

по подбору более дешевого сырья (концентраты, штейны, лом и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Виноградов В.Н.** Комплексное использование сырья в цветной металлургии.-М.: Металлургия, 1987. - 79 с.
2. **Прокопов И.В.** Проблемы комплексного использования сырья и создание безотходных производств в цветной металлургии // Цветные металлы. - 1985. - № 4. - С. 6-10.
3. **Шаньшуров М.И., Яценко Г.А.** Комплексное использование сырья на Среднеуральском медеплавильном заводе // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1985. - №10. - С. 34-45.
4. **Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М.** Общая металлургия. - М.: Металлургия, 1985. - 480 с.
5. **Набойченко С.С., Смирнов В.И.** Гидрометаллургия меди. - М.: Металлургия, 1974.- 272 с.
6. **Бахчисарайцева С.А., Гукасян Ж.Г., Кочинян А.А. и др.** Переработка медных концентратов методом сульфатизирующего обжига // Сб. науч.тр. / АРМНИИПромцветмет. - Ереван, 1996. - С. 205-210.
7. **Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н.** Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1986. - 463 с.
8. **Борок Б.А., Тепленко Б.Г., Соловьева З.В.** Получение чистого железного порошка химико-металлургическим способом // Порошковая металлургия. - Киев. - 1968. - № 9. - С. 100-104.
9. **Манукян Н.В., Андреасян А.А.** Технология получения чистых железных порошков из руд на основе содового рафинирования // Труды Всесоюзного семинара. - М., 1969. - С. 69-74.
10. **Манукян Н.В.** Технология порошковой металлургии. - Ереван: Айастан, 1986. - 232 с.
11. **Анциферов В.Н., Бобров Г.В. и др.** Порошковая металлургия и покрытия. - М.: Металлургия, 1987. - 729 с.
12. **Чуфаров Г.И. и др.** Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Металлургия, 1970. - 599 с.
13. **Мовсесян С.А.** Закономерности размещения рудных месторождений Армении. - М.: Недра, 1979. - 219 с.

ГИУА

20.05.1999

Изв. НАН и ГИУ Армении (сер. ТН), т. LII, № 3, 1999, с. 328-334.

УДК 669.43

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН, М.Э. САСУНЦЯН

МАКРОКИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ

Երկաթի քլորիդի ջրածնով վերականգնման անակցիայի օրինակով ստված է ստուգվել և անակցիաների մատրոկինետիկայի և մեխանիզմի վերլուծությունը: Ելնելով փորձագիտական տվյալներից, աստիճանաբար ինքնուրույնորեն նոր մոտեցումներով որոշվում է անակցիայի մեխանիզմը արագությամբ:

Дается анализ макрокинетики и механизма топохимических реакций на примере реакции восстановления хлорного железа водородом. С использованием нового подхода определяется удельная скорость реакции по экспериментальным данным.

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 10 назв.

An analysis of macrokinetics and mechanism of topochemical reactions is given on the example of FeCl_3 . A new method of investigation taking into consideration the specific rate of reaction determined by experimental data is used.

Ил. 4. Table 1. Ref. 10.

Проблема макрокинетики и механизма топохимических реакций с участием твердых веществ занимает ведущее место в химической кинетике. В основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии и др. лежат реакции этого типа. Возможность интенсификации этих процессов в значительной мере определяется состоянием макрокинетических исследований, развитие которых приобретает практический интерес [1-5].

В данной работе представлены макрокинетика и механизм топохимических реакций восстановления хлоридов металлов на примере реакции восстановления хлорного железа водородом, определена удельная скорость реакции с учетом экспериментальных данных [6].

