метаморфических породах свидетельствуют находки алмазов в графитовых рубашках, так как по мнению, например, авторов работы [238]:

«...образование графита и алмаза происходит по одним и тем же химическим реакциям высвобождения самородного углерода и при прочих равных условиях преимущественно контролируется составом флюидной фазы. Источником вещества для формирования обоих полиморфов может являться флюид и/или расплав. Кристаллизация графита за счет вещества ранее образованного алмаза имеет подчиненное значение или не реализуется вообще».

Свидетельством газофазного образования алмаза и графита является также различие в изотопном составе углерода алмаза и графита и обогащенность алмаза по отношению к графиту тяжелым изотопом ^{13}C . Эксперименты по синтезу алмаза и графита из метана показали возможность фракционирования стабильных изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C . При одновременном росте графита и алмаза последний обогащается тяжелым изотопом углерода ^{13}C , тогда как графит обогащается легким изотопом ^{12}C [239, 240].

В целом, обогащенность алмаза и графита легким изотопом углерода ^{12}C несомненно указывает на то, что источником углерода для формирования этих минералов служили углеводороды, а не оксиды углерода.

Присутствие алмаза не только в межзерновом пространстве, но и внутри порообразующих минералов рудной зоны, объясняется наличием микровключений углеводородов в этих минералах. Так как в идентичных по составу минералах, распространенных за пределами рудной зоны, как и в неалмазоносных гнейсах в целом, углеводородные включения отсутствуют, там не встречаются ни алмазы, ни графит.

Таким образом, алмазоносность метаморфических пород Кумдыкольского месторождения определяется шоковым нагревом микроскоплений углеводородов, связанным с водородным «пропариванием» и метасоматической переработкой осадочных пород при внедрении гранитных интрузивов. При этом более высокая скорость нагрева в зоне контакта с интрузивами приводит к полному превращению углеводородов в алмаз, тогда как уменьшение

скорости нагрева по мере удаления от зоны экзоконтакта обеспечивает образование и алмаза, и графита.

VI. Приведенные доказательства совместного естественного образования алмаза и графита из водородно-метанового флюида являются, на наш взгляд, достаточно убедительными, что же касается происхождения собственно графитовых руд, то этот вопрос следует рассматривать отдельно. В геологическом словаре генезис графита определяется очень просто – в зависимости от типа руды и условий ее залегания [241, с. 198]:

«Графитовые руды подразделяются в зависимости от величины зерна на: 1) руды чешуйчатых графитов, встречающихся в месторождениях метаморфического и контактово-метасоматического происхождения, реже в пегматитах и связанных с ними силекситах; 2) плотнокристаллические графиты в месторождениях магматического и пневматолитового происхождения; 3) скрытокристаллические или "аморфные" графиты – в метаморфизованных углях. ...Наиболее крупные месторождения графита образуются при перекристаллизации ископаемых углей под действием термального и в меньшей степени контактового метаморфизма».

Далее в геологическом словаре поясняется, какие процессы происходят при высокотемпературной перекристаллизации углей [241, с. 198]: «Графитизация углей – процесс изменения тонкой структуры углей, заключающийся в постепенном упорядочивании плоских углеродных сеток при переходе к трехмерной кристаллической структуре графита».

Графитизация – по определению авторов геологического словаря [241], графитирование – по терминологии авторов работы [100], или графитация по определению автора работы [242] – все это синонимы, обозначающие прежде всего высокотемпературную обработку углеродистых веществ и материалов. Вот что говорится о графитации в работе [242]:

«Графитированные материалы отличаются от всех прочих видов углеграфитовых материалов тем, что они приобрели свои специфические свойства в результате дополнительной технологической операции – термической обработки при 2200–3000 °С. ...Под термином графитация следует понимать только процесс термического превращения неграфитовых углеродистых материалов в графит».

Отсюда следует, что для графитации углеродистого вещества (угля) как в графитировочной печи, так и в естественных условиях требуется температура, по крайней мере, 2200 °С. Поэтому любые рассуждения о происхождении графита путем «перекристаллизации ископаемых углей под действием контактового метаморфизма» лишены основания, если нет доказательств воздействия на эти угли указанной температуры.

Как уже подчеркивалось в главе 3, в технике процесс графитации именуется еще процессом термической рекристаллизации, или процессом собирательной рекристаллизации. С точки зрения физических превращений, происходящих при этом в углеродистых материалах, наиболее общим критерием

процесса является укрупнение кристаллов графита с ростом температуры термообработки. Поэтому рассуждения о происхождении скрытокристаллических или "аморфных" графитов путем высокотемпературной графитации углей также лишены основания.

Гораздо убедительнее выглядит экспериментально доказанная в главе 1 возможность естественного синтеза графита путем пиролиза ювенильного метана при температурах, начиная с 1000 °С. При этом пиролиз метана, разбавленного водородом, приводит к образованию кристаллического графита, а в результате пиролиза чистого метана образуется "аморфный" графит (сажа).

В главе 1 было показано, что пиролитические графиты образуются как в условиях поступления газообразных углеводородов в зону более высоких температур, так и при поступлении их в зону более низких температур. В первом случае – при осаждении из газовой смеси, имеющей меньшую температуру, чем температура поверхности осаждения, – синтезируется так называемый высокоплотный или анизотропный пирографит. Другая разновидность пирографита, так называемый изотропный пирографит, образуется при осаждении из газовой смеси более нагретой, чем поверхность осаждения.

Отсутствие у всех без исключения разновидностей естественного графита анизотропии свойств свидетельствует о том, что водородно-метановый флюид имел более высокую температуру, чем вмещающие породы.

На рис. 50 приведен заимствованный нами из работы [243] схематический разрез, иллюстрирующий обычные условия локализации и форму жил графита в пегматитах. Залегание графитовых жил описывается следующим образом [243, с. 448]:

«В большинстве случаев жилы графита залегают согласно с вмещающими породами, но иногда они приурочены и к секущим трещинам. Мощность жил колеблется от немногих дюймов до нескольких футов. Протяженность отдельных жил редко превышает первые десятки футов, но жильные зоны в кристаллических сланцах растягиваются на многие мили. Жилы имеют пережимы и раздувы, нередко расщепляются на серии тонких прожилков; очень часто они ограничены весьма неправильными зальбандами с отдельными вздутиями и обычно смяты в складки. Для жил типично зональное строение: у зальбандов присутствуют полосы, сложенные поперечно-волокнистым графитом, оторачивающие среднюю часть жилы, которая состоит из листоватого или пластинчатого графита».

Далее из описания видно, что несмотря на отсутствие современных знаний об экспериментальном получении графита при пиролизе газообразных углеводородов, а также о глубинной водородно-метановой дегазации Земли, исследователи, тем не менее, пытаются связать генезис графита с возможностью участия в процессе "газообразного углерода" [243, с. 449]:

«Как во внутреннем строении жил, так и в их взаимоотношении с вмещающими породами не удастся найти характерных признаков отложения графита из растворов. Более основательно представление Вадия (Wadia, 1943,

стр. 19), согласно которому наблюдающиеся в настоящее время формы выделения графита возникли в результате инъекций или выполнения пустот (Squirted or molded). Вадия полагает, что жилы возникли в процессе выполнения существовавших пустот под давлением графитом, "находившемся в летучем, жидком или пластическом состоянии". Бастин (Bastin, 1912, стр. 341) пришел к предварительным выводам о генезисе месторождений, связав графитизацию с поздними стадиями контактного метаморфизма. Эта концепция была принята Кларком (Clark, 1921, стр. 171) и Вадия (Wadia, 1943), предполагавшими, что в результате диссоциации известковых пород под воздействием гранитной магмы или магматических газов возникал элементарный углерод. При этом высказывалось положение, что если окись кальция в метаизвестняках входила в состав известково-силикатных минералов, то при этом также выделялась двуокись углерода, которая при высоких давлениях и температурах диссоциировала с образованием газообразного, жидкого или твердого углерода».

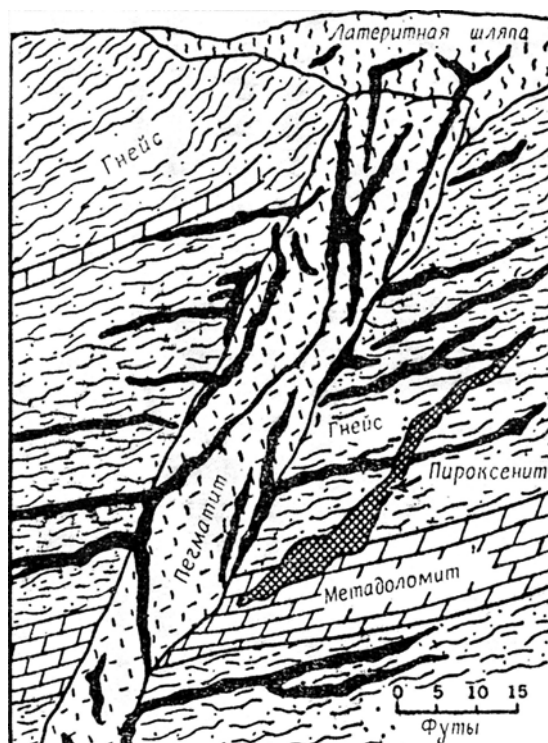


Рис. 50. Схематический разрез, иллюстрирующий обычные условия локализации и форму жил графита в пегматитах [243]

На остается лишь добавить, что признание научным сообществом абиогенного происхождения всех имеющихся разновидностей природного графита путем пиролиза ювенильного водородно-метанового флюида – это лишь вопрос времени. Хотя уже сейчас концепция участия глубинного углеводородного флюида в происхождении твердых горючих ископаемых получает

достаточно широкое признание. Это, в частности, относится к сажевой модели образования шунгитов Карелии развиваемой в работах [244, 245]. В работе [245] происхождение шунгита объясняется следующим образом (Мы воспроизводим авторские ссылки под нашими порядковыми номерами – *Авт.*):

«Анализ наноструктуры шунгитового вещества показывает, что углеродные глобулы, из которых оно построено, полностью идентичны сажевым частицам. Согласно сажевой модели, шунгиты – это проявление концентрированных локализованных разгрузок углеводородных флюидов преимущественно в виде метана. По этому поводу известно [246], что масштабы таких процессов многократно превосходят даже прогнозные ресурсы УВ в скоплениях нефти и газа, так что углеводородная ветвь глубинной дегазации Земли по своим масштабам равнозначна углекислой ветви.

Сажевые массивы возникли в результате термического разложения метана при недостатке кислорода. Характерной особенностью неполного сгорания метана является смолообразование. Поэтому протозунгитовое вещество представляло собой вязкую подвижную массу в виде сажевых глобул, поверхность которых была покрыта смолистыми углеводородными связующими веществами. Природный твердый углерод шунгитов образовался путем фоссилизации углеводородной связки, так что шунгитовое вещество является окаменевшими массивами композиции сажевых частиц со смолообразными УВ. Выбросы метана сопровождалась потоками других веществ (например, в составе гидротерм), образовавших впоследствии минеральную составляющую шунгитовых пород».

Далее автор работы [245] совершенно справедливо указывает на схожесть частиц, характерных для процессов сажеобразования, с окаменелыми представителями гипотетических древних растительных образований:

«В составе шунгитового вещества наряду с глобулами и фуллеренами наблюдаются также и другие структурные единицы микро- и нанометровых размеров [247], характерные для процессов сажеобразования при неполном сгорании УВ [248]. Это наночастицы с размерами $\sim 10 \text{ \AA}$, нанотрубки, углеродные волокна и т. д. Последние обычно трактуют как древние окаменелые волокнистые водоросли. В частности, длинные бамбукообразные углеродные волокна (Мы воспроизводим рисунок под номером 51 – *Авт.*), наблюдаемые в шунгитах, синтезируются при термическом разложении УВ с добавлением катализаторов в виде водных растворов солей Mg, Ca, Mn, Cu, Fe, Co, Ni и др. [247]. Причем эти волокна полностью идентичны шунгитовым по внешнему виду, размерам, структуре. Давно известно, что образование разнообразных углеродных волокон характерно для каталитического сажеобразования [249]».

(Забегая вперед, отметим, что изображенные на рис. 29 в главе 3 настоящей работы спекшиеся частицы карбида вольфрама, покрытые пиролитическим графитом, очень убедительно напоминают споро-пыльцевые образования ископаемых углей. Если осадить пирографит из газовой фазы не на час

тицах карбида вольфрама, а на частицах графита в кипящем слое, то сходство последних с ископаемыми спорами будет абсолютным).

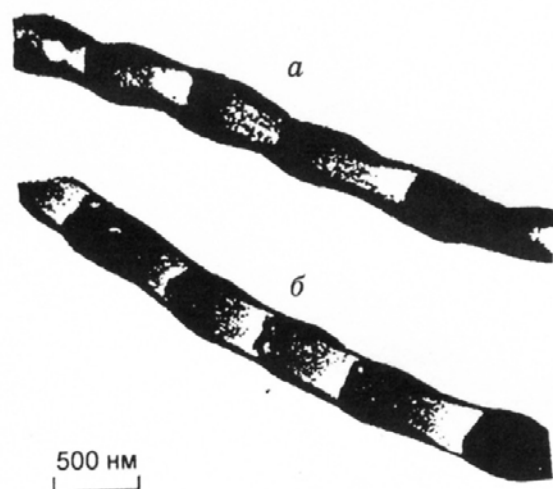


Рис. 51 Электронно-микроскопические изображения углеродных волокон в геометрии на просвет [245]. а – наблюдающиеся в шунгитовом веществе, б – синтезируемые при каталитическом разложении легких углеводов.

VII. В начале двадцать первого века уже становится ясно, что концепция водородной дегазации Земли позволяет говорить не только о возможности естественного газофазного образования алмаза, графита и шунгита, но и об участии ювенильного водородно-метанового флюида в генезисе ископаемых углей. В настоящее время все активнее пересматриваются основные положения казавшейся незыблемой еще несколько десятков лет назад концепции происхождения каменного угля путем оторфенения и последующей углефикации растительных остатков.

В качестве примера такой ревизии приведем выдержку из самой современной монографии, рассматривающей вопросы флюидизации ископаемых углей восточного Донбасса [250, с. 194–196]:

«Разработка модели формирования флюидоактивных зон в угольных пластах непосредственно связана с вопросами генезиса "свободного" углерода разных структурных модификаций в горных породах, с многообразием его молекулярных и надмолекулярных структур в углях, флюидными режимами кристаллизации и др. Однако вопросы эти во многом остаются еще дискуссионными. Гипотетичны и исходные теоретические представления в геологии каустобиолитов о генезисе ископаемых углей. Они строятся на той исходной предпосылке, что свободный атомарный ("остаточный") углерод в литосфере (антраксолит, шунгит, каменный уголь, антрацит, графит) представляет собой продукт последовательного распада захороненной в осадках растительной (и животной) ткани при процессах катагенеза и метаморфизма. Различные варианты классификации углей и их микрокомпонентов обычно строятся исходя из этой же предпосылки. При этом не учитывается, что в последние десятилетия экспериментально выявлены, физико-химически хоро

шо изучены и широко освоены заводскими технологиями принципиально иные способы получения углисто-графитовых и других углеродистых веществ разных структурных модификаций – их синтез путем поликонденсации (полимеризации, уплотнения) из различных углеводородных газов при температурах от 150–200 до 1000 °С. В наших модельных экспериментах также выявлены и изучены различные процессы преобразования каустобиолитов при воздействии на них углеводородных газов при повышенных РТ-параметрах.

При создании классических гипотез генезиса ископаемых углей не были учтены современные представления о закономерностях глубинной дегазации Земли, решающей роли водород-углеводородных ювенильных газов и процессов их окисления при метаморфизме пород и петрорудогенезе на разных глубинах. Поэтому из рассмотрения геологов-угольщиков практически полностью выпала вся ключевая для углепетрогенезиса проблема регионального воздействия потоков восстановленных и в разной мере окисленных эндогенных флюидов на углевмещающие толщи и пласты углей. Добавим к этому, что преобразование пород и углей традиционно пока изучалось с позиций относительной замкнутости системы "уголь – газ" как при катагенезе, так и при метаморфизме, что также противоречит современным петролого-геохимическим данным.

Основы петрологии углей, заложенные работами Ю.А. Жемчужникова, Э. Штаха и других авторов, в последующие десятилетия в основном сохранились. Сущность современных представлений об углеобразовании (по И.И. Амосову, В.И. Горшкову, И.Б. Волковой, А.И. Егорову и другим видным исследователям) такова.

Преобразование торфа в угли осуществляется в два этапа. В позднем седиментогенезе и раннем диагенезе (на первых стадиях бурого угля) протекают биогенные и химические окислительно-восстановительные реакции. На втором, более длительном этапе при погружении осадочных пород отжимается влага и преобразование органических веществ в основном происходит под действием тепла недр. Необходимые глубины погружения для углей марки Г оцениваются примерно в 3 км, для антрацитов – в 9 км. При температурах до 100–150 °С формируются бурые угли, а в интервале температур 150–300 °С – от длиннопламенных до тощих. Более высокие степени углефикации до суперантрацитов включительно отвечают температурам 300–400 °С и выше. Уменьшение содержания гуминовых кислот от бурых углей к каменным не коррелируется со стадиями углефикации. Поэтому в качестве объективного показателя таких стадий в углепетрографии стали массово использовать отражательную способность витринита и коррелировать этот показатель с палеотемпературами. Таким путем было выделено множество стадий углефикации.

Но природа самого витринита неопределенна и, по-видимому, гетерогенна. Его понимание только как продукта разложения растительного вещества

– гуминовых кислот, образовавшихся без доступа кислорода воздуха и без примесей сапропеля, явно недостаточно. Во-первых, нет надежных признаков для выделения и разделения в углях гуминовых, сапропелевых и других компонентов; во-вторых, искусственно полученные из газов углесто-графитовые вещества имеют микроструктуру и отражательную способность того же витринита. Поэтому классификация углей по отражательной способности витринита характеризует лишь степень структурной упорядоченности углерода в углях, но не дает сколько-нибудь надежной информации о тех или иных генетических особенностях угля, в частности, влияющих на газоносность и выбросоопасность пласта».

