

УДК 552.11

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА С МЕТАНОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 900°C И ДАВЛЕНИИ 100 МПа

© 2023 г. Академик РАН Л. Я. Аранович^{1,2}, Э. С. Персиков¹, П. Г. Бухтияров¹,
О. Ю. Шапошникова^{1,*}, А. Н. Некрасов¹

Поступило 05.05.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принято к публикации 12.05.2023 г.

С использованием оригинальной установки высокого газового давления впервые были проведены эксперименты по взаимодействию железа с метаном при температуре 900°C и давлении 100 МПа. Комплексные методы (РСМА, рамановская спектроскопия, хроматография, расчеты баланса масс) используются для тщательного анализа составов флюида и металлических фаз, образующихся в экспериментах. Впервые получены экспериментально-теоретические количественные данные по составу флюида и составу растворенных в металле компонентов флюида. В отличие от ранее изученной системы $\text{Fe}_3\text{C}-\text{H}_2$, в опытах, когда Fe реагирует с метаном, происходит активное взаимодействие углерода, образовавшегося за счет пиролиза метана, с железом вплоть до синтеза карбида Fe_3C . Опыты показали, что повышение давления существенно уменьшает выход водорода при конверсии метана на металлическом железе. Предельное насыщение железа углеродом с образованием Fe_3C при 900°C за время 24 ч не достигается в объеме всего металла. При этом использование молибденовых ампул способствует более эффективному разложению CH_4 .

Ключевые слова: железо, метан, давление, высокая температура, взаимодействие

DOI: 10.31857/S2686739723600996, **EDN:** IODSLJ

ВВЕДЕНИЕ

Роль водорода, самого распространенного элемента нашей Галактики, в природных процессах чрезвычайно разнообразна и в последние годы привлекает все большее внимание геохимиков и петрологов. Происхождение Земли и ее строение, формирование ядра Земли, зарождение магм на различных уровнях глубинности в разные геологические эпохи и их эволюция в литосфере, механизмы землетрясений, происхождение океанов и атмосферы Земли, дегазация недр Земли, рудообразование и образование самородных металлов в земной коре — все чаще связываются с активным участием в них водорода [1–4]. А важная проблема возможности совместного вхождения водорода и углерода в металлическое железо при высоких и сверхвысоких давлениях остается дискуссионной [5–7]. Недавно нами получены новые экспериментальные данные по взаимодей-

ствию карбида железа Fe_3C с чистым водородом в диапазоне температур $T = 1273\text{--}1423\text{ K}$ и давлениях $P = 30\text{--}100\text{ МПа}$ [8]. Продукты опытов состояли из металла с очень низким содержанием углерода ($\leq 0.3\text{ ат. \%}$) и флюидной фазы, обогащенной метаном ($\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ до 0.37). Рамановская спектроскопия выявила пики водорода и неупорядоченного углерода в металлическом продукте в одном из опытов, что указывает на возможность для обоих элементов войти в металлическую фазу [8]. Отметим, что процесс науглероживания железа с помощью H_2/CH_4 газа является эффективным методом получения карбида железа и достаточно хорошо изучен применительно к металлургическим процессам. Науглероживание металлического железа начинается с разложения метана, а осажденный углерод является источником углерода карбида железа. Установлено также, что каталитическое разложение метана при использовании катализаторов на основе сплавов Fe, Ni, Co, Mo, нанесенных на подложку SiO_2 или Al_2O_3 , является экономичной технологией, так как позволяет получать как водород высокой чистоты, так и некоторые науглеродные материалы [9].

В предлагаемой работе приведены первые результаты опытов по взаимодействию Fe с метаном в открытых сапфировых и молибденовых ам-

¹Институт экспериментальной минералогии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: olga_geolog@mail.ru

пулах при давлении 100 МПа, создаваемом чистым CH_4 , температуре 900°C и длительности кинетических опытов 16–24 ч.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ

Эксперименты проводились на уникальной установке высокого газового давления (ИНРВ). Этот аппарат оснащен оригинальным внутренним устройством, что позволило проводить длительные опыты при высокой температуре, несмотря на высокую проникающую способность водорода, образующегося в опытах за счет пиролиза метана. Подробно это устройство рассмотрено в работе ([8], рис. 1), здесь же поясним в кратком виде. Устройство включает молибденовый реактор с помещенными в нем молибденовой и сапфировой ампулами с исходными образцами Fe (ОСЧ, примерно 200 мг в каждой ампуле). Реактор герметично соединен с поршневым уравнителем-разделителем. Внутренние объемы молибденового реактора и уравнителя-разделителя под поршнем заполняли метаном при давлении 10 МПа с использованием специальной системы. Собранный таким образом прибор вместе с внутренним нагревателем размещали в двухсекционной печи таким образом, чтобы ампулы с образцами находились в безградиентной температурной зоне нагревателя. Затем печь с затвором помещали внутри сосуда высокого газового давления (ИНРВ). За счет перемещения поршня уравнителя-разделителя, давление метана во внутреннем объеме молибденового реактора всегда сохранялось равным давлению газа (Ar) в сосуде в процессе опыта. В начале эксперимента давление аргона в сосуде и, соответственно, метана в реакторе поднимали в течение одного часа до необходимого значения 100 МПа. Далее поднимали температуру опыта до необходимой величины 900°C. При указанных параметрах образцы выдерживались в автоматическом режиме в течение необходимого времени опытов (16 или 24 ч), после чего осуществлялась изобарическая закалка при выключенном внутреннем нагревателе установки. Скорость закалки образцов составляла ~300°C/мин. Погрешность измерения температуры опыта составляла $\pm 5^\circ\text{C}$, а давления метана $\pm 0.1\%$ отн. После изобарической закалки, сброса давления в сосуде и полного охлаждения, внутреннее устройство извлекалось из сосуда высокого газового давления, отбирались пробы флюида, а затем ампулы с образцами извлекались из молибденового реактора для последующего анализа фаз, образовавшихся во время опыта. В качестве исходного образца использовали кусочки химически чистого Fe. Химический состав полученных в опытах фаз (табл. 1, рис. 2) определяли с помощью цифрового электронного рентгеновского микроскопа CamScan MV2300 (“VEGA” TS 5130 MM), с

приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа “INCA” Energy 450 и WDS Oxford INCA Wave 700. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 kV с током пучка до 400 нА и времени набора спектров 50–100 сек. Содержание углерода в закаленных образцах после опытов (см. табл. 1, рис. 2) определяли по разнице между суммами проанализированных элементов и стехиометрической. Это содержание C в образцах дополнительно контролировалось анализом результатов масс – баланса опытов. Спектроскопия комбинационного рассеяния использована для подтверждения наличия растворенного водорода в закаленных образцах. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре RM1000 (“Renishaw”), оснащенном CCD-камерой, краевым фильтром и микроскопом “Leica” DMLM. Хроматограф “Кристаллюкс – 4000М” (ГЕОХИ РАН) использовался для количественного определения после опытов составов флюида и компонентов флюида, растворенного в образцах (аналитик С.Г. Наймушин). Методика хроматографического анализа кратко заключалась в следующем. С помощью специального приспособления из внутреннего устройства сосуда высокого газового давления отбирались пробы флюида в ампулы с солевым затвором (5 штук), из которых пробы флюида (по 500 мл.) шприцом последовательно вводились в газовую систему хроматографа для анализа. Таким образом, после каждого опыта проводилось 5 хроматографических анализов состава флюида для получения среднего значения. Для определения состава газа, растворенного в образцах в процессе опытов, твердый образец извлекался из ампулы и помещался в специальный нагреватель, встроенный в газовую систему хроматографа, который имел специальный клапан, предназначенный для напуска выделяющего газа в систему хроматографа. После окончательного нагрева образца в этом нагревателе (800°C) и выдержки при этой температуре, равной примерно 3 мин, открывали клапан и осуществляли напуск выделившегося газа в систему хроматографа для пятикратного анализа состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен спектр комбинационного рассеяния, полученный на образце из опыта № 2153, $T = 900^\circ\text{C}$, $P(\text{CH}_4) = 100$ МПа, время опыта 24 ч). Пики в области валентных колебаний водорода (4150–4215 cm^{-1}) в этом образце однозначно указывают на присутствие растворенного молекулярного водорода. Количественно концентрации водорода и метана, растворенных в образце Fe, а также состав флюида, который сформировался в опыте (изначально химически чистый метан), определяли с помощью хромато-

Таблица 1. Сравнение данных по растворимости H_2 и CH_4

Образец	P , МПа	T , °C	Растворимость H_2 ,		Растворимость CH_4	
			в Fe (мас. %)	во флюиде (об. %)	в Fe (мас. %)	во флюиде (об. %)
Fe+Fe ₃ C (опыт №2153)	100 (CH_4)	900	3×10^{-4}	10.8	1.4×10^{-4}	89.2
металлическое γ -Fe*	100 (H_2)	1250	4×10^{-2}	—	—	—
Расплав Fe**	0.1 (H_2)	1600	2.5×10^{-3}	—	—	—

* — по данным [11], ** — по данным [10].