Рассмотрим некоторые закономерности процессов восстановления хлорного железа водородом. Суммарный процесс восстановления может включать следующие макрокинетические акты: 1. Диффузия водорода из газового потока к внешней поверхности железа (внешняя диффузия). 2. Диффузия водорода в поры частиц FeCl_3 (внутренняя диффузия). 3. Адсорбция водорода на поверхности FeCl_3 и в твердом продукте реакции (в железе). 4. Растворение водорода в твердом продукте реакции (в железе). 5. Диффузия водорода, растворенного в железе, к поверхности раздела $\text{Fe} \cdot \text{FeCl}_3$. 6. Реакция восстановления FeCl_3 водородом на поверхности раздела твердых фаз. 7. Образование HCl и его десорбция. (Так как эти процессы кинетически эквивалентны описанным выше стадиям в обратном направлении, то их не будем рассматривать).

Рассмотрим эти стадии в отдельности применительно к кинетике восстановления хлорного железа водородом (рис.1). Как видно, получены типичные кривые, характерные для топохимических реакций. Причем максимумы кривых с увеличением скорости подачи водорода (\dot{V}_0) смещаются влево. Этого и следовало ожидать, так как время контакта (τ_c) уменьшается. Данные таблицы показывают, что степени превращения $\alpha_{\text{max}} = 3,0 \dots 3,3$ не зависят от скорости подачи водорода, тогда как скорость реакции \dot{V}_{max} значительно возрастает (от $0,58 \cdot 10^{-7}$ до $10,66 \cdot 10^{-7}$ моль/г·с) (табл.). Это означает, что процессы образования кристаллов железа не тормозятся внешней диффузией. При этом превалируют процессы роста

кристаллов ($\alpha_{\max} = \text{const}$), а не образования зародышей (центров кристаллизации).

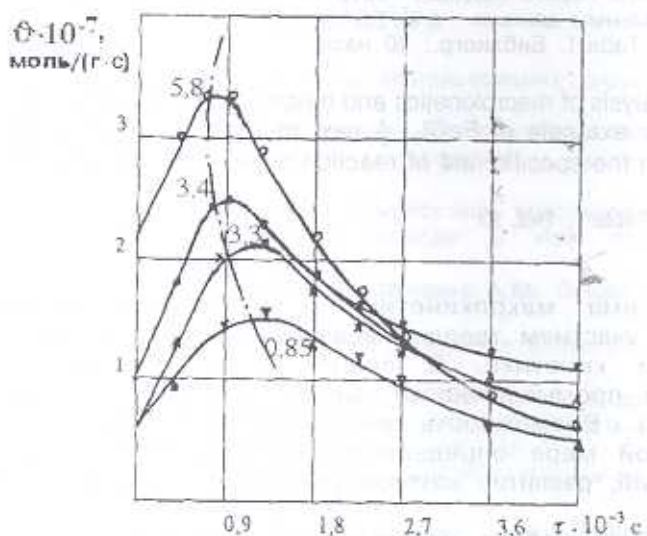


Рис. 1. Влияние скорости потока водорода ϑ_0 на кинетику восстановления FeCl_3 при 673 К (числа на кривых ϑ_0 , см/с)

Влияние внутридиффузионного торможения на процесс восстановления можно оценить сравнением максимальной скорости топомической реакции со скоростью произвольного гетерогенного катализа, осуществляемого без внутридиффузионного торможения, например, реакции дегидрирования этилового спирта. Дегидрирование происходит в кинетической области, и его скорость составляет 10^{-11} моль/см²·с. В случае восстановления хлорного железа водородом $\vartheta_{\max} = 10^{-7}$ моль/см²·с, т.е. реакции восстановления протекают быстрее по сравнению с реакцией дегидрирования. Это означает, что внутридиффузионное торможение не может быть лимитирующим.