В соответствии с излагаемой в настоящей главе точкой зрения об абиогенном газофазном синтезе естественных углеродистых веществ, мы выделим из приведенной цитаты два ключевых момента. Во-первых, при построении любой концепции генезиса ископаемых углей необходимо всегда учитывать современные представления о закономерностях глубинной дегазации Земли и особой роли водородно-метанового ювенильного флюида в процессах рудогенеза, во-вторых, необходимо считаться с результатами искусственного синтеза углеродистых веществ, имеющих структуру, аналогичную разнообразным углефицированным растительным остаткам. Об этом, в частности, говорит автор работы [245], к вопросу о сходстве синтетических углеродистых веществ с "растительными остатками" мы еще вернемся.

Естественно, что в монографии, посвященной углеводородной флюидизации ископаемых углей, авторы не могли обойти вопросы искусственного получения углеродистых веществ и определения условий их естественного синтеза [250, с. 200–202]:

«Как показали проведенные нами термобарогеохимические исследования, газовые смеси, отлагающие углеродистые вещества при температурах 100–300 °С, в основном состоят из паров воды, углекислоты и метана при весьма малых количествах угарного газа и водорода. При таких температурах углеродистое вещество образуется в основном за счет реакций метана и углекислоты, при этом количество вступающего в реакцию метана составляет, по экспериментальным данным, не менее 50–70%. Преобладающая часть образующегося углеродистого вещества представлена тонкодисперсным антраксолитом, однако ему всегда сопутствуют в тех или иных количествах кериты и асфальтиты, т.е. формы, переходные к нефтебитумам.

Имеющиеся данные по исследованию флюидных включений в минералах ртутно-полиметаллических, флюоритовых и других месторождений Донбасса позволяют ориентировочно наметить те условия и флюидные режимы, при которых происходит смена синтеза собственно углеродистых веществ на углеводородные.

Так, на Славянском рудном поле установлено, что при температурах более 350 °С кристаллизуется еще тонкодисперсный графит (в ассоциации с кварцем, скаполитом, топазом, мусковитом). В интервале температур 170–3

50 °С в газовой смеси, помимо воды, установлены: CO₂ (46%), CH₄ (39%), N₂ (12%), O₂ (5%). В этих условиях кристаллизовались высшие кериты и антраколит (в ассоциации с кварцем, флюоритом, карбонатом рудными). При температуре ниже 150–170 °С возникали твердые, вязкие и нефтеподобные жидкие углеводороды одновременно с кристаллизацией кварца, кальцита, давсонита и основной массы киновари.

Таким образом, синтез углисто-графитовых веществ и собственно углеводородов разделяет температурный рубеж 170–200 °С, к которому приурочена смена водно-метано-углекислых парогазовых флюидов на щелочные водные углеводородсодержащие растворы, отлагавшие кальцит, давсонит, киноварь.

Сопоставляя данные о флюидных режимах кристаллизации углерода разных структурных модификаций с современными представлениями о закономерных связях дегазации угленосных толщ и геотектоники, мы приходим к выводу о генетической взаимосвязи важнейших природных углеродистых образований в угленосных бассейнах авлакогенного типа. Они составляют следующий ряд в порядке снижения температур образования:

1) графиты полнокристаллические разного генетического типа (метаморфогенные, скарновые, пегматитовые и др.);

2) углисто-графитовые вещества в разных геологических формациях (формации "черных сланцев", шунгиты, углистые сланцы, каменные угли, антрациты);

3) кериты и различные другие переходные формы от углисто-графитовых веществ к твердым углеводородам (асфальтиты, асфальты, мальты), а также связанные с ними формации битуминозных доманикитов, горючих сланцев и обогащенных битумоидами, водородом и тяжелыми углеводородами углей;

4) нефти и жидкие нефтебитумы.

Геотектонические особенности Донбасса и температурные режимы метаморфизма слагающих его пород (в интервале порядка 100–400 °С) позволяют предполагать, что на протяжении герцинской и более поздней истории его развития здесь массово проявились процессы, типичные для образования углеродистых тел, отнесенных к второй и третьей группам выделений свободного углерода».

На основании приведенных цитат можно говорить о том, что авторы работы [250] стоят на тех же теоретических позициях, что и авторы настоящей работы, признавая "генетическую взаимосвязь важнейших природных углеродистых образований в угленосных бассейнах авлакогенного типа" и связывая генезис этих образований с глобальными процессами дегазации Земли и ювенильными водород-углеводородными флюидами.

Определенные несовпадения во взглядах, все же имеющие место, обусловлены, по нашему мнению, как работой с разным геологическим материалом, так и различной оснащенностью результатами экспериментальных данных – авторам настоящей работы в разные годы приходилось заниматься не

только синтезом алмаза, графита, твердых и жидких углеводородов, но также газификацией углеродистых веществ и углеродвосстановительными технологическими процессами, описанными в настоящей монографии.

Возвращаясь к результатам искусственного синтеза твердых углеродистых материалов отметим, что при обсуждении вопроса о происхождении ископаемых углей всегда приходится обращаться к «наглядным свидетельствам» связи угольного вещества с растительным миром. Вот как это описывается, например, в работе [251]:

«Итак, уголь – это скопление огромной массы растений, превращенных волшебницей-природой в твердую горную породу. Растительные остатки в угле часто заметны даже невооруженным глазом, и среди них встречаются стволы деревьев, достигающих огромной величины (несколько метров в длину и более одного в ширину), корни, веточки, листья. Такие же остатки и отпечатки растений присутствуют и в породах, среди которых залегают угольные пласты».

Прежде, чем вернуться к обсуждению происхождения углефицированных «корней, веточек и листьев», обратимся к результатам наблюдений, проведенных исследователем, никогда не занимавшимся вопросами геологии угля. В 1973 году в журнале «Знание – сила» была опубликована статья великого биолога А.А. Любищева «Морозные узоры на стеклах» [252]. В этой статье он отмечал поразительное внешнее сходство ледяных узоров с разнообразными растительными структурами. Считая, что существуют общие законы, управляющие образованием форм в живой природе и неорганической материи, А.А. Любищев отмечал, что квалифицированный ботаник принял фотографию ледяного узора на стекле за фотографию чертополоха.

С точки зрения химии, морозные узоры на стекле – это результат газофазной кристаллизации паров воды на холодной подложке. Естественно, вода не единственное вещество, способное при кристаллизации из газовой фазы, раствора или расплава образовывать подобные узоры. При этом никто не пытается – даже при чрезвычайном сходстве – установить генетическую связь неорганических дендритных образований с растениями. Однако совсем другие рассуждения можно услышать, если растительные узоры или формы приобретают кристаллизующиеся из газовой фазы углеродистые вещества, как показано на рис. 51, заимствованном из работы [245].

При получении пиролитического графита путем пиролиза метана, разбавленного водородом, было установлено, что в стороне от газового потока в застойных зонах образуются дендритные формы, весьма похожие на так называемые «растительные остатки», наглядно свидетельствующие о растительном происхождении ископаемых углей. Поскольку появление таких узоров свидетельствовало лишь о нарушении технологии производства, исследованием условий роста этих структур специально никто не занимался. На рис. 52 изображены кондиционные изделия из пиролитического графита, а на рис. 53

приведена фотография, на которой отчетливо видно, как образец изделия трансформируется в углефицированные «корни, веточки и листья».



Рис. 52. Изделия из пиролитического графита

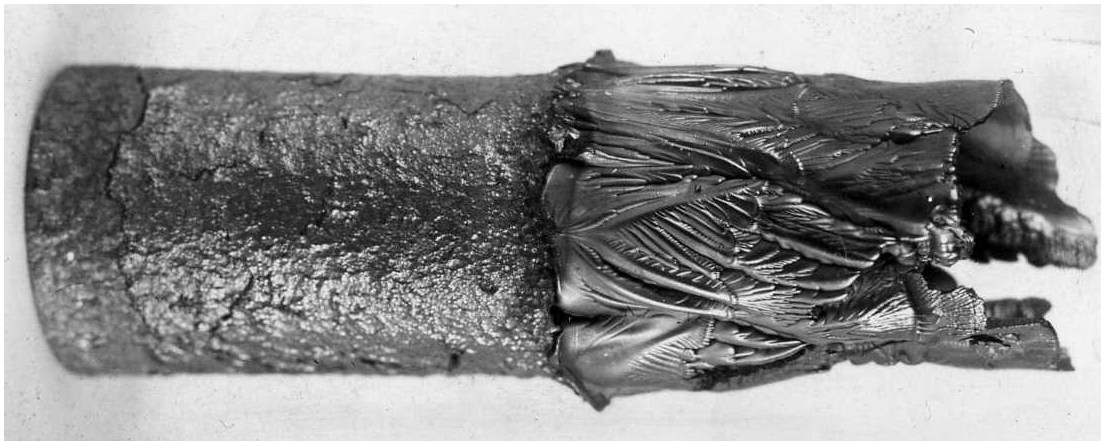


Рис. 53. Образец пиролитического графита с «растительными узорами»

На рис. 54 изображен образец пиролитического графита, который удивительным образом напоминает древнее растение, «превращенное волшебницей-природой в твердую горную породу». Нет никаких сомнений в том, что если бы этот образец был найден в угольной шахте, квалифицированные палеоботаники нашли бы для этого «растения» подходящее название.

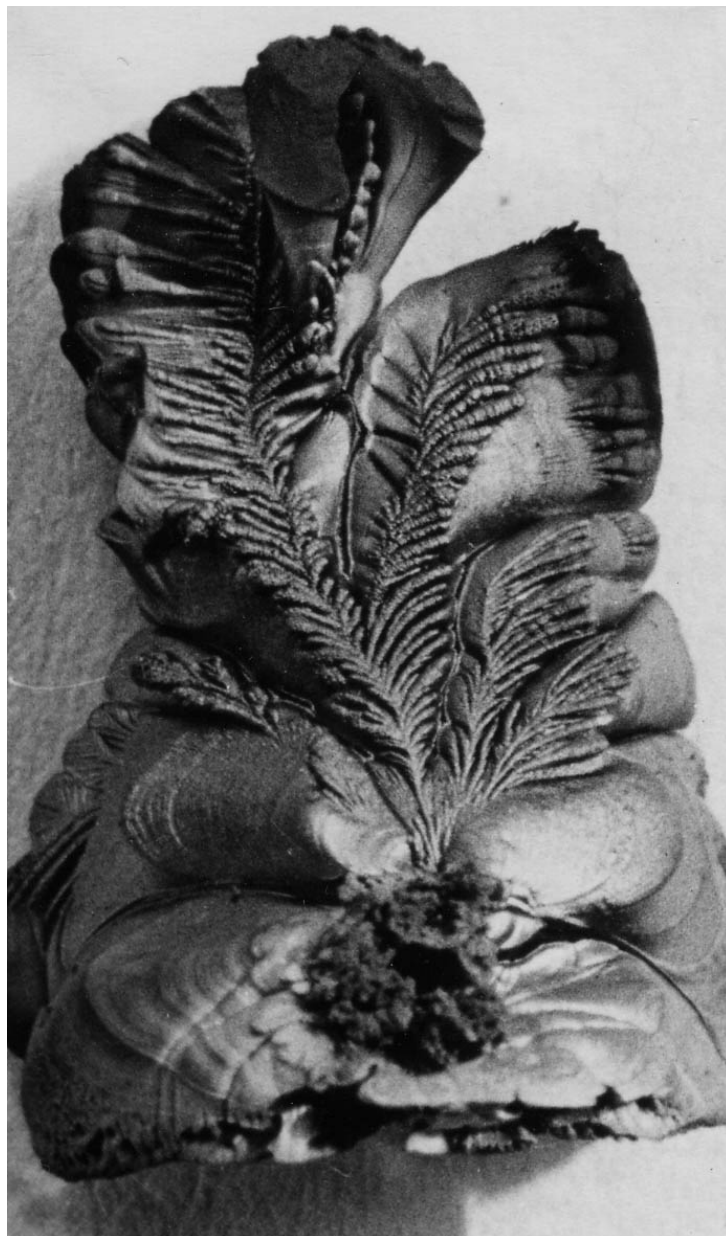


Рис. 54. «Растение», полученное при газофазном осаждении пиролитического графита

На рис. 55-58 приведены изображения других «углефицированных растительных остатков», полученных при газофазном синтезе углеродистого вещества. На рис. 55 изображен так называемый волокнистый пирографит, который можно принять за остатки водорослей, образец на рис. 56 напоминает срез ствола дерева с годовыми кольцами, а на рис. 57 и 58 изображены «листья и ветки» неизвестных растений.

Соглашаясь с авторами работы [250] в том, что при построении концепции генезиса ископаемых углей надо обязательно учитывать уже синтезированные углеродистые вещества разных структурных модификаций, мы также считаем, что надо больше внимания уделять вопросам целенаправленного синтеза таких структур, не дожидаясь случайных открытий и совпадений.



Рис 55 «Остатки водорослей»



Рис. 56 «Срез ствола дерева»



Рис 57 «Углефицированный лист»



Рис. 58 «Углефицированное растение»

VIII. Начиная рассуждения о генезисе углеродистых веществ на примере кимберлитовых трубок, мы постепенно показали возможность газофазного образования в естественных условиях алмаза, графита, шунгита и каменного угля из ювенильного водородно-метанового флюида. Хотя концепция абиогенного происхождения нефтяных углеводородов является, на наш взгляд, вполне самодостаточной и не нуждается в дополнительной аргументации, мы, тем не менее, рассмотрим возможность газофазного синтеза естественных углеводородов для чего опять обратимся к кимберлитовым трубкам.

Для кимберлитовых трубок отмечено [214, с. 215], что «наиболее интенсивные нефтегазопроявления наблюдаются в трубках с высоким содержанием алмазов...». Поскольку авторы работы [214] связывают само образование алмазов в кимберлитах с углеводородами вмещающих пород, то они считают, что и любые битумопроявления в кимберлитах – результат миграции нефтяных углеводородов из вмещающих карбонатов. При этом приводятся дополнительные свидетельства в виде одинакового химического и изотопного состава битумов из кимберлитов и карбонатов.

На рис. 59 приведена фотография образца кимберлита, представляющего собой часть керна, с битумопроявлением по секущей трещине (часть более крупного образца расколото на две части по этой трещине).



Рис. 59 Образец кимберлита с битумопроявлением по трещине

Без исследования химического и изотопного состава битуминозного вещества трудно определить его происхождение в трещине – из вмещающих пород или из глубинных горизонтов самой трубки.

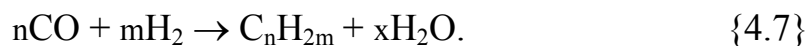
Однако на рис. 60 приведена фотография другого образца кимберлита, где битуминозное вещество находится непосредственно в кальцитовой жеоде. Не прибегая ни к какому анализу можно сразу определить, что битуминозное вещество не могло мигрировать из карбонатов целенаправленно в жеоду, а образовалось «in situ» в парагенезисе с кальцитом.



Рис. 60 Образец кимберлита с битумопроявлением в кальцитовой жеоде

Возникает закономерный вопрос: является ли это битуминозное вещество «спутником постмагаматической гидротермальной деятельности» по определению автора работы [202], или же оно образовалось в результате газофазного синтеза из глубинного водородно-метанового флюида?

Когда говорят о газофазном неорганическом синтезе углеводородов, то обычно имеют ввиду так называемую реакцию Фишера – Тропша, протекающую по схеме:



Еще в середине двадцатых годов прошлого века Ф. Фишер и Г. Тропш (F. Fisher, H. Tropsch) показали, что из оксида углерода и водорода в присутствии катализаторов при температурах 200–400 °С и давлениях 0.1–1 МПа можно по реакции {4.7} получить смесь парафиновых углеводородов, которая легко применяется в качестве синтетического топлива [253].

Однако протекание реакции {4.7} в естественных условиях маловероятно, поскольку оксид углерода не пользуется в природе таким широким распространением, как диоксид углерода.

В шестидесятых годах прошлого века В.В. Дигонский и Н.С. Бескровный, изучая продукты пиролиза метана, разбавленного диоксидом углерода, установили, что при определенных условиях синтезируются жидкие и твердые углеводороды [158]. Поскольку искусственное получение битуминозных веществ в системе С-Н-О соответствует нашим представлениям о ведущей роли ювенильного водородно-метанового флюида в образовании природных углеродистых веществ, опишем результаты этих экспериментов более подробно.

На рис. 61 изображена схема печи-реактора для пиролиза газовых смесей на основе метана. Реактор представляет собой водоохлаждаемый цилиндрический корпус 1, по оси которого расположен графитовый нагревательный элемент 2, укрепленный на водоохлаждаемых контактах 3. Корпус имеет съемные крышки 4, через которые осуществляется ввод исходной газовой смеси и вывод продуктов пиролиза. Печь включается в сеть постоянного или переменного тока с помощью токоподводов, обозначенных знаками "+" и "-". Реакционная зона реактора имеет диаметр 80 мм и длину 280 мм. Особенностью конструкции реактора является то, что в нем одновременно реализуется широкий диапазон температур – от нагревательного элемента до водоохлаждаемого корпуса.

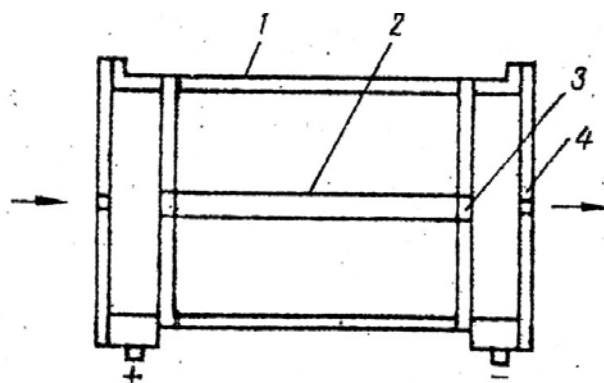


Рис.61 Схема реактора для пиролиза газовой смеси на основе метана [158].

Жидкие и твердые углеводороды образуются в реакционной зоне при температуре нагревательного элемента 900–1350 °С и температуре водоохлаждаемого корпуса 100 °С, то есть в интервале 100–1350 °С.

Углеводороды извлекаются из реактора при помощи пробоотборника, встроенного в нижней части корпуса печи, или путем конденсации выходящих из реактора паров в специальном холодильнике.

Исходная газовая смесь, подаваемая в реактор, состоит (мас.%): CH_4 – 75–97; CO_2 – 25–3. Процесс ведется при $P \leq 0.07$ МПа в проточной системе. Продукты реакции состоят из графита, твердых и жидких углеводородов (предельных, непредельных, ароматических), а также водорода.