графического анализа по методикам, кратко описанным в предыдущем разделе. Результаты представлены в табл. 1 в виде средних значений из пяти измерений.

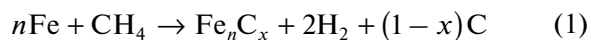
А количество водорода, извлеченного из включений самородного железа в габбро—долеритах горы Озерной Джалтульского траппового интрузива Сибирской платформы, составило 1.1 см³/г или 75% общего состава извлеченных газов ([12], табл. 4.3).

В отличие от ранее изученной системы Fe₃C—H₂ [8], в представленных опытах происходит пиролиз метана и активное взаимодействие образующегося углерода с Fe вплоть до синтеза карбида Fe₃C в ампулах на поверхности образцов (рис. 3). Свидетельством пиролиза метана при параметрах опытов служит большое количество сажи, обнаруженное в ампулах с образцами после опытов. Столь значительная степень пиролиза метана в опытах, вероятно, связана с каталитическим влиянием собственно образцов Fe, а также материала реактора и ампул. Каждый образец после опыта извлекался из ампул, распиливался поперек и подготавливался для последующего микрозондового анализа профилей содержания углерода (рис. 2). На рис. 3 представлены результаты микрозондового анализа распределения углерода в образцах после опытов № 2153 (длительность 24 ч) и № 2161 (длительность 16 ч).

Эти результаты свидетельствуют об активном взаимодействии углерода с Fe на поверхности образцов с формированием карбида Fe₃C в ампулах и о диффузионном распределении C в глубине образцов (рис. 3). Отметим характерные особенности результатов, связанные с разной длительностью опытов и разным материалом ампул. В 24-часовом опыте (№ 2153) (Fe в молибденовой ампуле) реакция образования Fe₃C реализуется на глубину образца Fe примерно на 50–70 мкм (рис. 3 а). Тогда как в сапфировой ампуле реакция образования Fe₃C при параметрах этого опыта не имеет места (рис. 3 в). В 16-часовом опыте (№ 2161) (Fe в молибденовой ампуле) реакция образования Fe₃C реализуется только на поверхности образца Fe (рис. 3 б). Тогда как в сапфировой ампу-

ле реакция образования Fe₃C при параметрах этого опыта также не имеет места (рис. 3 г). Эти результаты свидетельствуют, прежде всего, о кинетических особенностях реакции карбонизации железа при высоких давлениях метана. А с другой стороны, могут свидетельствовать о разных каталитических способностях пар Fe—Mo и Fe—сапфир (Al₂O₃).

Реакции, контролирующие взаимодействие Fe с метаном:



Вычитая (2) из (1), получим уравнение, описывающее реакцию во флюиде в присутствии металлической фазы:

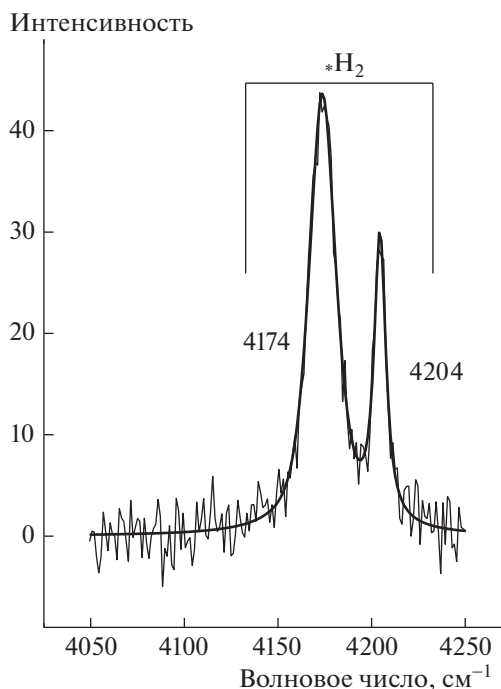


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния образца (опыт 2153) в области валентного колебания водорода [9].