Таблица
Кинетические параметры восстановления FeCl_3 водородом при 673 К

ϑ_0 , см/с	Параметры максимумов		
	$\alpha_{\max} \cdot 10^{-4}$, моль/г	$\tau_{\max} \cdot 10^{-2}$, с	$\vartheta_{\max} \cdot 10^{-7}$, моль/(г·с)
0,85	3,0	10,0	0,58
1,70	3,1	9,5	5,43
2,50	3,1	8,1	6,37
3,40	3,2	7,3	7,19
4,00	3,2	6,4	8,20
5,80	3,2	6,0	8,80
6,67	3,3	5,2	8,90
8,33	3,3	5,0	10,66

Рассмотрим теперь возможную роль стадий адсорбции, растворения и диффузии растворенного водорода в наблюдаемой кинетике реакции восстановления хлорного железа водородом. Можно принять, что концентрации хемосорбированного и растворенного в железе и FeCl_3 водорода близки к равновесным [7].

Исследуем влияние процессов переноса водорода в твердом теле на кинетику реакции. По мере протекания процесса поверхность твердой фазы увеличивается, что связано с увеличением толщины слоя железа на поверхности FeCl_3 . При этом изменяется соотношение между скоростями диффузии в твердом теле и химической реакцией на поверхности раздела твердых фаз. Увеличение толщины слоя железа влечет за собой увеличение скорости диффузии. По мере протекания процесса вероятность ее перехода в диффузионную область непрерывно возрастает.

Влияние диффузионного торможения на процесс восстановления зависит от степени превращения α , поэтому при определении кинетических параметров с разными степенями превращения могут наблюдаться изменения этих величин.

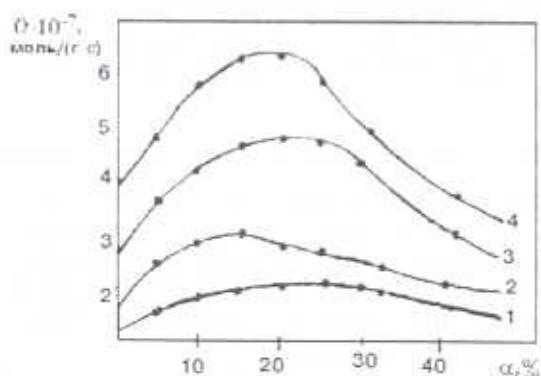


Рис. 2. Зависимость скорости реакции восстановления хлорного железа водородом от степени превращения α : 1 - 573, 2 - 673, 3 - 773, 4 - 873 К

Как видно из кинетики восстановления " $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$ " в координатах " $v-\alpha$ " (рис. 2), значению v_{max} соответствует $\alpha=20...25\%$. С увеличением степени превращения α скорость реакции закономерно снижается.

Исходя из экспериментальных данных, находим значение энергии активации, $E_a=38,27$ кДж/моль, т.е. реакция восстановления FeCl_3 водородом при малых степенях превращения (до $\alpha=20...25\%$) осуществляется в кинетической области. При высоких степенях превращения ($\alpha>20...25\%$) вследствие перекрывания кристаллитами (развитыми зародышами) друг друга, а следовательно, и реакционной поверхности, процессы смещаются в диффузионную область (период торможения), что фиксируется падением кривых на рис. 2.