В зависимости от перепада температур синтеза удельный вес углеводородов варьирует от 0.82 до 1.15 г/см³. Элементный состав жидкости с удельным

весом 0.82 г/см^3 следующий (%): С – 87.2; H_2 – 10.7; O_2 – 2.1. Было проведено изучение элементного состава некоторых синтезированных смесей углеводородов, колебания их в элементном составе следующие (%): С – 87.2–93.8; H_2 – 6.0–10.7, O_2 – 0.2–2.1.

Во ВНИГРИ изучалось темно-коричневое вещество с удельным весом 1.15 г/см^3 . Сначала вещество подвергалось температурной разгонке, а затем изучались спектры люминесценции полученных фракций. В результате оказалось, что основная масса вещества – 76.2 мас.% – принадлежит к фракции с температурой кипения свыше $300 \text{ }^\circ\text{C}$. В этой фракции были обнаружены, в частности, бензпирен, коронен и перилен.

Инфракрасный спектр синтетического твердого битума был получен в средней инфракрасной области спектра ($3200\text{--}700 \text{ см}^{-1}$) на приборе UR-10 с призмами NaCl и LiF. Применялась обычная методика изучения инфракрасных спектров веществ в твердой фазе – методика прессованных образцов с KBr. Концентрация вещества составляла 0.2%.

Сравнение полученного инфракрасного спектра синтетического твердого битума со спектрами обычных природных битумов показало, что этот спектр по своей природе ближе всего к битумам класса низших антраксолитов. На рис. 62 приводится заимствованное из работы [158] изображение инфракрасных спектров синтетического битума и низшего антраксолита.

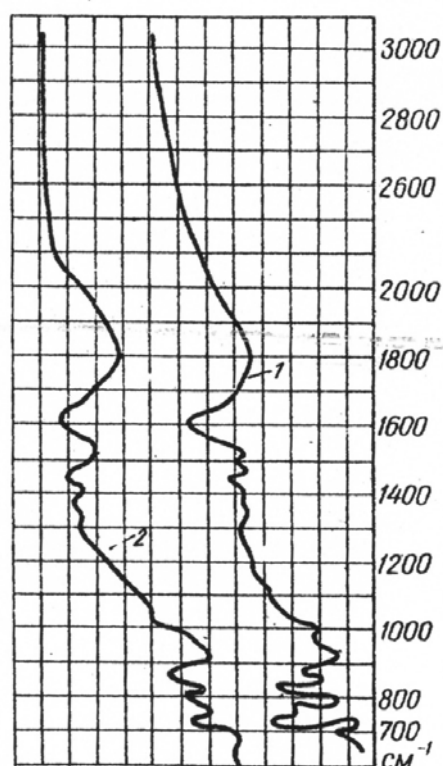


Рис.62. ИК-граммы твердых битумов:
1 – синтетический битум; 2 – низший антраксолит.

Таким образом, если пиролиз метана, разбавленного диоксидом углерода, в искусственных условиях приводит к синтезу жидких и твердых углеводородов, то в природе – к образованию всего генетического ряда битуминозных веществ. Это уже означает, что все природные углеродистые вещества действительно являются генетически родственными объектами, образовавшимися из газофазной системы С-Н-О (метан, водород, диоксид углерода).

IX. Что же касается генетической связи битуминозного вещества и кальцита в кимберлитах, то, учитывая газофазное происхождение углеводородов, следует рассмотреть возможность газофазного генезиса самого кальцита (исландского шпата). Поскольку нами уже показан газофазный транспорт веществ (металлов, их оксидов, карбидов и т.п.) такими "носильщиками", как водород и водяной газ, рассмотрим "транспортные" возможности такого газа, как хлористый водород.

Рост кристаллов в хлоридных системах обычно считается гидротермальным процессом, хотя в природных условиях очень трудно определить четкую границу между пневматолитовой и гидротермальной стадиями. Вот как оценивает современные знания о природных гидротермальных процессах автор работы [93, с. 140–147]:

«В пегматитовую фазу, которая предшествует пневматолитовой, остаточные массы, появившиеся при магматической дифференциации, еще очень напоминают расплавы, тогда как пневматолит характеризуется крайне активными в химическом отношении сверхкритическими парами. В гидротермальную фазу господствуют более умеренные давление и температура. Между пневматолитовой и гидротермальной фазами существует постепенный переход без резкой границы. Не подлежит сомнению, что решающим фактором минералообразования являются особые свойства воды и водных растворов вблизи критической точки. В настоящее время мало что известно о составе первичных растворов, так как их составные части улетучиваются в атмосферу. Об этом можно судить лишь по небольшим включениям жидкости в минералах. Чтобы составить точное представление о гидротермальном синтезе, необходимо, исходя из поведения чистой воды, шаг за шагом проверить действие растворов при гидротермальных условиях».

А вот как характеризуют достижения в области гидротермального синтеза искусственных кристаллов авторы работы [170]:

«В условиях гидротермального синтеза средами для выращивания кристаллов являются водные растворы солей, щелочей и кислот, диапазон концентрации которых очень велик. В отдельных случаях концентрация растворителей (щелочи) достигает до 90%. Гидротермальный метод в определенных условиях может быть также использован для моделирования природных процессов минералообразования, поэтому работы, проводимые в этом направлении, способствуют развитию знаний в области геохимии и генетической минералогии.

Но помимо положительных сторон этого метода, имеется ряд трудных и нерешенных вопросов.

1. Синтез или выращивание, как правило, производится из сложных многокомпонентных систем. Обычно данных о фазовом равновесии, растворимости, а также других характеристик, необходимых для обоснованной постановки экспериментальных исследований и разработки методики выращивания монокристаллов, не имеется.

... 4. Процесс кристаллизации при гидротермальном синтезе идет "вслепую", т.е. пересыщение раствора, скорость роста, качество растущих кристаллов определяются предположительно, расчетным путем с использованием данных предшествующих опытов. Это требует в каждом отдельном случае устанавливать соответствующие зависимости, обеспечивающие получение положительных результатов».

Теперь, вооружившись «передовыми научными знаниями» из цитированных работ [93, 170], рассмотрим некоторые аспекты гидротермального синтеза кальцита в хлоридных системах, который описывается, например, в работах [254–257]. Если рассмотреть эти работы в обратном порядке по годам публикации: 1999, 1975, 1964, 1906, то получится весьма интересная картина развития представлений о синтезе кальцита.

В работе [257], опубликованной в 1999 году, о методике гидротермального выращивания кристаллов кальцита сказано следующее:

«Поскольку для выращивания кальцита применяются высокоагрессивные растворители (водные растворы NH_4Cl и NH_4Br), необходима защита внутренней поверхности автоклавов от коррозии.

... В растворах галогенида аммония кальцит имеет положительный коэффициент растворимости, поэтому для его выращивания применен метод температурного перепада. Шихта в виде обломков природного исландского шпата или синтетического кальцита, остающихся после разделки кристаллов, помещалась в нижней части рабочего объема вкладыша (зоне растворения), а затравочные пластины располагались в верхней (зоне кристаллизации). Зоны растворения и кристаллизации разделялись диафрагмой, что позволяло обеспечивать в них однородность тепловых полей, при этом температура в нижней части автоклава была на 2–10 °С выше, в результате чего поддерживалась тепловая конвекция во вкладыше.

... Исследования по кристаллизации кальцита проводились в интервале температур 240–340 °С, давлений – 20–100 МПа, длительности опытов – от 20 до 250 суток».

Из приведенной выдержки можно сделать следующие выводы:

- 1) для кристаллизации кальцита применяется водный раствор хлоридов;
- 2) кристаллизация осуществляется при температурах, близких к критической (375 °С), где, согласно автору работы [93], проявляются «особые свойства воды и водных растворов»;

3) давление 20–100 МПа не служит параметром кристаллизации кальцита, а является следствием повышения температуры газа в герметичном объеме, как показано нами в главе 3;

4) О механизме растворения, переноса и кристаллизации кальцита вообще ничего не сказано, остается лишь согласиться с авторами работы [170], считающими, что «процесс кристаллизации при гидротермальном синтезе идет «вслепую».

В более ранней работе [256], изданной в 1975 году, имеются некоторые сведения об условиях роста природного кальцита:

«Все месторождения природных крупных монокристаллов кальцита имеют только гидротермальное происхождение.

... Кристаллы исландского шпата как в эффузивных, так и в осадочных породах всегда находятся в полостях, которые служили им природными кристаллизаторами.

В месторождениях Сибирской платформы крупные кристаллы исландского шпата обязаны своим происхождением постмагматическим растворам и встречаются либо в жилах, либо в полостях между шаровыми телами лав, либо в миндалинах базальтов и всегда среди мелкозернистого кальцита.

... Второй тип гидротерм, с которыми связано образование кристаллов исландского шпата в природе, – хлоридные гидротермы. Из анализов жидких включений следует, что растворы эти иногда настолько концентрированы, что приближаются к категории рассолов».

... В работе Андрусенко (Мы воспроизводим ее под номером [258] – *Авт.*) были проанализированы жидкие и газовые включения в кристаллах кальцита скаленоэдрической формы из шаровых лав бассейна р. Подкаменной Тунгуски, показано, что раствор включений представляет концентрированные хлориды Na и Ca (до 230 г/л), а газовая фаза состоит из углекислого газа, кислорода и азота».

Но и в работе [256], где исследовался широкий спектр хлоридных систем, также практически ничего не сказано о механизме растворения и перекристаллизации кальцита:

«Вообще говоря, средами, в которых происходит образование кристаллов карбоната кальция, могут быть все растворы хлоридов щелочных металлов, аммония, а также хлориды Ca и Sr из группы щелочноземельных. Исключения составляют хлориды магния и бария, так как в интервале температур 180–400 °С и давлений 800–1500 кг/см² растворимость карбонатов Mg и Ba ниже растворимости кальцита (как это нами было установлено экспериментально). В стандартных условиях, наоборот, магнезит отличается более высокой растворимостью, чем кальцит. Для выращивания монокристаллов наиболее целесообразно использовать сильные растворители, а именно растворы хлорида аммония, которые имеют то преимущество, что с ними можно работать при сравнительно низких температурах, порядка 200 °С».

Однако в более ранней работе [255], опубликованной в 1964 году, которая посвящена «растворимости и перекристаллизации кальцита в растворах хлористого аммония», уже содержатся интересные сведения о механизме роста кристаллов кальцита:

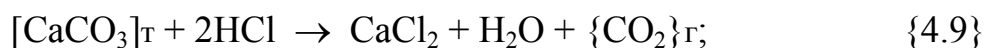
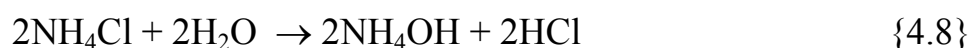
«Как известно, месторождения крупных кристаллов кальцита образовались в последнюю стадию гидротермального процесса. Кристаллы кальцита росли из малоцентрированных существенно хлоридных низкотемпературных (от 40 до 200 °С) растворов в приповерхностных условиях при давлениях до 30 атм.

... Экспериментальные данные показывают, что наиболее значительное переотложение карбоната кальция в растворах LiCl, NaCl, KCl, и CaCl₂ происходит при температуре 300-350 °С и выше.

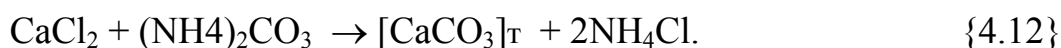
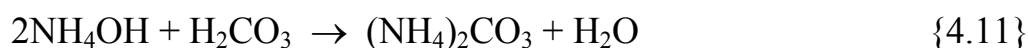
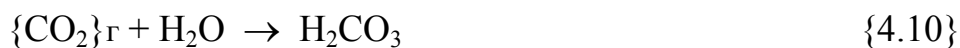
... В присутствии газовой фазы в системе рост кристалла на затравке происходил только в области раздела газа и жидкости, где последняя обогащена растворенной углекислотой.

... Процесс перекристаллизации кальцита в системе CaCO₃-NH₄Cl-H₂O можно схематически описать следующими реакциями:

а) в камере растворения



б) в камере кристаллизации



Прерывистость роста кристаллов кальцита в разбираемой системе вызвана тем, что не вся выделяющаяся в высокотемпературной зоне автоклава углекислота растворяется в камере кристаллизации».

Какие же выводы можно сделать, сопоставляя данные работ [255], [256] и [257]?

1. Реакция {4.12} описывает химический процесс, но не условия кристаллизации, поскольку кристалл кальцита не может наращиваться по одной молекуле.

2. Параметры роста кристаллов кальцита в естественных условиях (температура от 40 до 200 °С при давлении до 3 МПа) и в лабораторном синтезе (температура 300–350 °С и выше при давлении 20–100 МПа) очень сильно отличаются.

3. Несмотря на весьма четкое определение параметров роста кристаллов кальцита в естественных условиях «из малоцентрированных существенно

хлоридных низкотемпературных растворов», еще не удалось воспроизвести эти параметры в лаборатории и вырастить кальцит из раствора при 40 °С.

Вообще говоря, подобные геологические «нестыковки», на которые привычно закрывают глаза, которые предпочитают не замечать практически все геологи, встречаются в литературе очень часто. В настоящей главе мы уже приводили подобные примеры, теперь повторим их, чтобы подчеркнуть конкретную ситуацию.

а) нефтяные фракции вращают плоскость поляризации оптического луча вправо, а биогенное вещество – влево, следовательно, оптическая активность не может быть свидетельством их генетической связи;

б) искусственная графитация угольных изделий осуществляется в интервале температур 2200–3000 °С, поэтому происхождение природных графитов нельзя связывать с метаморфизмом углей;

в) для искусственного синтеза алмаза из газообразных соединений углерода не нужны вообще никакие давления, следовательно природное образование алмаза из таких же соединений тоже происходит без участия давления;

г) природный кальцит (исландский шпат) не может кристаллизоваться из «хлоридных низкотемпературных растворов» при температуре 40 °С, потому, что этот процесс невозможно воспроизвести в искусственных условиях.

Определение параметров кристаллизации природного кальцита осуществляется путем исследования газовой-жидких включений в кристаллах, при этом температура кристаллизации определяется по температуре гомогенизации газовой-жидких включений [259]. Суммируя изложенное выше, можно утверждать, что жидкая фаза включений в кальците представляет собой концентрированный водный раствор хлорида кальция (до 230 г/л), газовая фаза состоит преимущественно из углекислого газа, а температура гомогенизации составляет около 40 °С.

Действительно, подобные параметры не втискиваются в «прокрустово ложе» кристаллизации из раствора, но все становится просто и очевидно, если допустить, что рост кристаллов кальцита в хлоридных системах осуществляется не из раствора, а из газовой фазы, при этом газообразным агентом, транспортирующим карбонат кальция, является хлористый водород.

В самом деле, газовой-жидкая система $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ представляет собой не только включение в кальците, но и результат химической реакции {4.9} между кальцитом и хлористым водородом. При температурах 300–350 °С и наличии температурного градиента хлористый водород транспортирует карбонат кальция, но не по одной молекуле, а в виде целых «комплексов и кристалликов», как это объясняется в работе [260] для газовой фазы кристаллизации сульфида кадмия. Поэтому в виде включений в пустоты и каверны кристалла кальцита попадает один лишь хлористый водород, а затем при понижении температуры протекает химическая реакция {4.9}, которая и приводит к появлению в каверне хлорида кальция, воды и диоксида углерода.

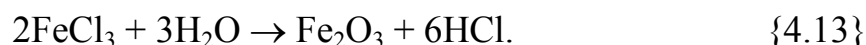
Для того, чтобы приведенные рассуждения получили право на существование, необходимо, во-первых, объяснить, как в хлоридных системах образуется хлористый водород и, во-вторых, показать возможность перекристаллизации кальцита в атмосфере хлористого водорода. Для этого необходимо обратиться к классической монографии П.Н. Чирвинского [254], впервые изданной еще в 1906 году и содержащей сведения о синтезе минералов, осуществленном великими химиками девятнадцатого века.

Вот как описывается в этой монографии поведение водяного пара при высоких температурах [254, с. 33]: «Перегретый под сильным давлением водяной пар, как можно видеть уже из рассмотренных примеров, представляет сильный агент, с которым надо всегда считаться при разьяснении процессов, которые происходят в магме, в вулканах и т.п.».

П.Н. Чирвинский полагает, что при высоких температурах пары воды легко разлагают практически любые хлориды металлов на хлористый водород и оксид металла. Это, по существу, свидетельствует о том, что при высоких температурах вода, как химическое соединение, является самой сильной кислотой, разлагающей любые соли. Приведем некоторые характерные примеры из его монографии:

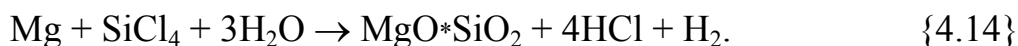
1. «Вот наблюдение, сделанное Гей-Люссаком. "В 1805 г., – говорит он, – на стенах одного грота, который образовался в лаве Везувия, оставшейся от извержения прошлого года, я видел с Гумбольдтом и Бухом несметное количество пластинчатых кристаллов железного блеска". Вот объяснение способа образования этих кристаллов, которое получило экспериментальную санкцию от того же Гей-Люссака (1823): "Так как кристаллическая окись железа отличается стойкостью при температурах много высших, чем температуры лав, то невероятно, чтобы здесь была (просто) возгонка: гораздо вероятнее предположить, что железо первоначально было в виде летучего соединения с хлором, которое затем было разложено парами воды"» [254, с. 33].

«В 1823 г. Гей-Люссак произвел удачный опыт над получением железного блеска вулканов. Способ его был основан на взаимодействии паров хлорного железа и воды при повышенной температуре:



Эта реакция может считаться прототипом целого ряда других, на которых позднейшие исследователи основывали получение кристаллических окислов. Опыт важен и потому, что им было объяснено образование железного блеска в лавах Везувия» [254, с. 90].

2. «Магнезиальный авгит Менье (1880) получил накаливанием металлического магния в атмосфере паров воды и четыреххлористого кремния:



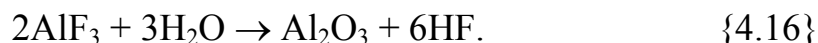
Менье называет полученные им кристаллы энстатитами» [254, с. 34].