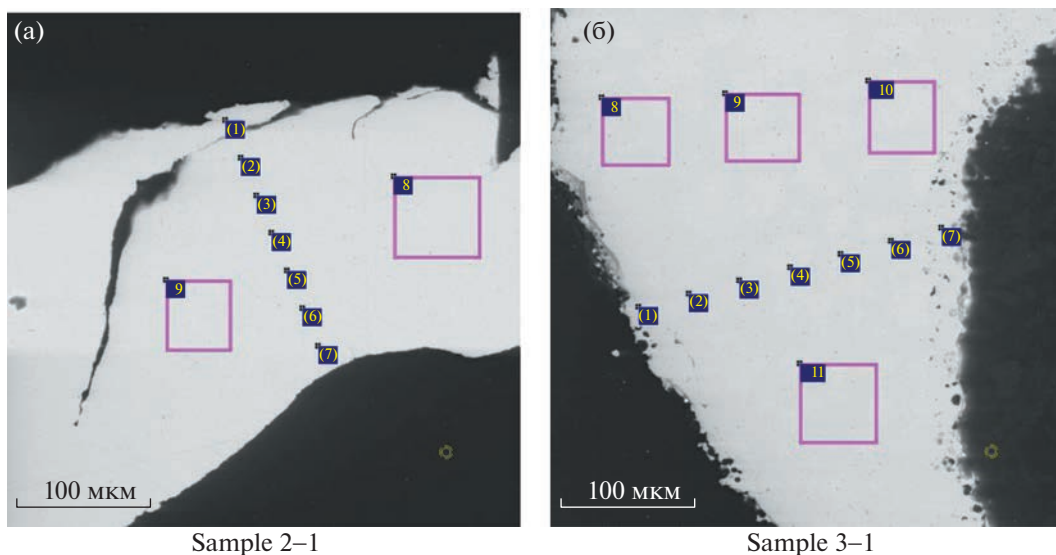


Рис. 2. Растровые микрофотографии в обратно-рассеянных электронах (BSE) после закалки образцов Fe под давлением метана, опыт № 2153, (а) – сапфировая ампула, (б) – молибденовая ампула. Точками 1–7 на обоих рисунках обозначены анализы, показанные соответственно на рис. 3 а и 3 в.