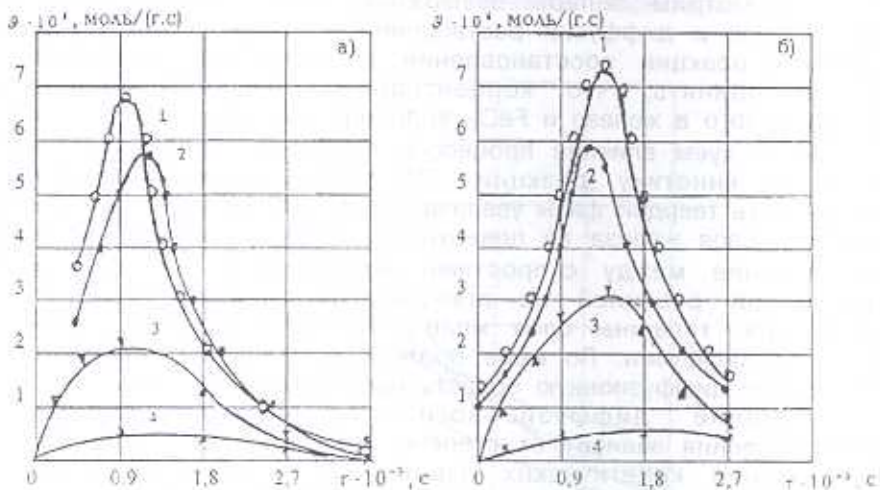


Рис.3. Кинетические кривые восстановления хлорного железа водородом: а - при концентрациях водорода: 1 - 100, 2 - 75, 3 - 50, 4 - 25% и $T=773$ К; б - при температурах: 1-773, 2 - 673, 3 - 573, 4 - 473 и 100%-й концентрации водорода

Представляют интерес кинетические исследования " $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$ " в температурном интервале 473...743К при различных концентрациях водорода (25...100%) с использованием аргона (рис. 3а, б). Как видно, характер кривых сохраняется и отвечает типично кинетическому режиму. С повышением температуры и концентрации водорода скорость реакций v возрастает, кривые приобретают выраженные максимумы.

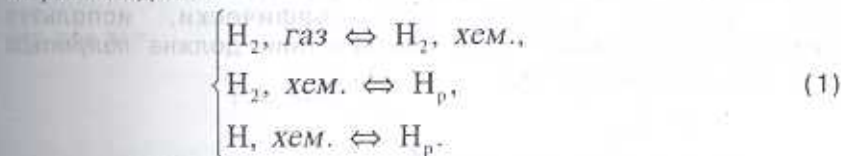
Предлагается следующее кинетическое уравнение удельной скорости реакции: $v_0 = K_0 \exp\left(\frac{957.39}{RT}\right) P_{\text{H}_2}^{0.8}$. Вид этого уравнения определяет механизм реакции и соотношение скоростей отдельных стадий реакции восстановления хлорного железа водородом. Поэтому кинетическое уравнение содержит информацию о механизме реакции.

Задача заключается в построении различных возможных схем механизма реакции восстановления хлорного железа водородом и составлении кинетического описания процесса для каждого из возможных вариантов с экспериментальными данными.

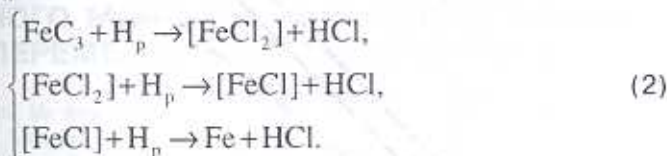
Рассмотрим возможные механизмы реакции восстановления хлорида железа. Транспорт водорода к реакционной поверхности осуществляется либо в результате адсорбции и растворения в хлориде, либо путем диффузии через слой образовавшегося продукта ($\alpha\text{-Fe}$).

В системе " $\text{FeCl}_3 - \text{H}_2$ " возможны следующие процессы:

Первая стадия:

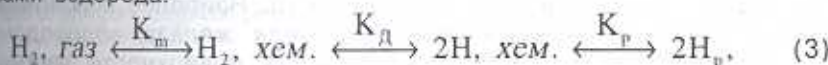


Вторая стадия:



Реакции восстановления (2) протекают в неравновесных условиях. По крайней мере, одна из стадий должна быть необратимой. В этом случае процесс будет квазистационарным, а наиболее медленная стадия - лимитирующей и практически необратимой.

При рассмотрении макрокинетики реакций восстановления, кроме стадии (2), следует учитывать равновесие между различными формами водорода:



где K_m , K_d , K_p - константы равновесия стадий: молекулярной и диссоциативной хемосорбции, растворения водорода.