3. «Отфейль получил (1864) в накаленной трубке по схеме:



три разновидности титановой кислоты, соответствующей анатазу, брукиту и рутилу. Решающим моментом образования той или другой из них была температура: при темно-красном калении (приблизительно 550°) кристаллизовался анатаз, при температурах высших – брукит ($770\text{--}930^\circ$, т.е. между температурами кипения кадмия и цинка) и рутил (выше 1000°)» [254, с. 49].

4. В 1877 году Фреми и Вернейль осуществили синтез рубина: «... тигель подвергался в заводской печи в течение нескольких дней температуре белого каления (1500°). Взаимодействие между фтористым соединением алюминия – оно образуется в условиях опыта – и влагой, которая проникала через стенки тигля (стенки эти должны быть пористыми), и было той главной реакцией, на которой держалось все производство:

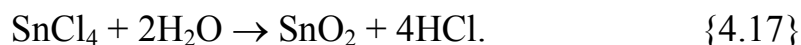


Полученные камни уже при взбалтывании с водой содержимого тигля легко выпадали из него» [254, с. 86].

5. «Заслуживает полного внимания следующее место из статьи Митчерлиха "Об искусственных кристаллах окиси железа" (1829):

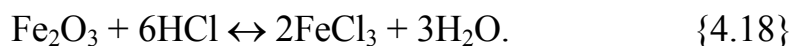
"В трубке накаливалась смесь из поваренной соли, окиси железа и кремнекислоты; над этой смесью пропускалась струя водяного пара. В этом условии шло обильное образование хлористоводородной кислоты, хлорного железа были лишь следы. В расплавленной массе находились кристаллы железного блеска.... Если пропускать хлористый водород над накаливаемой окисью железа, то образуется хлорное железо, которое возгоняется, и вода; если хлорное железо привести в соприкосновение с большим количеством воды, то образуется сначала хлористый водород, потом возгоняется хлорное железо и окись железа превращается в прекрасные кристаллы"» [254, с. 93,94].

6. «Кристаллы оловянной кислоты (касситерита). Способ получения состоял во взаимодействии паров четыреххлористого олова и воды в накаленной докрасна фарфоровой трубке:



Оловянная кислота отлагалась при таких условиях у входа в фарфоровую трубку» [254, с. 137].

7. «Железный блеск. Если пропускать струю хлористого водорода над нагретой в трубке аморфной окисью железа, то последняя переходит в кристаллическую. Такой эффект объясняется протеканием реакции в двух противоположных направлениях:



Такое объяснение чисто теоретически предложил сам Сен-Клер Девиль» [254, с. 147].

8. «Бунзенит. Кристаллы закиси никеля получены при красном калении действием паров воды на хлористый никель. Форма – октаэдры и кубы, цвет – фишашково-зеленый, прозрачны.

Периклаз. Подобным же образом – взаимодействием паров хлористого магния и воды – получены бесцветные октаэдры и кубооктаэдры магнезии.

В природе этот способ образования очень возможен.

Цинкит. При красном калении:



Прозрачные гексагональные призмы.

Подобным же образом получена и окись хрома в ромбоэдрических кристаллах» [254, с. 176,177].

9. «Кальцит. В течение 10 час. в закрытом стволе нагревались до 500°: СаСО₃ (осажденный) – 3 г; СаСl₂ (плавленый) – 10 г; Вода – 60-70 см³.

Получились ромбоэдры иногда в комбинациях с базисом» [254, с. 190].

Какие же выводы можно сделать на основании приведенных из работы П.Н. Чирвинского цитат?

1) Как это ни парадоксально звучит, научные представления о кристаллизации минералов в хлоридных системах при высоких температурах в двадцатом веке полностью трансформировались от пневматолита к гидротермальному процессу. Это тем более странно потому, что опыты ученых девятнадцатого века, описанные в 1906 году П.Н. Чирвинским, не оставляют никакого сомнения именно в газофазном синтезе минералов. Если в работе [254] синтез минералов объясняется реакцией высокотемпературного разложения хлоридов металлов парами воды с последующим транспортом хлористым водородом материала шихты и формированием кристалла из газовой фазы, то в работах [255–257] перекристаллизация рассматривается как растворение кальцита в водном растворе хлоридов с последующим осаждением этого минерала из жидкой фазы.

Создается впечатление, что современные авторы не сумели ни понять, ни достойно оценить труды своих великих предшественников, так как даже образование кристаллов магнетита при высоких температурах в системе СаСО₃–NH₄Cl–H₂O–Fe [255] и в системе СаСО₃–NaCl–H₂O–Fe [261] эти авторы объясняют ростом из хлоридного раствора:

«Магнетит в современных опытах по гидротермальному синтезу получается чрезвычайно просто как продукт взаимодействия стали с водными растворами. В те годы, когда стальные автоклавы не использовались в экспериментах, магнетит получался реже» [256, с. 111].

2) Из работы П.Н. Чирвинского следует также, что синтез кристаллов кальцита никак не связан с перекристаллизацией в растворе именно кальцита – в качестве шихты использовался осажденный карбонат кальция, то есть известняк или мел. Кроме того, нет необходимости и в хлоридных растворах – описанные опыты по синтезу ромбоэдров кальцита осуществлялись вообще без участия жидкой фазы при температуре 500 °С, то есть значительно выше критической температуры воды [254, с. 190].

3) Широкое распространение хлористого водорода в вулканических процессах, как и доказанная возможность синтеза с его использованием целого ряда минералов позволяют предположить его участие в минералообразовании при формировании кимберлитовых трубок, то есть, протекание газофазных реакций, приводящих к совместному образованию магнетита и кальцита.

На рис. 63 изображена жеода в кимберлите, выполненная кристаллами магнетита и кальцита. В образовании этих кристаллов вполне мог принимать участие хлористый водород.



Рис. 63 Образец кимберлита с кальцитом и магнетитом в жеоде.

4) Находки муассанита в кимберлитах можно объяснить его образованием с участием ювенильного метана и хлористого водорода на основании экспериментально доказанной реакции {2.8}: $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{SiC} + 4\text{HCl}$. В природных условиях синтез карбида кремния может осуществляться по схеме:



5) Здесь нам предстоит сделать небольшое отступление и еще раз вернуться к вопросу о том, что современные авторы не сумели оценить труды ученых девятнадцатого века. Сохраняя последовательность изложения материала, мы обратились к монографии П.Н. Чирвинского только при обсуждении синтеза кальцита, хотя изложенный в ней материал имеет непосредственное отношение и к газофазному синтезу алмаза.

В главе 1 мы на основании теоретического и экспериментального материала показали, что сверхвысокие давления не являются параметром алмазообразования, а синтез алмаза определяется мгновенным нагревом газообразных соединений углерода. Из материала главы 1 можно понять, что если бы газофазный синтез алмаза был впервые осуществлен не на затравочном кристалле, а с применением электрического разряда, то вся история искусственных алмазов сложилась бы совершенно иначе.

Но ведь газофазный синтез алмаза с применением электрического разряда был осуществлен еще в 1893 году! И если современники хорошо понимали значение этого эксперимента, то он почему-то оказался забытым в двадцатом веке. Вот что пишет П.Н. Чирвинский о работе Г. Руссо (G. Rousseau) «О циклическом сгущении углерода», изданной в 1893 году [254, с. 287]:

«В атмосфере ацетилена (C_2H_2) между двумя электродами пропускался довольно сильный ток (80V, 2A). В таких условиях было замечено образование графита и алмаза. (Пытались получить алмаз, улетучивая углерод в вольтовой дуге, Силлиман, Каньярд де Латур, Ганнал, Депре [см. Буржуа, 1884]. Они частью ошибались в своих заключениях о получении алмаза, частью не приводили убедительных доказательств, отчего до опытов Руссо не было уверенности в возможности кристаллизовать алмаз этим путем).

Алмаз имел вид небольших неровных шариков черно-бурого цвета. На поверхности таких шариков видны были блестящие места, иногда треугольных очертаний. Большинство шариков имело такие размеры, что их можно было видеть простым глазом. Смесь из бертолетовой соли, азотной и плавиковой кислоты на шарики не действовала. Твердостью они превосходили корунд, в кислороде сгорали с оставлением золы.

... Не безынтересно, я думаю, прибавить, что Хаусман (1894) объяснял образование алмаза разложением углекислоты под действием молнии (сильной электрической искры». (Мы приводим ссылки на работы Руссо и Хаусмана соответственно, как [262] и [263] – *Авт.*)

Нам остается лишь напомнить, во-первых, что способ получения алмаза Г.Руссо полностью соответствует способу, описанному в патенте [43] (воздействие электрического разряда на газообразные углеводороды), во-вторых, что авторов работы [76] привела к Нобелевской премии 1997 года за открытие фуллеренов только удачная мысль проанализировать продукты испарения графита в вольтовой дуге.

Для того, чтобы на практике показать возможность перекристаллизации кальцита в атмосфере хлористого водорода нами в 1981 году был проделан специальный опыт, кратко описанный в работе [264].

В эксперименте использовался снабженный тефлоновым вкладышем лабораторный автоклав конструкции ВНИИСИМСа. К центру пробки автоклава изнутри на медной проволоке подвешивался затравочный кристалл кальцита (месторождение Дулирмакан) весом 2.3 г. На дно вкладыша автоклава помещался измельченный кальцит (шихта) весом 10 г. Кроме того, на дно вкладыша помещался хлорид натрия (поваренная соль) в количестве 1 г и наливалась вода в количестве 15 мл.

Такая постановка эксперимента преследовала решение следующих задач:

1) Исключение возможности роста кальцита из раствора – расстояние от затравки, подвешенной на медной проволоке, до слоя воды на дне вкладыша составляло свыше 150 мм.

2) Проверка возможности высокотемпературного взаимодействия паров воды и хлорида натрия с образованием хлористого водорода по реакции:



3) Проверка возможности роста кальцита из газовой фазы за счет химической транспортной реакции с участием хлористого водорода.

После выполнения всех подготовительных операций, автоклав опрессовывался с помощью медного обтюлятора и помещался в специальную шахтную печь, где нагревался до температуры 300 °С, выдерживался при этой температуре в течение 6 ч и охлаждался естественным путем.

После вскрытия автоклава было обнаружено:

- медная проволока, которая никак не соприкасалась с жидкостью, оказалась покрыта наростами кристаллами кальцита (рис. 64);
- медная проволока оказалась покрыта медными же дендритами, образовавшимися в результате перекристаллизации меди (рис. 64);
- затравочный кристалл из блестящего превратился в матовый, его вес уменьшился до 1.9 г;
- кальцитовая шихта на дне автоклава не изменилась в весе – те же 10 г;
- на дне автоклава были обнаружены следы жидкости (анализ не проводился).

По результатам эксперимента были сделаны следующие выводы:

1. Перекристаллизация медной проволоки в автоклаве служит доказательством присутствия в реакционном объеме газообразного хлористого водорода, образовавшегося при температуре 300 °С по реакции {4.21}. По данным автора работы [117], перекристаллизация меди через газовую фазу осуществляется только двумя транспортирующими агентами: иодом (I₂) и хлористым водородом (HCl).

2. Образование кристаллов кальцита на медной проволоке служит доказательством газофазного транспорта кальцита хлористым водородом, при этом транспорт и меди, и кальцита осуществляется только в верхней части автоклава.

3. Давление не является параметром роста кристаллов кальцита, а обтюрирующая система автоклава служит лишь для его герметизации и удержания газовой фазы в замкнутом объеме при высоких температурах.

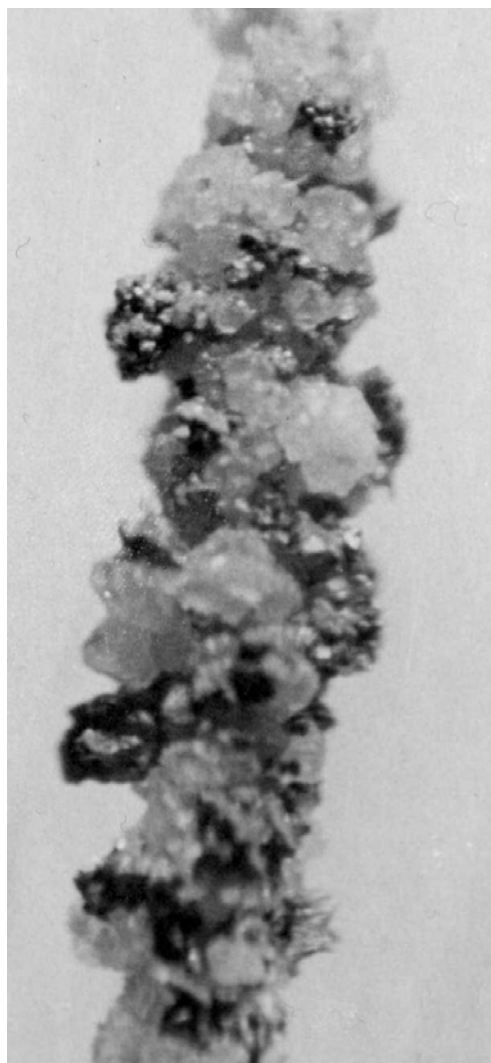


Рис. 64 Совместная кристаллизация кальцита и меди в атмосфере хлористого водорода

Х. Обоснование газофазного происхождения не только углеводородов, но и кальцита (исландского шпата) позволяет предположить наличие генетической связи между этими минеральными образованиями. В работе [261] описан эксперимент по синтезу магнетита и углеводородов при высокой температуре в системе $\text{CaCO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O--Fe}$. В соответствии с нашими представлениями, этот процесс протекает с участием хлористого водорода, следовательно, рост кальцита в аналогичных условиях также может сопровождаться образованием углеводородов.

Для окончательного решения вопроса о генетической связи битуминозного вещества и кальцита (исландского шпата) были проведены специальные исследования, описанные в работе [265].

Известно, что большая часть кристаллов исландского шпата месторождений Сибирской платформы обладает желтой окраской, понижающей светопропускание кристаллов, поэтому желтую окраску природных кристаллов пытаются устранить или ослабить, например, путем прогрева до 300–500 °С. Термообработка кристаллов приводит к двум различным видам изменения желтой окраски: одни кристаллы обесцвечиваются при термообработке, другие темнеют [266]. С ростом температуры прогрева желтая окраска темнеющих кристаллов становится бурой, и при температурах порядка 500 °С кристаллы становятся черными. Спектры поглощения почерневших кристаллов демонстрируют увеличение оптической плотности в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Исследовались кристаллы исландского шпата одного из месторождений Сибирской платформы бассейна р. Нижней Тунгуски [267]. Месторождение относится к низкотемпературным гидротермальным образованиям и приурочено к нижним горизонтам лавовой толщи Корвунчанской свиты нижнего триаса. Кристаллы исландского шпата вместе с монтмориллонитом, минералами группы цеолитов (гейландит, морденит, десмин, томсонит, ломонтит), водными силикатами (апофилит, анальцит), хлоритом, халцедоном и кварцем образуют мелкие (протяженностью до 3 м и мощностью до 1 м) жиллообразные тела, располагающиеся в базальтовых покровах: мандельштейнах, миндалекаменных базальтах или шаровых лавах.

Для исследования отбирали однородно окрашенные желтые кристаллы темнеющей при прогреве разновидности с равномерной по объему люминесценцией белого мутного цвета, не содержащие видимых включений. Термообработку проводили на воздухе при 500 °С, в результате чего кристаллы приобрели черный цвет. Затем почерневшие кристаллы растворяли в концентрированной соляной кислоте с последующим выделением нерастворимого черного остатка. Элементный состав этого остатка определяли методом газовой хроматографии. Было установлено, что в состав черного остатка входят углерод, водород и азот, причем доля углерода составляет 99.9 мас. %.

Таким образом, причиной почернения кристаллов исландского шпата при термообработке является выделение в кристаллической решетке свободного углерода, что согласуется с данными работы [267] по исследованию состава почерневших кристаллов. Однако по вопросу об источнике свободного углерода и механизме его выделения в кристаллах нет единого мнения. В работах [266, 268] на основании обнаруженной корреляции между интенсивностью природной окраски и содержанием битуминозных веществ в кристаллах утверждается, что при нагревании битуминозные вещества теряют водород и полимеризуются, чем и объясняется почернение кристаллов. Напротив, авторы работы [269] не обнаружили связи между содержанием битуминозных

веществ и способностью кристаллов обесцвечиваться или чернеть при термообработке. Ими выдвинута гипотеза, объясняющая почернение кристаллов как результат химических реакций в твердой фазе с участием примесей ионов металлов, при которых возможно разрушение молекул кальцита и образование молекул карбидов металлов и свободного углерода.

Для решения вопроса о происхождении выделенного из кристаллов исландского шпата углеродистого вещества были проделаны масс-спектрометрические анализы углерода. Анализы были выполнены на приборе МИ-1305 по компараторному методу с применением стандарта (погрешность не более $\pm 0,5\%$). Изотопный состав углерода двух образцов чернеющих кристаллов характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C} + 2.0$ и $+1.6$ ‰. Для двух проб выделенного после термообработки кристаллов углеродистого вещества получены соответственно значения $\delta^{13}\text{C} - 25.4$ и -25.7 ‰.

Полученные значения $\delta^{13}\text{C}$ показывают, что источником углерода, выделенного в виде нерастворимого остатка, не может служить кристаллическая решетка исландского шпата [270, с. 191]. Изотопный состав углерода соответствует сингенетичному битуминозному веществу, которое полимеризуется при термообработке и вызывает почернение кристаллов.

Таким образом, кальцит (исландский шпат) не только имеет газофазное происхождение, но и генетически связан с битуминозным веществом, то есть, с ювенильным водородно-метановым флюидом.

ВЫВОДЫ

1. Из газофазной системы С-О-Н (метан, водород, диоксид углерода) могут быть синтезированы твердые и жидкие углеродистые вещества – как в искусственных условиях, так и в природе.

а) пиролиз метана, разбавленного водородом, в искусственных условиях приводит к синтезу пиролитического графита, а в природе – к образованию графита и, скорее всего, всех разновидностей угля.

б) пиролиз чистого метана в искусственных условиях приводит к синтезу сажи, а в природе – к образованию шунгита.

в) пиролиз метана, разбавленного диоксидом углерода, в искусственных условиях приводит к синтезу жидких и твердых углеводородов, а в природе – к образованию всего генетического ряда битуминозных веществ.

2. Природный алмаз образуется при мгновенном нагреве естественных газообразных соединений углерода.

а) парагенезис алмаза и графита в метеоритах определяется параллельно идущими процессами мгновенного нагрева и пиролиза абиогенных углеводородов.