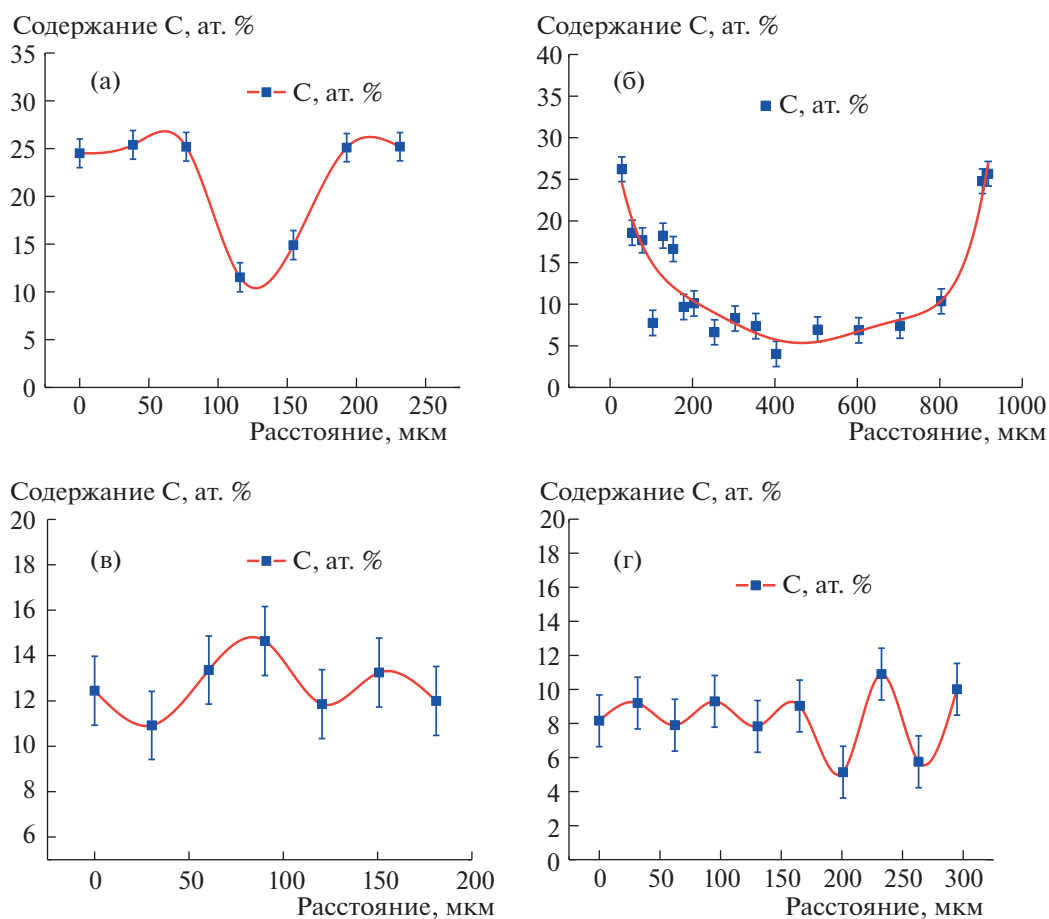


Рис. 3. Распределение углерода в образцах Fe после опытов под давлением метана 100 МПа. (а) – опыт № 2153, Fe в молибденовой ампуле; (б) – опыт № 2161, Fe в молибденовой ампуле; (в) – опыт № 2153, Fe в сапфировой ампуле; (г) – опыт № 2161, Fe в сапфировой ампуле.

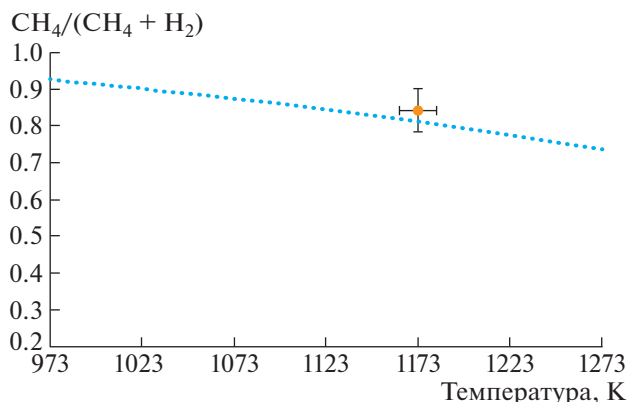


Рис. 4. Зависимость состава флюида от температуры при $P = 100$ МПа (точечная кривая). Цветная точка с отрезками погрешностей — состав флюида, определенный в опыте 2153.



В условиях насыщения углеродом ($a(\text{C}) = 1$) константа равновесия реакции (3) выражается:

$$K(3) = [f(\text{H}_2)]^2 / f(\text{CH}_4) = -[\Delta G^\circ(3) / RT] \quad (4)$$

В (4) $\Delta G^\circ(3)$ — стандартная свободная энергия реакции (3) при температуре ТК, $R = 8.314$ Дж/(К моль) — универсальная газовая постоянная, а $f(i)$ — фугитивность соответствующей частицы флюида:

$$f(i) = f^\circ(i) * X(i) * g(i) \quad (5)$$

где $f^\circ(i)$ — летучесть чистого газа i при соответствующих T и P , $X(i)$ — мольная доля газа во флюиде, $g(i)$ — коэффициент активности i газа в бинарном флюиде $\text{CH}_4\text{—H}_2$.

На рис. 4 показана расчетная кривая зависимости состава бинарного флюида ($X(\text{CH}_4) + X(\text{H}_2) = 1$) от абсолютной температуры при фиксированном давлении 100 МПа в условиях насыщения углеродом. Летучесть чистых газов рассчитывали по работе [13], а значения $g(i)$ — по работе ([14], уравнение 8).

На рис. 4 видно, что с повышением температуры в присутствии свободного углерода должен находиться все менее богатый метаном флюид. Расчет хорошо согласуется с экспериментально определенным составом флюидной фазы (рис. 4).

