

## Газовыделение при электроискровой эрозии в процессах формирования каталитически активных углеродсодержащих порошков Ni-P за счет термодеструкции трибутилфосфатных рабочих сред

Виноградов Виктор Владимирович - кандидат химических наук, с.н.с.,  
Институт химии и фитотехнологии НАН КР (Кыргызстан, Бишкек)

Тузова Ольга Леонидовна – кандидат физико-математических наук, с.н.с.  
Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына (Кыргызстан, Бишкек)  
Виноградов Николай Викторович - с.н.с.

**Аннотация.** Исследованы процессы газовыделения при электроискровом синтезе каталитически активных углеродсодержащих порошков Ni-P. Основными продуктами газовыделения определены монооксид углерода и водород за счет термодеструкции трибутилфосфатных рабочих сред.

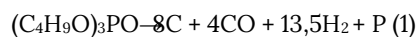
**Ключевые слова:** Ni-P-C сплав, углерод, газовыделение, электроискровая эрозия.

Никель-фосфор-углеродные каталитически активные порошки легко синтезируются методом электроискровой эрозии никеля в жидких диэлектрических средах на основе трибутилфосфата (ТБФ) и в смеси его с фосфорной кислотой [1, 2]. Преимуществами этого метода являются экономичность, простота реализации, синтез порошкового каталитически активного сплава и диспергирование, сочетающиеся в одном процессе. Порошковые сплавы Ni-P-C, полученные методом электроискровой эрозии никеля в трибутилфосфатных средах, наиболее эффективны в качестве катализаторов в процессах гидрирования и имеют аморфную структуру устойчивую до 500° С [3].

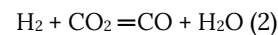
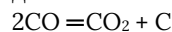
В процессе синтеза наблюдается обильное газоразделение из зоны искрового разрушения никелевых электродов. Процессы термодеструкции трибутилфосфатных рабочих сред уже изучались авторами [2], количественный и качественный состав газообразных продуктов реакций не был исследован. По мнению авторов, такие исследования необходимы для понимания процессов, происходящих при формировании металлических порошков на поверхности частиц; формирования углеродной составляющей; внедрения фосфора, водорода, углерода в состав порошкового сплава и составления материального баланса преобразования органических фаз эрозионной среды.

Реакции термодеструкции в среде ТБФ можно разделить на несколько частей, учитывая, что практически весь фосфор связывается металлом.

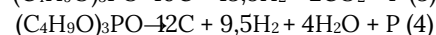
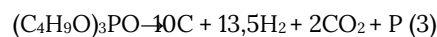
Полная деструкция по максимальной (жесткой) схеме:



дополнительные равновесные реакции:

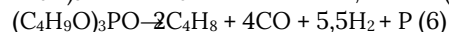
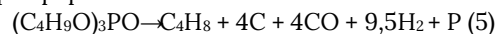


то же самое по частично неравновесному механизму:

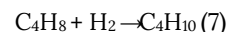


В основном реакция полной термодеструкции идет по первому механизму (1), всё остальное имеет значение для объяснения небольших примесей углекислоты и описания всех принципиально возможных процессов в искровой термодеструкции.

Реакции неполной термодеструкции с выделением фосфора в сплав:



Деструкция бутилена может давать дополнительно этилен, пропилен, метан. В момент охлаждения капель могут идти процессы гидрирования бутилена на металлических частицах никеля с образованием бутана:



По-видимому, такие реакции дают весьма малый вклад ввиду того, что температура весьма высока. Наличие большого количества углерода, а также состав газообразных продуктов  $H_2$  и  $CO$  говорит о том, что основной реакцией, определяющей процесс будет (1). Каждая из приведенных реакций имеет своё соотношение между фосфором и углеродом – твердыми продуктами реакций, и также количеством и составом газов на единицу выделившегося в металлическую фазу фосфора.