б) алмазоносность метаморфических пород можно обосновать шоковым нагревом микроскоплений углеводородов, связанным с водородным «пропа

риванием» и метасоматической переработкой осадочных пород при внедрении гранитных интрузивов.

в) образование кимберлитовых алмазов происходит при мгновенном нагреве газообразных углеводородов, при этом отсутствие в кимберлитах графита свидетельствует о низкотемпературном характере кимберлитовой магмы.

г) мгновенный нагрев газообразных соединений углерода предполагает наличие градиента температуры, следовательно, отсутствие такого градиента в условиях мантии делает невозможным образование в мантии алмаза.

3. Образование минералов, генетически связанных с углеродистыми веществами, может осуществляться с участием водорода и его газообразных соединений – хлористого водорода и воды.

ГЛАВА 5

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

I. В начале двадцать первого века стало совершенно ясно, что энергетическая безопасность человечества является наиболее приоритетным направлением развития науки. Поскольку естественные запасы угля, нефти и газа будут исчерпаны уже в обозримом будущем, все чаще и в средствах массовой информации, и в научной литературе говорится о необходимости поисков альтернативных источников энергии и, прежде всего, это касается развития водородной энергетики и решения проблемы управляемого термоядерного синтеза. Можно смело говорить, что водородная энергетика завладела умами людей, ей занимаются не только ученые, но также политики и промышленники [271–274]. Раздаются призывы к переходу от водородной энергетики к водородной экономике и даже к водородной цивилизации [275]. Не менее активно в печати пропагандируется необходимость освоения управляемого термоядерного синтеза, при этом совершенно серьезно на государственном уровне рассматривается возможность добычи изотопа гелия-3 на Луне и доставки его на Землю [276–278].

Нет сомнений, что и освоение водородной энергетики, и осуществление управляемого термоядерного синтеза (УТС) в земных условиях являются чрезвычайно важными аспектами обеспечения энергетической безопасности, но не менее значительным представляется ответ на вопрос: действительно ли традиционная энергетика не имеет будущего? Может быть, вместо бесконечных рассуждений о невозобновляемости запасов ископаемых топлив, надо еще раз внимательно изучить возможность их более рационального использования, прежде всего, путем увеличения коэффициента использования теплотворной способности топлива?

Свойственное науке безудержное стремление «вперед», весьма благоприятно сказывающееся на развитии теоретических дисциплин, не всегда полезно для дисциплин прикладных. В главе 2 мы уже говорили, что в металлургии так называемое «прямое восстановление» до настоящего времени как следует не изучено, однако промышленность уже потеряла интерес к этому технологическому процессу – считается, что восстановление оксидов металлов твердым углеродом не имеет серьезных перспектив, поэтому все внимание металлургов переключилось на восстановление железорудного сырья конвертированным водородом [120].

Точно так же и в энергетике – внимание ученых в настоящее время всецело сосредоточено на проблемах создания водородного двигателя и осуществления управляемого термоядерного синтеза, однако никого не удивляет, что в двадцать первом веке коэффициент использования теплотворной способности топлива редко превышает 30%, никто не спешит созывать по этому поводу симпозиумы и конференции.

II. Наши рассуждения о перспективах водородной энергетики также не могут оставить без внимания управляемый термоядерный синтез (УТС), так как и термоядерные реакции протекают с участием водорода. Но по нашему мнению, прежде, чем рассуждать о возможности осуществления в земных условиях управляемого термоядерного синтеза, логично задать вопрос, а какие силы управляют этим процессом в природе?

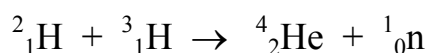
Теоретическая физика пока еще не дала ответа на вопрос о том, какие силы управляют термоядерными реакциями, протекающими в звездах, обеспечивая авторегулировку этих процессов. Скорее всего, управлять реакциями термоядерного синтеза могут только силы гравитации, ведь компоненты этих реакций – изотопы водорода и гелия – представляют собой газы и имеют соответствующую плотность (удельный вес).

Ранее в главе 2 уже было сказано, что установленный нами для твердофазного восстановления оксидов металлов в куполообразных нагревательных устройствах принцип вытеснения легким газом более тяжелого газа вниз может быть реализован не только в металлургии, но и в других процессах, в том числе и физических.

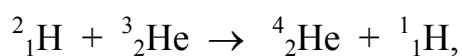
В звездном термоядерном синтезе, как и в процессе биреакционного восстановления оксидов металлов, происходит образование более тяжелого по отношению к остальным газам, а значит ход реакции должен регулироваться путем естественного вытеснения этого более тяжелого газа – гелия-4 – вниз к ядру звезды.

Схематическую модель такого процесса можно представить в магнитной ловушке типа «купол», изображенной на рис. 65.

Если в этом устройстве осуществлять синтез гелия-4 из дейтерия и трития по реакции:



или синтез гелия-4 из дейтерия и гелия-3 по реакции:



то в первом случае магнитная ловушка заполняется гелием ${}^4_2\text{He}$, затем в нее сверху подается дейтерий ${}^2_1\text{H}$, вытесняющий гелий сверху вниз и заполняющий магнитную ловушку наполовину. После этого снизу подается тритий ${}^3_1\text{H}$, который вытесняет гелий и приходит в соприкосновение с дейтерием. Когда зона контакта дейтерия и трития будет разогрета до температуры взаимодействия между ними, продукт реакции – гелий-4 – будет естественным путем вытесняться из реакционной зоны вниз. Встречный поток гелия по отношению к тритию обеспечит эффект авторегулировки процесса.

Однако на Земле сила тяжести настолько мала по сравнению со звездами, что разделение по удельному весу газообразных изотопов водорода или газообразных изотопов гелия, подобно описанному в главе 2 разделению газообразных оксидов углерода и водорода, не представляется возможным. Это оз

начает, что безуспешные попытки осуществить управляемый термоядерный синтез в установке «Токамак» имеют свое объяснение и вряд ли удастся когда-нибудь зажечь «управляемое Солнце» в земных условиях.

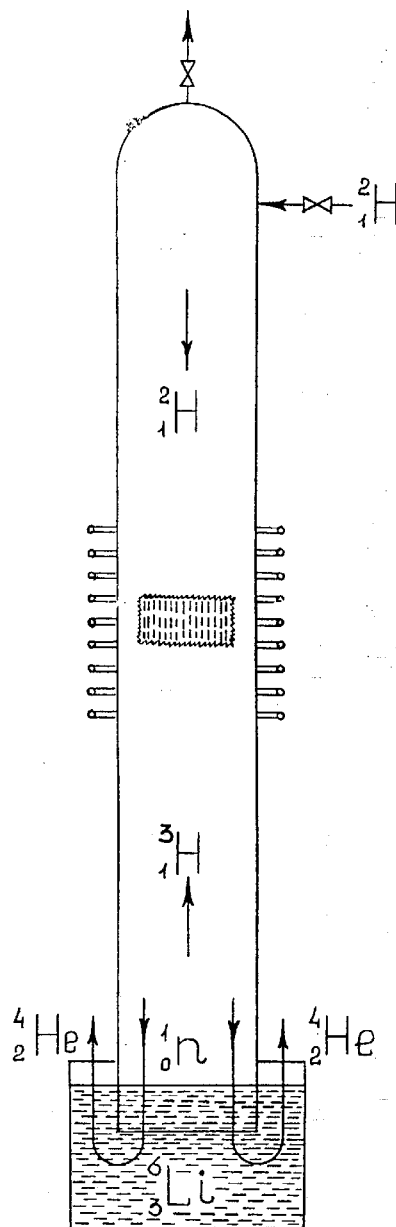


Рис. 65. Схема осуществления термоядерной реакции с участием газов — изотопов водорода и гелия — в поле силы тяжести

III. Рассмотрим теперь самый распространенный энергетический агрегат, использующий продукты переработки жидкого ископаемого топлива, — двигатель внутреннего сгорания (ДВС).

Из истории энергетики известно, что ДВС первоначально создавался для работы на газовых углеводородных топливах [279]. В 1860 году бельгийский

инженер Э. Ленуар (1822–1900) создал первый ДВС, работавший на светильном газе. В 1866 году германские инженеры Э. Ланген (1833–1895) и Н. Отто (1832–1891) создали более эффективный газовый двигатель, а в 1876 году Н. Отто построил четырехтактный двигатель – прототип современного ДВС, в котором использовались различные газы: светильный, генераторный, доменный, попутный нефтяной и природный.

Изобретателями карбюратора, позволившего перевести газовые двигатели Н. Отто на жидкое топливо, считаются Г. Даймлер (1834–1900) и К. Бенц (1844–1929). Отметим, что карбюратор, запатентованный в 1887 году, не только позволил перевести газовые ДВС на жидкое топливо, чем произвел революцию в автомобильной промышленности, но на столетия определил автомобиль в энергетическую кабалу.

Выдающийся германский инженер Р. Дизель (1858–1913) построил в 1891 году ДВС с воспламенением смеси от сжатия, работающий на тяжелых углеводородных продуктах переработки нефти. В 1892 году Р. Дизель получил патент на более рациональный ДВС, работающий на керосине и имеющий КПД 26%. Используя патент Р. Дизеля, русский промышленник Э. Нобель (1859–1932) приступил в 1898 году к разработке ДВС, работающего на сырой нефти, и уже в декабре 1899 года новый нефтяной ДВС на испытаниях показал прекрасные термодинамические качества, достигнув КПД в 28%, причем Р. Дизель первым поздравил Э.Нобеля с этим достижением [280].

С коэффициентом полезного действия на уровне 30% двигатель внутреннего сгорания вступил в двадцатый век. А потом и в двадцать первый. Но в двадцать первом веке пора уже задать вопрос: что означает для энергомашиностроения КПД ДВС в пределах от 12 до 28% и вправе ли человечество так расточительно расходовать топливно-энергетические ресурсы?

Ведь трудно изобрести что-либо более парадоксальное, нежели дожигать с помощью специального катализатора высококалорийное топливо – оксид углерода – вне автомобильного двигателя в выхлопной трубе. В литературе вполне серьезно обсуждается вопрос об использовании подъемной силы выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания в дирижаблях-термопланах (хотя другое побочное их использование уже известно – для умерщвления людей в фашистских душегубках), но практически не обсуждается возможность более полного использования топлива в самом двигателе.

Естественно, не в счет отдельные энтузиасты, предлагающие, например, предварительно газифицировать жидкое автомобильное топливо в специальном газофикаторе вместо карбюратора [281]. Газофикатор новой конструкции преобразует не только топливо в газообразное состояние, но и воду в парообразное и таким образом создается горючая смесь необходимого качества и состава, позволяющая экономить 25-40% топлива для ДВС. «Остается испытать систему. Кто возьмется?» – спрашивает автор статьи [281].

С уверенностью отвечаем: никто не возьмется, потому что никто не понимает, что такое газификация твердого, жидкого и газообразного топлива –

познания в этой области находятся на уровне девятнадцатого века и двадцатый век к этому уровню ничего не добавил. Вся история развития представлений о газификации твердого топлива – это история заблуждений и, как следствие, колоссальных энергетических потерь. Изучение некоторых литературных источников в хронологическом порядке [282–293] показывает, что о газификации в двадцатом веке существовало устойчивое представление, как о процессе, при котором в одном и том же агрегате осуществляется сжигание части твердого топлива и газификация другой части этого же топлива за счет полученного тепла, причем и в 1920, и в 1937, и в 1989, и даже в 2006 году такая технология рассматривалась как вполне совершенная, не требующая доработки. Приведем примеры.

«Газогенераторную печь, работающую на дровах, изобрел бельгийский инженер Ламбер. Принцип действия установки Ламбера несложен. Она разделена на две камеры. В первой очень медленно горят дрова, давая температуру до 500 °С. Во второй сжигается полученный при горении дров газ, здесь уже температура поднимается до 900 °С. Все это заключено в стальной кожух с воздушной прослойкой, откуда в помещение идет горячий воздух» [291].

«Печь «Буллерьян» расходует намного меньше топлива, чем другие печи. Это достигается путем его сжигания в два этапа. Сначала топливо в нижней части печи горит при ограниченном поступлении кислорода с образованием горючего газа. Затем газ дожигается в верхней части печи путем подачи воздуха через специальные сопла. Образовавшееся в печи тепло идет на нагревание воздуха, проходящего по трубкам вдоль стенок печи и самотеком подается в помещение» [292].

Таким образом, и печь «Буллерьян», и печь Ламбера работают по принципу обычных газогенераторов девятнадцатого века: в первой камере производится неполное окисление твердого топлива до оксида углерода, который затем дожигается во второй камере. А вот как описывается принцип работы газогенератора уже нашими современниками в двадцать первом веке:

«Газогенератор использует простой, хорошо проверенный способ преобразования твердого топлива в газообразное. На стадии газификации топливо и кислород воздуха, подаваемого в ограниченном количестве в камеру газобразования, нагреваются раскаленным реактором и вступают между собой в реакцию. В результате нее топливо разлагается на углерод, водяной пар, смолы и масла. Дальнейшая реакция между кислородом и углеродом обеспечивает температуру, достаточную для образования окиси углерода (СО) – главного горючего компонента вырабатываемого газа» [293].

Однако для более эффективного сжигания не только бензина в двигателе внутреннего сгорания, но и древесины в печи Ламбера, и даже природного газа в котельных топках или в бытовых приборах их необходимо предварительно газифицировать. С этим согласится каждый, кто когда-нибудь наблюдал сажевые слои в газовых водонагревателях, в вентиляции над газовыми плитами и тем более в дымоходах сельских печей, использующих древесное

топливо: ведь если присутствует сажа, то всегда имеется и не окисленный водород – процесс пиролиза углеводородов рассмотрен в главе 1 достаточно подробно. Тысячи лет человек, разжигая костер, не представлял, что одновременно с горением углеводородного топлива (древесины) происходит и его пиролиз, то есть образуется сажа и одновременно водород в виде облака над костром. И если это облако водорода направить под купол воздушного шара, как это сделал француз Монгольфье в 1739 году, или еще раньше русский дьяк Крякутной в 1631 году, считая, что шар наполняется «дымом поганым и вонючим», то шар полетит.

Для повышения коэффициента использования теплотворной способности твердого топлива следует не сжигать его, а окислять диоксидом углерода и водяным паром с полным переводом топлива в горючие газы – оксид углерода и водород. Между тем подавляющее большинство энергетиков все еще не видит никакой разницы между горением топлива и его окислением, по-прежнему остается не исследованной непрерывная газификация углеродистых веществ шлаковыми расплавами и кислородсодержащими газами.

Для того, что бы показать, что мы не одиноки в своих взглядах, приведем отрывок из работы, в которой достаточно полно, на наш взгляд, охарактеризовано состояние проблемы использования твердого топлива [294]:

«Все известные способы сжигания углей в топках котлов и на электростанциях не позволяют комплексно использовать составляющие углей и не являются экологически приемлемыми.

При традиционном способе сжигания углей на электростанциях страны в золоуносе остается до 18–25% несгоревшего углерода, который находится в виде кокса, ошлакованного зольной частью.

Ежегодно в России образуется более 115 млн. т золоуносов, занимающих около 250 тыс. га земли, пригодной для сельскохозяйственной и производственной деятельности. В местах нахождения золошлакоотвалов дренирующая через почву вода засоряет реки, озера, колодцы населенных пунктов, а при скорости ветра 8 м/с концентрация золошлаковых частиц в атмосфере воздуха превышает санитарные нормы в несколько раз.

Особый вред представляют газовые выбросы. Теплоэнергетика относится к числу отраслей, существенно засоряющих окружающую среду. Из общего объема вредных выбросов в атмосферу на теплоэнергетику приходится ~27%.

В дымовых газах ТЭС после очистки содержится от 450 до 1200 мг/нм³ оксидов азота (санитарная норма 230 мг/нм³) и от 800 до 1500 мг/нм³ оксидов серы. Все это приводит к резкому повышению кислотных дождей; ежегодно усиливается тепловой эффект (за счет CO₂) над планетой.

В мировой экономике идет перестройка топливно-энергетического комплекса с ориентацией его на развитие атомной энергетики, газификации угля, а также на всемерное использование возобновляемых источников энергии – ветра, солнечной энергии, биомассы.

При этом в выборе направлений основополагающими являются экологически чистые технологии. К сожалению в России такая переориентация осуществляется крайне медленно.

В мире сейчас работают десятки заводов по газификации углей. В нашей стране в 1958 г. было свыше 350 газогенераторов, дававших ~35 млрд. м³ газов разного назначения из углей. В настоящее время остались единицы законсервированных установок. А между тем для нашей страны будущее представляется в преимущественном развитии газификации углей (в основном канско-ачинских) и совершенствовании атомной энергетики».

Соглашаясь с автором работы [294], мы еще раз спрашиваем себя: все ли возможности исчерпала традиционная энергетика? Для того, чтобы ответить на этот вопрос, требуется, наконец, определить, что же такое «газификация».

IV. В технике и в быту существует понятие «топливо» – вещество, при сжигании которого, выделяется тепловая энергия. Известно, что по агрегатному состоянию различают твердое, жидкое и газообразное топливо.

Известно также, что твердое топливо хуже двух других, так как имеет особенность сгорать не полностью, а образовывать твердый остаток, именуемый золой.

И, наконец, считается, что все виды твердого топлива представляют собой непрерывный ряд превращений, образуя так называемые ископаемые топлива: торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит – графит.

Теплотворная способность (калорийность) твердого топлива возрастает от древесины и торфа к антрациту и графиту, с увеличением содержания углерода (таблица 19).

Таблица 19

Вид топлива	Теплотворная способность, ккал/кг
Древесина сухая	3000–3500
Торф	4000–4500
Бурый уголь	5000–5500
Каменный уголь	5500–7000
Антрацит	6500–7000
Графит	7800

Теплотворная способность топлива основана на реакции окисления углерода кислородом по реакции: $C + O_2 \rightarrow CO_2$, чем больше углерода, тем больше тепла. Каждые 12 граммов углерода (1 грамм-атом) теоретически выделяют при окислении 94.05 ккал.

Как видно из таблицы, самым калорийным топливом является графит, но все другие разновидности твердого топлива имеют очень существенное преимущество – их можно поджечь и они будут гореть. Горение – это автогенное окисление кислородом воздуха, то есть процесс, который поддерживает сам себя. Способность топлива к горению никак не связана с его теплотвор

ностью, поэтому графит, более теплотворный, чем древесина, не применяется в качестве топлива.