Наши опыты показывают, что повышение давления существенно уменьшает выход водорода при конверсии метана на металлическом железе. Предельное насыщение железа углеродом с образованием Fe_3C при 900°C за время 24 ч не достигается в объеме всего металла. При этом использование молибденовых ампул способствует более эффективному разложению CH_4 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.Г. Наймушину (ГЕОХИ РАН) за хроматографические анализы флюидной фазы и растворенных компонентов флюида в образцах после опытов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда, проект 22-27-00124.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood B.J. Hydrogen: an important constituent of the core? // Science. 1997. V. 278. P. 1727.
2. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Происхождение и флюидная эволюция Земли // Пространство и Время. 2010. Т. 1. С. 98—118.
3. Sweeney R. The role of hydrogen in geological processes in the Earth's interior // Solid State Ionics. 1997. V. 97. P. 393—97.
4. Williams Q., Hemley R.J. Hydrogen in the deep earth // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2001. V. 29. P. 365—418.
5. Narygina O., Dubrovinsky L.S., McCammon C.A., et al. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of fcc iron hydride FeH at high pressures and implications for the composition of the Earth's core // Earth and Planetary Science Letters. 2011. V. 307. P. 409—414.
6. Morard G., Andrault D., Antonangeli D., et al. Fe—FeO and Fe—Fe₃C melting relations at Earth's core—mantle boundary conditions: Implications for a volatile-rich or oxygen-rich core // Earth and Planetary Science Letters. 2017. V. 473. P. 94—103.
7. Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. Interaction of Fe and Fe₃C with hydrogen and nitrogen at 6—20 GPa: a study by in situ X-Ray diffraction // Geochemistry International. 2016. V. 54. P. 914—921.
8. Aranovich L.Y., Persikov E.S., Bukhtiyarov P.G., et al. Interaction of Fe₃C with hydrogen: On compatibility of carbon with hydrogen in metallic Fe // Petrology. 2021. V. 29 (6). P. 696—702.
9. Henghui Wang, Guangqiang Li, Jianghua Ma, Dong Zhao. The effect of methane decomposition on the formation and magnetic properties of iron carbide prepared from oolitic hematite // RSC Adv. 2017. 7. 3921—3927. <https://doi.org/10.1039/C6RA26166C>
10. Галактионова Н.В. Водород в металлах. Москва: Металлургия. 1967. 303 с.
11. Sugimoto H., Fukai Y. Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations // Acta Metallurgica et Materialia. 1992. V. 40 (9). P. 2327—2336.

12. Олейников Б.В., Округин А.В., Тошин М.Д. и др. Самородное металлообразование в платформенных базитах. Якутск: ЯФ СО АН СССР. 1985. 124 с.
13. Churakov S.V., Gottschalk M. Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: i. pure fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 2397–2414.
14. Аранович Л.Я. Флюидно-минеральные равновесия и термодинамические свойства смешения флюидных систем // *Петрология*. 2013. Т. 21. С. 588–599.

SOME FEATURES OF THE PROCESS OF INTERACTION OF IRON WITH METHANE AT A TEMPERATURE OF 900°C AND A PRESSURE OF 100 MPa

Academician of the RAS L. Ya. Aranovich^{a,b}, E. S. Persikov^a, P. G. Bukhtiyarov^a,
O. Y. Shaposhnikova^{a,#}, and A. N. Nekrasov^a

^a*Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

^b*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: olga_geolog@mail.ru*

Using the original high-gas pressure unit (IHPV), experiments were conducted for the first time on the interaction of iron with methane at a temperature of 900°C and a pressure of 100 MPa. Complex methods (microprobe, Raman spectroscopy, chromatography, mass balance calculations) are used for a thorough analysis of fluid compositions and metallic phases formed in experiments. For the first time, experimental and theoretical quantitative data on the composition of the fluid and the composition of the fluid components dissolved in the metal were obtained. Unlike the previously studied Fe₃C–H₂ system, in experiments, when Fe reacts with methane, there is an active interaction of carbon formed due to the pyrolysis of methane with iron up to the synthesis of Fe₃C carbide. The experiments have shown that increasing pressure inhibits significantly hydrogen yield during methane conversion on metallic iron. Carbon saturation of iron with the formation of Fe₃C is not complete within the entire volume of the metal during 24 h runs at 900°C. Employing molybdenum containers facilitates CH₄ decomposition.

Keywords: iron, methane, pressure, high temperature, interaction