Таблица 1. Количество молей веществ, выделяющихся на моль фосфора

Реакция, №	C, моль	H <sub>2</sub> , моль	CO, моль	CO <sub>2</sub> , моль	H <sub>2</sub> O, моль	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , моль	Σгазов, моль
1	8	13,5	4	-	-	-	17,5
3	10	13,5	-	2	-	-	15,5
4	12	9,5	-	-	4	-	9,5
5	4	9,5	4	-	-	1	14,5
6	-	5,5	4	-	-	2	11,5

Из таблиц 1 и 2 видно, что максимальным газоразделением характеризуется реакция полной термодеструкции 1, при которой выделяется много углерода.

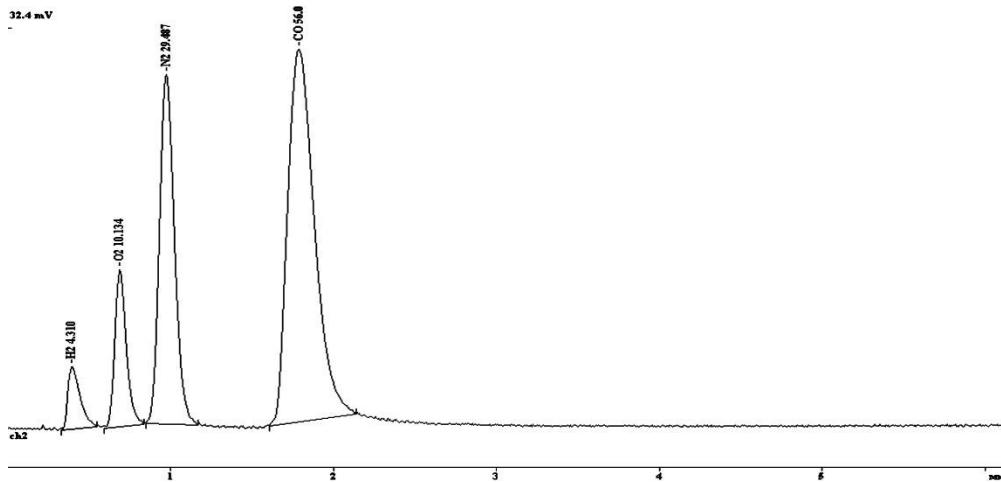
Реакции 3 и 4 имеют меньшее газоразделение, большее количество углерода, но на них воздействуют ре-

акции 2, что, в конце концов, опять приводит к реакции 1. Дополнительные реакции 5 и 6 возможны только в момент заковки металлических частиц в

зоне относительно низких температур. Исследование продуктов реакций с помощью газовой хроматографии указывает на присутствие в газовой смеси водорода, угарного газа, кислорода и азота (Рис.1).

**Таблица 2. Количество продуктов, выделяющихся на грамм фосфора**

Реакция, №	С, г	H <sub>2</sub> , литр	СО, литр	СО <sub>2</sub> , литр	H <sub>2</sub> O, г	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , литр
1	3,10	9,75	2,89	0,00	0,00	0,00
3	3,87	9,75	0,00	1,49	0,00	0,00
4	4,65	6,86	0,00	0,00	2,32	0,00
5	1,55	6,86	2,89	0,00	0,00	0,72
6	0,00	3,97	2,89	0,00	0,00	1,45

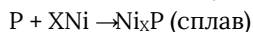
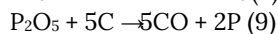
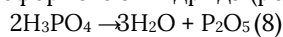


**Рис.1. Проба газа Ni-ТБФ; H<sub>2</sub> 75,02%, СО 24,98%. Газ носитель He, t 20°C, 25 мл/мин, 0,08 МПа, молекулярные сита NaX, колонка l=300 мл, d=2 мм.**