Все это хорошо известно, но ведь если для осуществления газификации необходимую для этого энергию забирать у самого газифицируемого топлива, сжигая его, то таким путем очень трудно газифицировать плохо горящие автомобильные покрышки и совсем нельзя газифицировать не горячий графит. Кроме того, и твердое топливо – дрова, уголь и тем более зольные угли и горючие сланцы – при прямом сжигании никогда не сгорает полностью, то есть имеет очень низкий коэффициент использования теплотворной способности.

Что же делать? Надо пространственно разделить процессы горения и газификации!

Газификация твердого топлива (и графита тоже) в отличие от горения – это процесс окисления топлива без выделения тепла, то есть полное превращение его в горючие газы, которые можно сжечь в другом месте.

Итак, из химической термодинамики известно, что при окислении одного грамм-атома углерода по реакции $C+O_2 \rightarrow CO_2$ теоретически должно выделяться 94.05 ккал (393.2 кДж) тепла.

Из теплотехники известно также, что для газификации углеродистого вещества по классической схеме, то есть для превращения его в горючий газ, необходимо сочетание следующих обязательных условий процесса [290]:

- газифицируемый углеродистый материал должен обязательно представлять собой горючее вещество – уголь, сланец, древесина и т.п;
- газифицирующий реагент – водяной пар, либо диоксид углерода должен непременно содержать кислород, обеспечивающий горение;
- высокая температура, при которой осуществляется взаимодействие газифицируемого материала с газифицирующим реагентом достигается путем сжигания части газифицируемого материала по реакции $C+O_2 \rightarrow CO_2$;
- другая часть газифицируемого материала взаимодействует при высокой температуре, например, с водяным паром по реакции $H_2O+C \rightarrow CO+H_2$ с образованием оксида углерода и водорода.

Это означает, что общепринятая схема газификации является ее частным случаем, пригодным только для горючих углеродистых материалов. По этой схеме невозможно газифицировать углеродистые вещества, не обладающие способностью гореть: если в газогенератор, предназначенный для газификации угля, задавать графит, то процесс остановится.

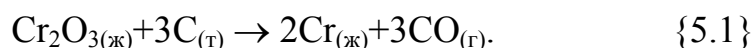
Таким образом, несмотря на «всестороннюю изученность технологии и аппаратуры для газификации топлива» [290], требуется принципиально новый подход к этому явлению, который изменит представление о газификации, как о процессе, протекающем параллельно горению газифицируемого топлива, и позволит осуществлять газификацию не горючих углеродистых веществ.

Весьма примечательно, что необходимое сочетание трех условий газификации может присутствовать и в других процессах, в частности, в металлургических – при восстановлении оксидов металлов в шлаковом расплаве. Такие восстановительные процессы не требуют коксующихся углей, а осуществляются с применением углей энергетических [295].

В частности, отечественный металлургический процесс «Ромелт» не требует применения кокса и позволяет использовать в качестве топлива при производстве чугуна неподготовленный энергетический уголь, что исключает капитальные затраты, текущие издержки и вредные выбросы при производстве кокса (энергетические угли в 2–3 раза дешевле коксующихся). Этот процесс позволяет использовать тепло от дожигания газов, выходящих из барботируемой шлаковой ванны, что позволяет сократить расход угля [296].

Кроме того, при извлечении энергии углей в шлаковом расплаве, как это имеет место в металлургических процессах типа «Ромелт», вся несгораемая часть переводится в жидкое состояние, что создает благоприятные предпосылки для улавливания всей золы в единый объем, за счет смачивания золых частиц расплавом, а также для дальнейшей переработки несгораемой массы углей без предварительной потери ее физической теплоты [297].

В разработанной нами технологии руднотермического получения ферросплавов [179–189] восстанавливаемый оксид металла, например Cr_2O_3 растворяется в виде руды или концентрата в расплаве плавикового шпата при высокой температуре, а восстановитель плавает на поверхности расплава. Восстановление хрома в этом случае протекает по реакции:



Этот процесс, осуществляемый в трехфазной электропечи ДС–6Н1 с выкатной ванной, представляющей собой водоохлаждаемый металлический кожух, защищенный гарниссажем, позволяет получать кондиционный феррохром или другой металл из неокускованного сырья, то есть обладает одним из главных достоинств процесса «Ромелт».

Однако если в процессе «Ромелт» в качестве восстановителя можно использовать только энергетический уголь, обладающий способностью окисляться с выделением тепла – гореть, то в разработанном нами новом процессе восстановительной электроплавки применяется не кокс и даже не энергетический уголь, а вообще не имеющий способности гореть графит – анодные огарки и отходы футеровки алюминиевых электролизеров.

Это означает, что в разработанном нами металлургическом процессе протекает именно газификация восстановителя, то есть процесс можно рассматривать как газификацию графита оксидом металла, при этом в качестве продукта газификации образуется огромное количество оксида углерода, сжигаемого над ванной печи и в газоходе (рис. 66).



Рис. 66. Горение над водоохлаждаемым кожухом руднотермической печи оксида углерода, образующегося в процессе восстановления хромовой руды графитом.

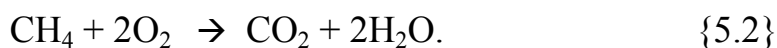
Возникает вопрос: можно ли целенаправленно создавать такое сочетание обязательных условий газификации, которое обеспечит оптимальное течение процесса и позволит газифицировать любые углеродистые вещества в произвольной последовательности, не прекращая процесса газификации.

Очевидно, что наличие таких кислородсодержащих газов как H_2O и CO_2 уже является первым условием газификации, а нагревая эти газообразные соединения до высокой температуры посторонним источником тепла мы соблюдаем второе условие и получаем возможность вовлекать в процесс газификации любой углеродистый материал.

Но ведь при сгорании любого углеводородного топлива в качестве конечных продуктов образуются именно диоксид углерода (CO_2) и водяной газ (H_2O), обладающие высокой температурой, следовательно, именно этими газами и надо окислять (газифицировать) все твердые углеродистые вещества – как горючие, так и не горючие.

V. Разработанный нами принцип комбинированного сжигания углеводородного топлива – сжигание в сочетании с газификацией углеродистого материала продуктами сгорания – позволяет максимально использовать теплотворную способность газифицируемого материала, при этом продукты сгорания углеводородного топлива взаимодействуют с углеродом и превращаются в оксид углерода и водород, то есть, в синтез-газ [298–301].

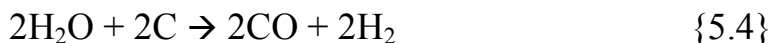
Так, например, горение метана осуществляется по реакции:



Теплота сгорания метана $Q_c = 212.8$ ккал/моль (889.5 кДж/моль) CH_4 . Если нагреть до температуры выше 1000°C продукты сгорания (CO_2 и H_2O) пропустить через газопроницаемый слой любого твердого углеродистого материала, например графита, то осуществляются следующие реакции:



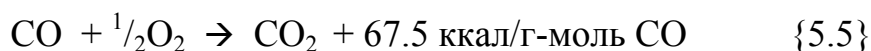
тепловой эффект реакции $-Q_p = -41.0$ ккал/моль (171.4 кДж/моль) CH_4 ;



тепловой эффект реакции $-Q_p = -31.05 \times 2 = -62.1$ ккал/моль (259.6 кДж/моль) CH_4 .

Затраты тепла на превращение углекислого газа и воды, образованных при сгорании 1 грамм-молекулы метана, в оксид углерода (4 моля) и водород (2 моля) составят: $41.0 + 62.1 = 103.1$ ккал (431 кДж).

В то же время, количество теплоты, выделившееся при сжигании четырех молей оксида углерода и двух молей водорода по реакциям:



составит: $67.5 \times 4 + 57.6 \times 2 = 385.2$ ккал/моль (1610.4 кДж/моль) CH_4 .

Таким образом, суммарный энергетический эффект от сжигания метана, окисления графита продуктами сгорания метана и дожигания продуктов конверсии по следующим реакциям:



составит 494.9 ккал/моль (2068.7 кДж/моль) CH_4 . Это означает, что продукты сгорания 1 моля метана газифицируют при высокой температуре 3 грамм-атома любого не горючего углеродистого вещества, высвобождая его теплоотворную способность.

Для реализации принципа комбинированного сжигания топлива требуется создать специальную многокамерную печь, в которой газификация углеродистого материала осуществляется продуктами сгорания газообразного топлива, являющегося, в свою очередь, продуктом газификации.

Эксплуатация целой серии таких многокамерных печей открывает следующие возможности:

- высокоэффективная газификация различных углеродистых веществ, сжигание которых невозможно или нецелесообразно (графит, зольный уголь, сланцы, торф, нефтебитум, древесина, резина, бытовой мусор и т.п.);

- получение оксида углерода и водорода (синтез-газа) в неограниченном количестве;

- непрерывный режим газификации при любой последовательности газифицируемых углеродистых веществ;

- автономный (автогенный) режим работы практически в любом регионе с использованием любого углеродистого материала;

- решение современных экологических проблем, например газификация иловых полей, нефтяных проливов, отходов древесины и т.п.

А уже когда будет решена проблема неограниченного получения водорода (синтез-газа) в качестве продукта газификации, то можно будет реально говорить не только о создании водородной энергетики (а также водородной экономики и водородной цивилизации), но прежде всего об обеспечении энергетической безопасности стран, не имеющих месторождений нефти и газа, но обладающих значительными запасами «низкокачественного» топлива – торфа, горючих сланцев, зольных углей, а также графита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве заключения к настоящей монографии авторы хотят еще раз напомнить, что в России существуют и продолжают разрабатываться передовые технологии, способные вывести нашу страну в мировые лидеры и по энергетике, и по металлургии, и по строительству. С учетом изложенных в пяти главах монографии положений и выводов уже сейчас необходимо принимать все возможные меры для реализации, по крайней мере, нижеследующих технологий:

1. Металлизация железорудных окатышей непосредственно на конвейерной машине, предназначенной для их обжига. Металлизация на конвейерной обжиговой машине железных руд с последующим извлечением магнитной сепарацией свыше 90% железа.

2. Газификация отощенных твердых топлив и не горючих углеродистых веществ (зольные угли, сланцы, торф, графит и т.п.) продуктами сгорания углеводородных топлив с одновременным получением водорода (синтез-газа) для энергетики – как традиционной, так и водородной – и для химической промышленности.

3. Обжиг огнеупорных изделий в восстановительной атмосфере продуктов газификации твердого топлива с целью повышения их прочностных характеристик.

4. Отбелка (очистка от примесей) керамических и фарфоровых изделий путем их обжига в восстановительной атмосфере продуктов газификации твердого топлива.

5. Термообработка бетонных строительных изделий в парах воды при температурах до 400 °С и нормальном давлении.

Что же касается теоретических аспектов, разрабатываемых авторами в настоящей монографии, то проведение дополнительных исследований в затронутых областях материаловедения, металлургии и энергетики может оказать благоприятное воздействие на дальнейшее развитие этих прикладных дисциплин.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкурузова, И.В. Вейца, В.А. Медведева. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- [2]. Химия углеводородов нефти. Т. II. – Ред. Б. Т. Брукс, С. Э. Бурд, С. С. Куртц, Л. Шмерлинг. М.: Гостоптехиздат, 1958.
- [3]. Руденко А. П. Пиролиз бензола. – Вестник Московского университета, серия Химия, 1960, № 5.
- [4]. Diefendorf R.I. Осаждение пиролитического графита. – J. Chem. Phys., 1960, V. 57, № 10.
- [5]. Вольпин М. Е. Небензоидные ароматические соединения и понятие ароматичности. – Успехи химии, 1960, т. 29, № 3.
- [6]. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1955.
- [7]. Брегер А. Х., Жданов Г. С. О химической связи в графите и нитриде бора. – Докл. АН СССР, 1940, № 28.
- [8]. Менделеев Д. И. Основы химии. – М.-Л.: 1927, т. I, с. 158.
- [9]. Гейдон В. Г., Вольфгард Х. Г. Пламя, его структура, излучение и температура. – М.: Металлургиздат, 1959.
- [10]. Кельцев В. В., Теснер П. А. Сажа. Свойства, производство и применение. – Л.: Гостоптехиздат, 1952.
- [11]. Selvig W.A., Ratliff W.C. Проблема определения углерода графита. – Trans. of the American Electrochem. Soc., 1921, v. 37, p. 122.
- [12]. Клименков В. И., Алексеенко Ю. Н. Изменение свойств графита под действием облучения нейтронами. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. (Материалы сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Москва 1-5 июля 1955 г).
- [13]. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965, 182с.
- [14]. Эддисон У. Аллотропия химических элементов. – М.: Мир, 1966, 208 с.
- [15]. Органические полупроводники. – М.: Мир, 1965. (Сборник докладов на конференции по органическим полупроводникам, г. Чикаго, 1961 г).
- [16]. Дигонский В.В., Крылов В.Н. Векториальность свойств промышленных графитированных изделий, обусловленная электромагнитным полем графитировочной печи. – ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 7.
- [17]. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Капралов В.К. Способ получения высокоплотного пирографита. – А.С. СССР № 23914 от 01.08.61.
- [18]. Дигонский В.В. Наиболее характерные свойства пирографита. – Труды ГИПХ, 1963, № 9.

[19]. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г. Синтез кристаллоориентированных соединений – новый этап в развитии современного материаловедения. – Труды ГИПХ, 1966, № 14.

[20]. Дигонский В.В., Белик Р.В., Аварбэ Р.Г., Лясота Ф.Ф., Дукарский В.С. Способ получения изотропного пирографита. – А.С. СССР № 39341 от 09.03.67.

[21]. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Кондратьева Р.И., Горшков В.В. Способ получения волокнистого пирографита. – А.С. СССР № 43496 от 18.09.67.

[22]. Дигонский В.В., Крылов В.Н. О характере межплоскостных связей в графите и их зависимости от температуры. – ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 12.

[23]. Currie L.M., Hamister V.C., McPherson H.G. Производство и свойства графита для реакторов. – М.: Metallurgizdat, 1958. (Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, 8-20 августа 1955 г., т. VIII).

[24]. Филиппов С. И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967, 280 с.

[25]. Любан А. П. Анализ явлений доменного процесса. – М.: Metallurgizdat, 1962, 532 с.

[26]. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть I. – Свердловск.: Metallurgizdat, 1962, 672 с.

[27]. Беренс Г. Неустойчивость пламени и механизм горения. – М.: Оборонгиз, 1958. (Четвертый симпозиум по вопросам горения и детонации).

[28]. Веселовский В. С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. – М.: Наука, 1966.

[29]. Уманский Я.С., Трапезников А.К., Китайгородский А.И. Рентгенография. – М.: Машгиз, 1951.

[30]. Дигонский В.В., Белик Р.В., Аварбэ Р.Г., Захарова Н.Н. Способ обжига углеродистых изделий в атмосфере газообразных углеводородов. – А.С. СССР № 194781 от 14.11.64.

[31]. Галактионова Н. А. Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1967, 304 с.

[32]. Финкельштейн Д. Н. Чистое вещество. – М.: Наука, 1965.

[33]. Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Алмаз, графит, карбин – аллотропные формы углерода. – Природа, 1969, № 5, с. 37–44.

[34]. Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Коршак В.В. О цепном полимере углерода – карбине. В кн. Структурная химия углерода и углей. Ред. В.И. Касаточкин. М.: Наука, 1969, с. 17–26.

[35]. Сладков А. М. Карбин – третья форма углерода. – М.: Наука, 2003, 151 с.

[36]. Маракушев А.А. К проблеме флюидного режима образования алмазных пород. – Геология рудных месторождений, 1981, № 4, с. 3–17.

[37]. Портнов А.М. Самоокисление мантийного флюида и генезис алмазов кимберлитов. – Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 4, с. 942–945.

[38]. Руденко А.П., Кулакова И.И. Условия образования кимберлитовых алмазов и проблема алмазоносности с точки зрения теории открытых каталитических систем. – *Геохимия*, 1989, № 7, с. 961–972.

[39]. Eversole W.G. Синтез алмаза. – Патент США № 3030187 от 17.04.62. Заявл. 23.07.58.

[40]. Eversole W.G. Синтез алмаза. – Патент США № 3030188 от 17.04.62 Заявл. 23.07.58.

[41]. Метод и аппаратура для получения кристаллических структур. – Патент Англии № 1001308 от 11.08.65. Заявл. 30.09.63.

[42]. Способ получения углерода со структурой алмаза. – Патент Франции № 1366544 от 10.07.64. Заявл. 05.09.62.

[43]. Способ получения углерода со структурой алмаза при низком давлении. – Патент Франции № 1367368 от 17.07.1964. Заявл. 05.09.1962.

[44]. Hibsman H.J. Способ выращивания синтетических алмазов. – Патент США № 33711996 от 05.03.1968. Заявл. 20.01.1964.

[45]. Angus J.S., Will H.A., Stanko W.S. Выращивание алмаза на затравочных кристаллах осаждением из газовой фазы. – *Jour. Appl. Phys.*, 1968, № 39.

[46]. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области. – *Успехи химии*, 1970, т. 39, № 9.

[47]. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В., Бакуль В.Н., Рябов В.А. и др. Физико-химический синтез алмаза из газа. – Киев.: Техника, 1971, 44 с.

[48]. Дигонский В.В., Сыркин В.Г., Уэльский А.А., Сохор М.И. Способ выращивания искусственных алмазов при низких давлениях. – А.С. СССР № 444448 от 13.08.71.

[49]. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Кристаллизация алмаза из газа при периодическом импульсном насыщении. – *Докл. АН СССР*, 1973, т. 213, № 6.

[50]. Дэйвис Дж. Алмазный век грядет. – *Популярная механика*, 2004, июнь, с. 22–28.

[51]. Yarnell A. The Many Facets of Man-made Diamonds. *Chemical & Engineering News*, February 2, 2004, Volume 82, Number 05, p. 26–31.

[52]. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. – М.: Наука, 1977, 116 с.

[53]. Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Способ получения алмаза. – Патент США № 2947610 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.

[54]. Bundy F.P. Синтез алмаза. – Патент США № 2947611 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.

[55]. Strong H.M. Синтез алмаза. – Патент США № 2947609 от 02.08.60. Заявл. 06.01.58.

[56]. Bundy F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. – *Jour. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, № 3, p. 618.