Для анализа реакций (1) и (2) на вероятность их осуществления воспользуемся методикой [3, 6], в которой исследовались аналогичные топохимические реакции. Рассмотрим три возможных варианта. Лимитирующими являются:

1. Первая стадия. По данным [8, 9] получим

$$\vartheta_0 = K_1 a \sqrt{P_{\text{H}_2}}. \quad (4)$$

2. Вторая стадия, стадия I равновесна. В этом случае [5]

$$\vartheta_0 = \frac{K_1 K_2 a^2 P_{\text{H}_2}}{1 + K_1 a \sqrt{P_{\text{H}_2}}}. \quad (5)$$

3. Третья стадия, стадии I и II равновесны. По данным [8-10]:

$$\vartheta_0 = \frac{K_1 K_2 K_3 a^3 P_{\text{H}_2}^{1.5}}{1 + K_1 a \sqrt{P_{\text{H}_2}} + K_1 K_2 a^2 P_{\text{H}_2}}. \quad (6)$$

Для частных случаев:

$$\text{при } K_1 \gg K_2 \quad \vartheta_0 = \frac{K_1 K_2 a^3 P_{\text{H}_2}^{1.5}}{1 + K_1 a \sqrt{P_{\text{H}_2}}}. \quad (7)$$

$$\text{при } K_1 \ll K_2 \quad \vartheta_0 = \frac{K_1 K_2 a^3 P_{\text{H}_2}^{1.5}}{1 + K_1 K_2 a^2 P_{\text{H}_2}}. \quad (8)$$

$$\text{при } K_1 a \gg 1 \quad \vartheta_0 = \frac{K_2 K_3 a^2 P_{\text{H}_2}}{1 + K_2 a \sqrt{P_{\text{H}_2}}}. \quad (9)$$

Сопоставим полученные уравнения с экспериментальными данными. Удобнее сделать это графически, используя линеаризирующие координаты. При соответствии должна получиться линейная зависимость (рис. 4).

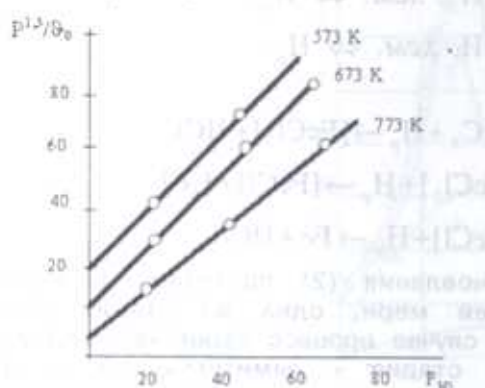


Рис.4. Проверка применимости уравнения (6) для описания кинетики восстановления хлорного железа водородом

Как видно, это достигается для стадии III. Наиболее вероятным механизмом реакции восстановления хлорида железа водородом является следующий: H_2 хемосорбируется на поверхности частиц $FeCl_3$ и растворяется в нем с образованием гидрохлорида. При этом концентрации хемосорбированного и растворенного водорода равновесны. Растворенный водород диффундирует к поверхности раздела фаз ($FeCl_3-Fe$), в области которой происходит гидрирование $FeCl_3$. Атомы водорода присоединяются последовательно, третий из них восстанавливает решетку железа до $\alpha-Fe$. Этот этап является наиболее медленным и лимитирует процесс восстановления в целом.

Таким образом, с учетом экспериментальных данных определена удельная скорость реакции на примере реакции восстановления $FeCl_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М.: Мир, 1972. - 554 с.
2. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1976. - С. 441-445.
3. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. - М.: Химия, 1974. - 224 с.
4. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. - М.: Металлургия, 1973. - 357 с.
5. Янт Д. Кинетика разложения твердого тела. - М.: ИЛ, 1961. - 482 с.
6. Джейкобс П., Томпкиис Ф. Химия твердого тела. - М.: ИЛ, 1961. - 482 с.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1984. - 463 с.
8. Richardson O., Nicol J., Parnell T. // Phil. Mag. - 1964. - V.8. - P. 52-54.
9. Bryan W.L., Dodge B.F. // AIChE Journal. - 1963. - V.9. - P. 233-236.
10. Кавтарадзе Н.Н. Изв. АН СССР. ОХЖ. - 1958. - С. 1045-1050.