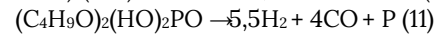
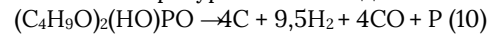
Соотношение кислорода к азоту (21 : 78) – это пошедший в момент забора пробы воздух. Исключив его при расчётах, получается, что объёмное отношение H<sub>2</sub> : СО находится в разбросе по эксперименту как 75,02 : 24,98 до 77,60 : 22,40. Теоретический расчёт по первой реакции даёт значение 77,14 : 22,86, что очень близко к практическому выходу. Наличие в газах непредельных соединений и других продуктов не обнаружено, то есть их количество меньше 0,1%. При прогреве остатка ТБФ после отделения металлического порошка удалось зафиксировать обесцвечивание бромной воды, значит, реакции 5 и 6 имеют место. Какая-то часть газов и, возможно, паров воды может адсорбироваться на продуктах эрозии, в частности на мелкодисперсном углероде.

Таким образом, в механизме термодеструкции основным является практически полное поглощение фосфора в сплав, большое выделение водорода и углерода в виде сажи и угарного газа. В газах в микроколичествах присутствуют оксиды фосфора, фосфин не обнаружен.

Введение в состав фосфорной кислоты вызывает увеличение содержания угарного газа по отношению к водороду. Фактически идёт восстановление фосфорной кислоты углеродом (реакция 9) через стадию образования фосфорного ангидрида (реакция 8).



Присутствующие в смесях ДБФ и МБФ разлагаются в высокотемпературной зоне подобно ТБФ:

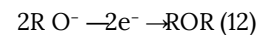


Фактически термодеструкция идёт с уменьшением количества углерода в продуктах, а количество фосфора увеличивается.

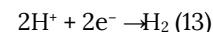
Хроматограмма газов, выделяющихся при эрозии никеля в смеси ТБФ : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (35 : 65 мольные соотношения), приведена на рисунке 2.

Вычитая из состава анализируемых газов воздух, обнаруживается, что в смеси присутствует избыток кислорода. Это объясняется наложением электролизных процессов, которые с увеличением в смеси фосфорной кислоты также увеличиваются. За счёт этих побочных вредных процессов в среде могут образоваться пирофосфатные группировки по реакциям (12) и (13).

На аноде:



На катоде:



Рассчитав количество угарного газа и водорода и вычитая количество водорода, выделившегося согласно электролизному процессу, получаем соотношение H<sub>2</sub>:СО в разбросе по эксперименту 66,08:33,92 до 69,19:30,81. В данном случае количество угарного газа по отношению к водороду возрастает, то есть идёт выжигание дисперсного углерода за счёт кислорода фосфорной кислоты (кислородный фактор).