[57]. Bundy F.P. Синтез алмаза с применением необычных катализаторов-растворителей. – *Nature*, 1973, v. 241, № 5385.

[58]. Николаенко В.А., Банеева М.И. Измерение температуры в камерах высокого давления с помощью облученного алмаза. – Синтетические алмазы, 1972, № 1, с. 19.

[59]. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела. – М.: Мир, 1972, 372 с.

[60]. Крылов В.Н. Производство угольных и графитированных электродов. – М.-Л.: Госхимиздат, 1939, 252 с.

[61]. Wilson W. The Diamond Growth. – Lapidary Journal. 1973. Oct. p.12–19.

[62]. Cowan G.R., Dunnington V.W., Holtzman A.H. Процесс синтеза алмаза – Патент США № 3401019 от 10.09.68. Заявл. 21.11.66.

[63]. Blanc M.M. Способ получения алмаза. – Патент Франции, № 1456871 от 19.09.66. Заявл. 15.09.65.

[64]. Установка для синтеза алмаза. – Патент Англ. №1008618 от 27.10.65. Заявл. 03.07.64.

[65]. Дигонский С.В. Модель образования природного алмаза – генетический, экспериментальный и поисковый аспекты. Автореф. дисс. канд. геол. - минерал. наук. – М.: МГУ, 2005, 22 с.

[66]. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. Модель образования природного алмаза в аспекте его синтеза. – Известия ВУЗов. Геология и разведка, 2006, № 1,2.

[67]. Rodewald H.I. Новое о синтезе алмазов. – *Chimia*, 1960, № 14, p. 162.

[68]. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах. – Успехи химии, 1939, т. 8, № 10, с. 1519.

[69]. Berman R., Simon F. О равновесии системы графит – алмаз. – *Zeitschrift fur Electrochemie*, 1955, v. 59, №5, p. 333.

[70]. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Методы и механизм искусственного выращивания алмазов. – *Chemistry and physics of carbon*, 1973, v.10, p. 213–265.

[71]. Дигонский В.В., Дигонский С.В. Закономерности образования алмаза. – С-Пб.: Недра, 1992, 224 с.

[72]. Mellor J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. – London, 1946, v. 5, p. 765–766.

[73]. Касаточкин В.И. Переходные формы углерода. В кн. Структурная химия углерода и углей. – М.: Наука, 1969, с. 7–16.

[74]. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива. – М.: Металлургиздат, 1963, 598 с.

[75]. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. – М.:Химия, 1966, 172 с.

[76]. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.. – *Nature*, 1985, v. 318, p. 162–163.

[77]. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода. – Соросовский образовательский журнал, 1996, № 2, с. 51–56.

[78]. Новгородова М.И. Что же такое фуллерены и фуллериты в мире минералов. – Геохимия, 1999, № 9, с. 1000–1008.

[79]. Кашкина Л.В., Кашкин В.Б., Рублева Т.В., Шикунова О.А. Фуллерены - новая аллотропная форма углерода. В кн. Методические указания к специальному практикуму по курсу «Прикладное материаловедение». – Красноярск, 1999.

[80]. Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. Аллотропия углерода. – Природа, 2003, № 8.

[81]. Stock A., Pohland E. Боразол $B_3N_3H_6$. – Berichte der Deutschen Chemischen Gessellschaft, 1926, в. 2, № 9.

[82]. Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1947.

[83]. Wollast R. Исследование механизма полиморфного превращения двуокиси кремния в присутствии минерализатора. – Proc. 8th Conf. Silic., 1965, Budapest.

[84]. Жданов Г. С. Физика твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1962.

[85]. Везер Ван Дж. Фосфор и его соединения. – М.: ИЛ, 1962, 687 с.

[86]. Бутузов В. П. Исследование фазовых превращений при сверхвысоких давлениях. – Кристаллография, 1957, т. 2, в. 4.

[87]. Kennedy G.C., LaMori P.N. Некоторые реперные точки на шкале высоких давлений. В кн. Свенсон К.А. Физика высоких давлений. – М.: ИЛ, 1963, с. 313-324.

[88]. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Кузин Н.Н., Садков Ю.А. К вопросу о действительном значении величины давления полиморфного превращения в железе. – Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 4.

[89]. Bundy F.P., Wentorf R.H. Прямое превращение гексагонального нитрида бора в более плотные формы. – J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 5.

[90]. Hall H.T. Аппаратура высокого давления. - В кн. Свенсон К.А. Физика высоких давлений. – М.: ИЛ, 1963, с. 145–157.

[91]. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Кузин Н.Н., Садков Ю.А. К вопросу о шкале высоких давлений. – Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 3.

[92]. Верещагин Л.Ф., Семерчан А.А., Кузин Н.Н., Садков Ю.А. Некоторые данные о работе трехступенчатого аппарата высокого давления с рабочим объемом $\sim 100\text{см}^3$. – Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 1.

[93]. Вильке К.-Т. Методы выращивания кристаллов. – М.: Недра, 1968, 402 с.

[94]. Kleber W., Wilke K.-T. Синтез и кристаллохимия неорганических веществ при высоких давлениях и температурах. – Kristall und Technik, 1969, v. 4, № 2.

[95]. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971, 488 с.

[96]. Гинстлинг А.М. К физической характеристике кристаллических мелкозернистых масс в связи с реакциями в их смесях. – ЖПХ, 1951, т. 24, № 6, с. 566.

[97]. Лукьянов П.М. Общий курс электротермии. – М.: МХТИ им. Менделеева, 1940, 222 с.

[98]. Патрушев Д.А., Микулинский А.С. К вопросу о механизме процесса восстановления фосфатов. – ЖПХ, 1960, т. 33, № 4, с. 774.

[99]. Климович А.И. Исследования в области восстановления фосфатов кальция газообразными восстановителями. Автореф. дисс. докт. химич. наук. – Харьков, 1973.

[100]. Марковский Л.Я., Оршанский Д.Л., Прянишников В.П. Химическая электротермия. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952, 408 с.

[101]. Каменцев М.В. Искусственные абразивные материалы. – М.: Машгиз, 1950, 176 с.

[102]. Зарецкая Г.М., Сохор М.И., Филоненко Н.Е. Исследование кристаллизации карбида кремния в промышленных печах сопротивления. – Тр. ВНИИАШ, 1965, № 1, с.5.

[103]. Sherwood E.M., Blocher Jr. Vapor deposition: The first hundred years. – Journal of Metals, 1965, v. 17, № 6, p.595.

[104]. Руфф О. Химия высоких температур. – Успехи химии, 1936, т. 5, вып. 11, с. 1552.

[105]. Чалых Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия, 1963, 304 с.

[106]. Полубелова А.С., Крылов В.Н., Карлин В.В., Ефимова И.С. Производство абразивных материалов. – Л.: Машиностроение, 1968, 180 с.

[107]. Максименко М.С. Основы электротермии. – Л.: ОНТИ, 1937, 135 с.

[108]. Дигонский В.В., Аварбэ Р.Г., Богатенков Ф.Д. Высокотемпературный материал на основе пирографита в сочетании с карбидом кремния. – А.С. СССР № 29386 от 05.06.64.

[109]. Дигонский В.В., Богатенков Ф.Д. Получение и некоторые свойства кристаллоориентированного карбида кремния в сочетании с пирографитом. – Труды ГИПХ, 1966, № 14.

[110]. Дигонский В.В. О роли газофазных реакций в условиях промышленного производства карбида кремния. – Труды ГИПХ, 1966, № 14.

[111]. Князев В.Ф., Гиммельфарб А.И., Неменов А.М. Бескоксовая металлургия железа. – М.: Металлургия, 1972, 272 с.

[112]. Гельд П.В., Власов В.Г., Серебренников Н.Н. О взаимодействии окислов и их соединений с твердым углеродом. – ЖПХ, 1952, т. 25, № 2, с. 121.

[113]. Юсфин Ю.С., Гиммельфарб А.А., Пашков Н.Ф. Новые процессы получения металла. – М.: Металлургия, 1994, 320 с.

[114]. Власов В.Г., Козлов В.А. Взаимодействие трехоксида урана с твердым углеродом. – ЖПХ, 1960, т. 33, № 4, с.760.

[115]. Любан А.П. Анализ явлений доменного процесса. – М.: Metallurgizdat, 1962, 532 с.

[116]. Головина Е.С. (Ред.) Реакции углерода с газами. – М.: ИЛ, 1963, 360 с.

[117]. Шефер Г. Химические транспортные реакции. (Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). – М.: Мир, 1964, 190 с.

[118]. Лебедев В.В. Физико-химические основы процессов получения водорода из воды. – М.: Наука, 1969, 134 с.

[119]. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Metallургическая термoхимия. – М.: Metallургия, 1982, 392 с.

[120]. Тулин Н.А., Кудрявцев В.С., Пчелкин С.А. Развитие бескоксовой metallургии. – М.: Metallургия, 1987, 328 с.

[121]. Charles W. Sanzenbacher and Ronald Brown. Electrothermal Direct Reduction Process: A New Coal-Based Direct Reduction Technology. – Industrial Heating, 1981, v. 48, № 8, p. 10.

[122]. Генин Л.С. Производство хлора. – М.-Л.: Оборонгиз, 1938, 432 с.

[123]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Горбовской В.Е., Дубинин Н.А. Способ получения металлов. – Патент РФ № 2033431 от 20.04.95. Заявл. 02.04.91.

[124]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Дигонский А.В., Дубинин Н.А. О роли водорода в твердофазных углеродвосстановительных технологических процессах. В кн. Metallургия будущего. – Н.: Наука, 1993, с. 4–36.

[125]. Дигонский С.В. Новые способы получения металлов из их окисленных соединений. – С-Пб, Наука, 1998, 110 с.

[126]. Дигонский С.В. Интенсификация твердофазных углеродвосстановительных технологических процессов. – Технология металлов, 2002, № 5, с. 42–44.

[127]. Кисляков И.П. Metallургия редких металлов. – М.: Metallургиздат, 1957, 232 с.

[128]. Протокол технического совещания у главного инженера СМЗ от 23.06.82. по итогам эксперимента по восстановлению окалины термоштыбом.

[129]. Дигонский С.В., Белоглазов И.Н. Перспективы развития черной metallургии. (1 Международный симпозиум «Проблемы комплексного использования руд»). – С-Пб, 10-14 мая 1994 г. Тезисы докладов, с. 170.

[130]. Юсфин Ю.С., Каменов А.Д., Буткарев А.П. Управление окускованием железорудных материалов. – М.: Metallургия, 1990. 280с.

[131]. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С. Metallургия чугуна. – М.: Metallургия, 1978, 480 с.

[132]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Кравцов Е.Д. Способ обжига керамических изделий. – Патент РФ № 2096382 от 20.11.97. Заявл. 09.10.95.

[133]. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. – М.: Высшая школа, 1971, 560 с.

[134]. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. – М.: Стройиздат, 1984, 334 с.

[135]. Дудеров И.Г., Матвеев Г.М., Суханова В.Б. Общая технология силикатов. – М.: Стройиздат, 1987, 560 с.

[136]. Звиададзе Г.Н., Лайнер Ю.А., Трусова В.Г. и др. Водородное восстановление сульфидов металлов и содержащего их сырья. В кн. Новые высокотемпературные процессы в цветной металлургии. – М.: Наука, 1981, с. 135–150.

[137]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д. Способ получения металлов из их сульфидов. – Патент РФ № 2111271 от 20.05.98. Заявл. 22.10.96.

[138]. Баеца В. Введение в порошковую металлургию. – М.: Металлургиздат, 1947.

[139]. Тинккло Д.Р., Крэндалл У.Б. (Ред.) Керметы. – М.: ИЛ, 1962.

[140]. Кэмпбелл И.Э. (Ред.) Техника высоких температур. – М.: ИЛ, 1959, 596 с.

[141]. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1967.

[142]. Хенней Н. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971, 224 с.

[143]. Булгакова Т.И. Реакции в твердых фазах. – М.: МГУ, 1972.

[144]. Бережной А.С. О спекании порошков и о процессах с этим связанных. – Огнеупоры, 1948, № 6, с. 256.

[145]. Бережной А.С. К теории жидкостного спекания и влияния давления прессования на спекание. – Огнеупоры, 1948, №8, с. 351.

[146]. Никитина Т.П., Филоненко Н.Е. О микроструктуре изделий из рекристаллизованного карбида кремния. – Тр. ВНИИАШ, 1967, № 4, с.62.

[147]. Кайнарский Н.С., Дегтярева Э.В., Кухтенко В.А. О рекристаллизации карбида кремния в изделиях при высокотемпературном обжиге в восстановительных условиях. – Тр. УНИИО, 1961, вып. 5, с. 92.

[148]. Шпак В.С., Аварбэ Р.Г. (Ред.) Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов. – Тр. ГИПХ, 1976.

[149]. Печик В.К., Макаров К.И., Теснер П.А. Уплотнение пиролитическим углеродом пористых углеграфитовых материалов в процессе их термической обработки в атмосфере природного газа. – Химическая промышленность, 1964, № 11, с. 808.

[150]. Дигонский В.В., Мартынов В.Г., Гудков Е.Д., Аварбэ Р.Г. Способ коксования углей с применением газообразных углеводородов. – А.С. СССР № 37637 от 03.04.64.

[151]. Кокс становится дефицитом. – Металлургический бюллетень, 2004, № 4.

[152]. Краткая химическая энциклопедия. – ГНИ Советская энциклопедия, М., 1963, т. 2, 1086 с.

[153]. Strache – Lant. Химия угля. Пер. С.И. Панченко. – Техническое издательство, Харьков – Киев, 1931, 398 с.

[154]. Стадников Г.Л. Химия коксовых углей. – ОНТИ Госхимтехиздат, М.-Л., 1934, 242 с.

[155]. Скрамтаев Б.Г., Попов Н.А., Герливанов Н.А., Мудров Г.Г. Строительные материалы. – Госстройиздат, М., 1952, 676с.

[156]. Стадников Г.Л. Химия угля. – ГХТИ, М.-Л., 1933, 300 с.

[157]. Теснер П.А. О механизме образования кокса. – Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 4.

[158]. Бескровный Н.С., Дигонский В.В., Кондратьева Р.И. К вопросу об абиогенном синтезе углеводородов нефти. В кн. Происхождение нефти и газа. – Наукова думка, Киев, 1971, с. 86–101.

[159]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в процессе коксования углей. – Технология металлов, 2005, № 11, с. 2–5.

[160]. Дигонский С.В., Тен В.В. Роль водорода в процессе коксования углей. – Вестник водородной экономики и экологии, 2005, № 2.

[161]. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. – М.: Металлургиздат, 1962.

[162]. Goretzki H., Bittner R., Novotny H. Влияние водорода на карбид титана. – Доклад в институте физ. химии Венского университета 30.07.64

[163]. Сыркин В.Г. CVD–метод. Химическое парофазное осаждение. – М.: Наука, 2000, 496 с.

[164]. Пономаренко Е.П., Горбунов Н.С., Плышевский А.И., Хорошайло Г.П. К вопросу образования металлических покрытий в вакууме. В кн. Физико-химические проблемы кристаллизации. – Казань, Изд-во КГУ, 1972, вып. 2, с. 106.

[165]. Поляк Б.И., Балкевич В.Л., Полубояринов Д.Н. Исследование особенностей структуры и свойств электронагревателей из зернистого карбида кремния. – Материалы конференции по нагревателям, Л., 19-21 октября 1971.

[166]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Горбовской В.Е., Кравцов Е.Д. Способ получения огнеупорного материала на основе карбида кремния и кремния. – Патент РФ № 2095332 от 10.11.97. Заявл. 09.10.95.

[167]. Дигонский С.В. Огнеупорный конструкционный материал на основе карбида кремния и кремния. – Технология металлов, 2002, № 12, с. 17–18.

[168]. Нехорошев А.В., Цителаури Г.И., Хлебионек Е. Жадамбаа Ц. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1991, 482 с.

[169]. Жадамбаа Ц. Способ производства лицевой цветной керамики в регулируемой парогазовой среде. – Автореф. дисс. канд. техн. наук. – М.: 1979, 25 с.

[170]. Бутузов В.П., Лобачев А.Н. Некоторые итоги работ по синтезу и выращиванию кристаллов гидротермальным методом. – Рост кристаллов, 1972, т. 9, с. 13–24.

[171]. Будников П.П., Нехорошев А.В. Твердофазовые реакции с участием переноса «носильщиками» летучих соединений исходных веществ. – ЖПХ, 1965, т. 38, № 10, с. 2157–2165.

[172]. Стрелко В.В., Бурушкина Т.Н., Беляков В.Н. О механизме влияния примесей на спекание силикагелей. – Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 3, с. 606.

[173]. Макадун В.Н., Щегров Л.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. – Успехи химии, 1972, т. 41, вып. 11.

[174]. Бернал Л.Д. Роль воды в кристаллических веществах. – Успехи химии, 1956, т. 25, вып. 5.

[175]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Кравцов Е.Д. Способ получения изделий из искусственных камней и устройство для его осуществления. – Патент РФ № 2096390 от 20.11.97. Заявл. 09.10.95.

[176]. Носовский Г.В., Фоменко А.Т. Египетские пирамиды. Разгаданная загадка строительства пирамид. В кн. Новая хронология Египта. – М.: Вече, 2002, 464 с.

[177]. Davidovits Joseph and Morris Margie. The pyramids: an enigma solved. – New York: Hippocrene Books, 1988.

[178]. Сбитнев В.А. Дворцы из песка Сахары. Иркутские ученые открывают тайну Египетских пирамид. – Неделя, 22.12.91.

[179]. Дигонский В.В., Дигонский С.В., Дигонский А.В., Дубинин Н.А. Комплексное избирательное восстановление твердым углеродистым восстановителем оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных и/или щелочноземельных металлов. В кн. Металлургия будущего. – Новосибирск, Наука, 1993, с. 37-57.

[180]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Восстановление твердым углеродом оксидов металлов, растворенных в расплаве галогенидов щелочных и/или щелочноземельных металлов. – 5 Международный горно-геологический форум «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ», 7–10 октября 1997 г, Санкт-Петербург, тезисы докладов, с. 103.

[181]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ получения металлов и сплавов. – Патент РФ № 2130500 от 08.06.98.

[182]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ переработки алюминиевых шлаков. – Патент РФ № 2148664 от 08.06.98.

[183]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кравцов Е.Д., Тен В.В. Способ получения феррохрома. – Патент РФ № 2148672 от 14.10.98.