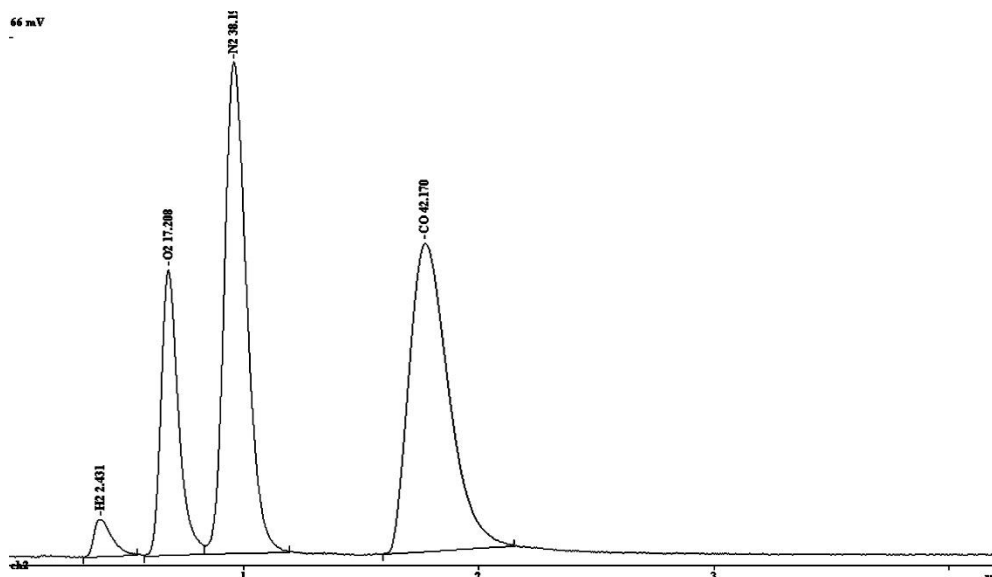


Рис.2. Проба газа Ni-ТБФ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  35:65 моль 400 мкл.  $\text{H}_2$  100,27 мкл – 13,6 мкл = 86,67 мкл (66,08%);  $\text{CO}$  = 44,5 мкл (33,92%).

На основе проведённых авторами экспериментов по анализу газов, выделяющихся в процессе электроискровых реакций термодеструкции, выяснено, что выделяются в основном угарный газ и водород. Соотношение их согласуется с остаточными жидкими и твёрдыми продуктами реакций – углерод и фосфиды никеля. В среде чистого трибутилфосфата электропроводность среды нулевая и все процессы газовой выделения легко рассчитываются. В средах, основанных на смеси фосфорной кислоты с ТБФ, появляется электропроводная фаза в эрозионной среде. При электроэрозии на газовую составляющую накладываются процессы выделения водорода за счет электролиза, что необходимо учитывать при расчетах.

Подтверждено, что механизмом реакции являются процессы жёсткой термодеструкции эрозионной среды, с выделением фосфора непосредственно в сплав с никелем. Предварительная активация фосфорных эфиров электронным потоком и УФ-излучением, восстановление фосфора углеродом и закалка продуктов реакции холодной жидкой средой. Основным фактором, определяющим содержание фосфора и углерода в сплаве, служит соотношение углерод-

кислород или, что то же самое, восстановитель-окислитель в эрозионной среде, что в свою очередь определяется составом смеси ТБФ -  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Результаты исследования смесей после процесса искровой эрозии указывают на приблизительно пропорциональное, с разбросом 1-4%, изменение состава рабочей среды по каждому из компонентов – ТБФ, ДБФ, МБФ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , согласно их исходному содержанию в смеси. Это закономерно, потому как в момент искрового разряда все компоненты разогреваются до высоких температур одновременно, а затем быстро остывают. Вклад дополнительных реакций, идущих за пределами искровой зоны, даёт разброс значений в эксперименте.

При накоплении пирофосфорных эфиров и кислот возможно увеличение вязкости среды. Поэтому при регенерации необходимо добавлять свежие компоненты и, согласно методике, прогреть всё вместе до 160-180°C. За счёт реакций перэтерификации и гидролиза, ввиду присутствия воды в исходной фосфорной кислоте, состав среды полностью восстанавливается.

#### Литература:

1. Виноградов В.В., Акунова Д.А., Тузова О.Л., Виноградов Н.В. Методика электроэрозионного синтеза и изготовление жидких фосфидизирующих сред. Электронное научно-практическое периодическое издание «Современные научные исследования и разработки», 2018, №4 (21), Том 1, - С. 131-135.
2. Виноградов В.В., Тузова О.Л., Виноградов Н.В. Химические процессы в жидкой и твёрдой фазах при электроискровом синтезе никель-фосфор-углеродных каталитически активных порошков. «Образование и наука в России и за рубежом», Выпуск №5 (2019), Vol. 53. С.145-149.
3. Виноградов В.В., Акунова Д.А., Виноградов Н.В., Тузова О.Л. Термографическое исследование особенностей поведения порошков Ni-P-C сплавов в различных газовых средах с точки зрения применения их в качестве катализаторов - Москва : «Евразийское Научное Объединение», № 2 (60), февраль, 2020. – С.8-11.