[184]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Способ получения ферромарганца. – Патент РФ № 2148102 от 28.05.99.

[185]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ получения алюминия из его оксида. – Патент РФ № 2163268 от 14.06.00.

[186]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ получения низкоуглеродистых металлов и сплавов. – Патент РФ № 2164543 от 14.06.00.

[187]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А. Термодинамика углетермического восстановления оксидов металлов, растворенных в расплаве фторидов. – Технология металлов, 2003, № 3, с. 2–6.

[188]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Кузьмин Б.М., Тен В.В. Способ получения ниобия из его оксида. – Патент РФ № 2241774 от 23.12.03.

[189]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Получение низкоуглеродистого феррохрома из концентрата за одну стадию восстановительной электроплавки. – Технология металлов, 2004 г, № 4, с. 2–5.

[190]. За процветание передовой биологической науки. – Вестник АН СССР, 1948, № 9, с. 3–20.

[191]. Кремс А.Я. Вопросы формирования залежей нефти и газа. – ГОНТИ.: М.-Л., 1954, 260 с.

[192]. Андреев П.Ф., Богомолов А.И., Добрянский А.Ф., Карцев А.А. Превращения нефти в природе. – Л.: Гостоптехиздат, 1958, 416 с.

[193]. Порфирьев В.Б., Гринберг И.В. Современное состояние теории органического происхождения нефти. В кн. Проблемы происхождения нефти. – Киев, Наукова думка, 1966, с. 5–51.

[194]. Субботин С.И. Верхняя мантия и глубинная нефть. В кн. Проблемы происхождения нефти. – Киев, Наукова думка, 1966, с. 52–62.

[195]. Кесарев В.В. Движущие силы развития Земли и планет. – Л.: Недра, 1967, 152 с.

[196]. Кравцов А.И. Горючие полезные ископаемые, их поиски и разведка. – М.: Высшая школа, 1970, 296 с.

[197]. Кравцов А.И. Геология и геохимия природных газов зон глубинных разломов. В кн. Происхождение нефти и газа. – Наукова думка, Киев, 1971, с. 205–222.

[198]. Кравцов А.И., Войтов Г.И. О химизме, возможных масштабах и условиях эманации природных газов глубинного генезиса. В кн. Происхождение нефти и газа. – Наукова думка, Киев, 1971, с. 243–267.

[199]. Кравцов А.И., Бобров В.А., Кропотова О.И., Кучер М.И., Штурман В.Л., Пушкин А.Н., Иванов В.А., Терехова Г.П., Дигонский С.В. Изотопный состав битумных и газовых проявлений в кимберлитах. – VII Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. Москва, 1978, октябрь. Тезисы докладов, с. 252–254.

[200]. Войтов Г.И., Широкова И.Я., Золотарев Б.П. О геохимическом составе газов в породах толеит-базальтовой формации. – Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 6, с. 1433–1436.

[201]. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. – Л.: Недра, 1973.

[202]. Бескровный Н.С. Нефтяные битумы и углеводородные газы как спутники постмагматической гидротермальной деятельности. – Автореф. дисс. канд. геол.-минерал. наук. – Л., 1965, 20 с.

[203]. Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных пород. На примере Хибинского щелочного массива. – Л.: Наука, 1967, 122 с.

[204]. Петерсилье И.А. О происхождении углеводородных газов и рассеянных битумов Хибинского щелочного массива. – Геохимия, 1962, № 1.

[205]. Бобров В.А., Дигонский С.В., Кривомазова Н.Г. Происхождение ископаемых углеродистых веществ. – 2 Всесоюзное совещание "Дегазация Земли и геотектоника", Москва, 1985, февраль. Тезисы докладов, с. 88–89.

[206]. Дигонский С.В. Нефть и уголь: взгляд плутониста. – Химия и жизнь, 1993, № 3, с. 26–30.

[207]. Ларин В.Н. Гипотеза изначально гидридной Земли. – М.: Недра, 1980, 216 с.

[208]. Сывороткин В.Л. Глубинная дегазация Земли и глобальные катастрофы. – М.: Геоинформцентр, 2002, 250 с.

[209]. Никольский Н.С. Флюидный режим эндогенного минералообразования. – М.: Наука, 1987, 199 с.

[210]. Портнов А.М. Флюидный диапиризм, как причина формирования кимберлитовых трубок и карбонатитовых массивов. – Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 416–420.

[211]. Макеев А.Б., Кисель С.И., Соболев В.К. и др. Самородные металлы в ореолах кимберлитовых трубок Архангельской алмазоносной провинции. – Докл. РАН, 2002, т. 385, № 5, с. 677–681.

[212]. Макеев А.Б., Филиппов В.Н. Металлические пленки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман). – Докл. РАН, 1999, т. 368, № 6, с. 808–812.

[213]. Горшков А.И., Титков С.В., Плешаков А.М., Бершов Л.В. Включения самородных металлов и других минеральных фаз в карбонадо из области Убанги (Центральная Африка). – Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 2, с. 35–44.

[214]. Васильев В.Г., Ковальский В.В., Черский Н.В. Происхождение алмазов. – М.: Недра, 1968, 261 с.

[215]. Соловьева Л.В. Вещество верхней мантии под древними платформами. В кн. Кимберлиты и кимберлитоподобные породы. – Новосибирск.: Наука, 1994, с. 221–235.

[216]. Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов. – Геология и геофизика, 1960, № 1, с. 7–22.

[217]. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука, 1974, 266 с.

[218]. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1973, 224 с.

[219]. Маракушев А.А. К проблеме флюидного режима образования алмазоносных пород. – Геология рудных месторождений, 1981, т. 203, № 4, с. 3–17.

[220]. Маракушев А.А. Минеральные ассоциации алмаза и проблема образования алмазоносных магм. В кн. Очерки физико-химической петрологии. – М.: Наука, 1985, с. 5–53.

[221]. Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Коренные месторождения алмазов мира. – М.: Недра, 1998, 555 с.

[222]. Трофимов В.С. Основные закономерности размещения и образования алмазных месторождений на древних платформах и в геосинклинальных областях. – М.: Недра, 1967, 300 с.

[223]. Петров В.С. Генетическая связь алмазов с карбонатами кимберлитов. – Вестник МГУ (серия биологии, почвоведения, геологии, геофизики), 1959, вып. 2.

[224]. Солоненко В.П. Происхождение и классификация месторождений графита. – Известия СО АН СССР, 1958, №5.

[225]. Руденко А.П., Кулакова И.И. Условия образования кимберлитовых алмазов и проблема алмазоносности с точки зрения теории открытых каталитических систем. – Геохимия, 1989, № 7, с. 961–972.

[226]. Гаранин В.К. К проблеме дискретности природного алмазообразования. – Минералогический журнал, 1990, т. 12, № 5, с. 28–36.

[227]. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат – углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах. – Геология и геофизика, 1998, т. 39, № 12, с. 1780–1792.

[228]. Вдовыкин Г.П. Углеродистое вещество метеоритов. – М.: Наука, 1967, 272с.

[229]. Вдовыкин Г.П. Алмазы в метеоритах. – М.: Наука, 1970, 127 с.

[230]. Херд Ч.Д. Пиролиз соединений углерода. – ГОНТИ, М.–Л., 1938, 776 с.

[231]. Маракушев А.А., Безмен Н.И., Мальков Б.А. К проблеме генезиса алмазов. – Минералогический журнал, 1980, т. 2, № 5, с. 3–11.

[232]. Маракушев А.А., Митрейкина О.Б., Зиновьева Н.Г., Грановский Л.Б. Происхождение алмазов в метеоритах. – Докл. РАН, 1995, т. 341, № 1, с. 106–109.

[233]. Маракушев А.А., Перцев И.Н., Зотов И.А., Панях Н.А., Черенкова А.Ф. Некоторые петрологические аспекты генезиса алмаза. – Геология рудных месторождений, 1995, т. 37, № 2, с. 105–121.

[234]. Маракушев А.А., Сан Лонкан, Панях Н.А., Зотов И.А. Гетерогенная природа метаморфических комплексов Кокчетава (Казахстан) и Дабешаня (Китай). – Бюлл. МОИП. Отд. Геол., 1998, т. 73, вып. 3, с. 3–9.

[235]. Соболев Н.В., Томиленко А.А., Шацкий В.С. Условия метаморфизма пород Зерендинской серии Кокчетавского массива. – Геология и геофизика, 1985, № 4, с. 55–58.

[236]. Шацкий В.С., Соболев Н.В. Некоторые аспекты генезиса алмазов в метаморфических породах. – Докл. РАН, 1993, т. 331, № 2, с. 217–219.

[237]. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Шуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. – М.: Научный Мир, 1999, 228 с.

[238]. Корсаков А.В., Шацкий В.С. Механизм образования алмазов в графитовых «рубашках» в метаморфических породах сверхвысоких давлений. – Докл. РАН, 2004, т. 399, № 2, с. 232–235.

[239]. Федосеев Д.В., Галимов Э.М., Варнин В.П., Прохоров В.С., Дерягин Б.В. Фракционирование изотопов углерода в процессе физико-химического синтеза алмаза. – Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 6, с. 1149–1151.

[240]. Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П. Гетерогенные изотопные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа. – Геохимия, 1973, № 3, с. 416–425.

[241]. Геологический словарь, том I. – М.: Недра, 1978, 486 с.

[242]. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. – М.: Металлургия, 1972, 432 с.

[243]. Бейтс Р.Л. Геология неметаллических полезных ископаемых. – М.: Мир, 1965, 546 с.

[244]. Березкин В.И. К вопросу о генезисе карельских шунгитов в связи с особенностями их структуры. – Геохимия, 2002, № 3, с. 253–260.

[245]. Березкин В.И. О сажевой модели происхождения карельских шунгитов. – Геология и геофизика, 2005, т. 46, № 10, с. 1093–1101.

[246]. Валяев Б.М., Титков Г.А. Локализованные разгрузки углеводородных флюидов в генезисе скоплений углеводородов и углеродистых образований. – Международный симпозиум "Углеродсодержащие формации в геологической истории" 2–7 июня 1998, Петрозаводск, тезисы докладов, с. 35–36.

[247]. Kovalevski V.V., Saphronov A.N., Markovski Ju.A. Hollow carbon microspheres produced by catalytic pyrolysis and observed in shungite rocks. – Molec. Mater., 1996, v. 8, № 1–4, p. 21–24.

[248]. Howard J.B., Das Chowdhury K., Vander Sande J.B. Carbon shells in flames. – Nature, 1994, v. 370, p. 603.

[249]. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М.: Химия, 1972, 136 с.

[250]. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г., Майский Ю.Г., Труфанов А.В. Углеводородная флюидизация ископаемых углей восточного Донбасса. – Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 2004, 272 с.

[251]. Воронцов В.В., Люфанов Л.Е. В сокровищнице земных недр. – М.-Л.: Наука, 1966, 192 с.

[252]. Любищев А.А. Морозные узоры на стеклах (наблюдения и размышления биолога). – "Знание – сила", 1973, № 7, с. 23–26.

[253]. Фишер Ф. Искусственное получение жидкого топлива. – Л.: Химтехиздат, 1927, 386 с.

[254]. Чирвинский П.Н. Избранные труды. Искусственное получение минералов в XIX столетии. – М.: Наука, 1995, 510 с.

[255]. Лушников В.Г. К вопросу о растворимости и перекристаллизации кальцита в растворах хлористого аммония. – Тр. ВНИИСИМС, 1964, т. VIII, с. 173–182.

[256]. Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. – М.: Наука, 1975, 224 с.

[257]. Бородин В.Л., Лютин В.И., Нефедова И.В. Выращивание монокристаллов оптического кальцита. Тр. IV международной конференции «Кристаллы – рост, свойства, реальная структура, применение». – 1999, Александров, ВНИИСИМС, т. 1, с. 11–22.

[258]. Андрусенко Н.И. Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. – М.: Недра, 1971, 228 с.

[259]. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. – М.: Недра, 1972.

[260]. Булах Б.М. Кристаллизация сульфида кадмия из газовой фазы. – Рост кристаллов, 1974, т. 10, с. 98–114.

[261]. Икорникова Н.Ю. Кристаллизация магнетита и образование углеводородов в системе $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}$ при высоких температурах и давлениях. – Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 3.

[262]. Rousseau G. Sur le condensations cycliques du carbone. – Ibid., 1893, vol. 117, p. 164–167.

[263]. Hausmann. – Науч. обзор., 1894, № 25, с. 779.

[264]. Дигонский С.В., Кравцов Е.Д. К вопросу о механизме растворения и перекристаллизации кальцита в водных растворах хлоридов. – 2 Всесоюзное совещание "Природные газы Земли и их роль в формировании земной коры и месторождений полезных ископаемых". Москва, 2–4 декабря 1982 г. Тезисы докладов, с. 119.

[265]. Касьяненко Е.В., Дигонский С.В., Скропышев А.В., Бобров В.А. О природе почернения желтых кристаллов исландского шпата при термообработке. – Геохимия, 1982, № 1, с. 142–144.

[266]. Скропышев А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. – Тр. ВНИИП. М., 1960, т. 3, вып. 2, с. 61.

[267]. Скропышев А. В., Кукуй А. Л. Исландский шпат. – Л.: Недра, 1973, с. 21.

[268]. Раменская М. Е. О битуме в исландском шпате. – Тр. ВНИИП. М., 1960, т. 3, вып. 2, с. 73.

[269]. Козловский В. Х., Кузнецов Н. Н., Снопко Я. П. Исследование природы желтой окраски кристаллов исландского шпата и механизма их обесцвечивания. – Тр. ВНИИСИМС. М., 1969, т. 10, с. 118.

[270]. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968, 224 с.

[271]. Прохоров М.Д. Реализация программы развития водородной энергетики вернет России статус великой экономической державы. В кн. Высокие технологии на российском рынке драгоценных металлов и драгоценных камней. – М.: АСМИ, 2004, с. 96–98.

[272]. Материалы Международного Симпозиума "Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ". Москва, 2–4 ноября 2004 г.

[273]. Кузык Б.Н., Кушлин В.И., Яковец Ю.В. На пути к водородной энергетике. – М.: ИЭС, 2005, 160 с.

[274]. Материалы Международного Форума "Водородные технологии для производства энергии". Москва, 6–10 февраля 2006 г.

[275]. Гольцов В.А. Меморандум о переходе от ископаемых топлив к водородной экономике и затем к водородной цивилизации. – Вестник водородной экономики и экологии, 2004, № 1, с. 15–17.

[276]. Wittenberg L.G., Santarius J.F., Kulcinski. G.L. Lunar Source of 3He for Commercial Fusion Power. – Fusion Technology, 1986, № 10, p. 167–178.

[277]. Козловский Е.А. Минеральное сырьё из космоса: фантазии на грани реальности. – Промышленные Ведомости, 2006, февраль, № 1–2.

[278]. Гаврюшкин А. Топливо для термояда добудут на Селене. – Российская газета, 2006, 01 февраля.

[279]. Двигатели газовые. Техническая энциклопедия, т. 6 (Ред. Л.К. Мартенс). – М.: Советская энциклопедия, 1929, с. 206–215.

[280]. Воеводин В. Первые в мире, первые в России: Эмануил Нобель. – Персонал Микс, 2001, № 4.

[281]. Булатов А. Газофикатор вместо карбюратора. – Инженер, 1999, № 4, с. 15–37.

[282]. Пантелеев В.П. Сухая перегонка дерева. – М.: Изд. ВСНХ, 1920, 314 с.

[283]. Фокин Л.Ф. Синтез аммиака и органических продуктов из коксового и водяного газов. – Л.: Госхимиздат, 1932, 680 с.

[284]. Газогенераторы. Техническая энциклопедия, т. 5 (Ред. Л.К. Мартенс). – М.: ОНТИ НКТП, 1937, с. 22–57.

[285]. Федотов П.Н. Улавливание и переработка жидких и газообразных продуктов полукоксования (с расчетами аппаратуры). – Харьков-Киев: ОНТИ НКТП, 1936, 268 с.

[286]. Гинзбург Д.П. Газогенераторные установки. Ч.1. ОНТИ НКТП, Москва, 1936.

[287]. Дольх П. Водяной газ. Химия водяного газа и техника его получения. – М.: ОНТИ НКТП, 1938, 240 с.

[288]. Кустов Б.И., Коляндр А.Я. Коксовый газ. – Харьков-Москва: Металлургиздат, 1947, 234 с.

[289]. Шишаков Н.В. Вопросы производства технологического газа. В кн. Химическая переработка топлива. (Тр. II Всесоюзного совещания по искусственному жидкому топливу и технологическим газам). – М.: Изд. АН СССР, 1957, с. 291–308.

[290]. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. – М.: Гостоптехиздат, 1960, 326 с.

[291]. Харланов О. Газогенераторная печь А. Ламбера. – Правда, 1989, 25 августа.

[292]. Белов Г. Газогенераторные устройства, работающие на дровах. – Правда, 1989, 02 ноября.

[293]. Принцип работы газогенератора. – Газогенераторы "ИМПЕТ", техническая документация, 2002, 10 с.

[294]. Мечев В.В. К вопросу получения горючих газов для металлургии, химии, теплоэнергетики. – Металлы, 1994, № 3, с. 3–13.

[295]. Капустин Е.А. Перспективы альтернативных металлургических процессов. – Сталь, 1998, № 8, с. 77–81.

[296]. Роменец В.А., Усачев А.Б., Баласанов А.В., Лехерзак В.Е. Роль угля в процессе жидкофазного восстановления железа Ромелт. – Металлург, 2001, № 3, с. 26–28.

[297]. Бурмакина А.В., Картавец С.В. Сравнительный анализ методов использования энергии углей. – Магнитогорский государственный технический университет, 2001.

[298]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Ахмеров Р.Р., Тен В.В. Способ комбинированного сжигания углеводородного топлива. – Патент РФ № 2184905 от 15.09.00.

[299]. Дигонский С.В. Интенсификация сжигания углеводородных топлив. – Технология металлов, 2003, № 7, с. 7–8.

[300]. Дигонский С.В., Дубинин Н.А., Тен В.В. Газификация негорючих углеродистых материалов – неисчерпаемый источник водорода (синтез-газа). – Драгоценные металлы. Драгоценные камни, 2004, № 6, с. 97–98.

[301]. Дигонский С.В., Тен В.В. Газификация негорючих углеродистых материалов – неисчерпаемый источник водорода (синтез-газа). В кн. Международный симпозиум "Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ". – М.: МИРЭА, 2004, с. 101–103.