

4. Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение. - М.: Металлургия, 1966. - 326.
5. Бокштейн С.З. Структура и механические свойства легированной стали. - М.: Металлургиздат, 1952. - 368 с.
6. Мошков А.Д. Пористые антифрикционные материалы. - М.: Машиностроение, 1968. - 208 с.
7. Заболотный Л.В., Мамакин Э.Т. Влияние состояния поверхности на предельное давление схватывания металлокерамических антифрикционных материалов // Повышение износостойкости и срока службы машин: Тез. докл. - Киев. - 1966. - Т. 3. - С. 43-48.

ГИУА

05.02.1997

Изв. НАН и ГИУ Армении (сер. ТН), т. LI, № 2, 1998, с. 160-164.

УДК 669.2/8:531.1

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

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

## **КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕДИ ВОДОРОДОМ**

Աստիճանաբար է պղնձի սնտրոլիդի և երկրորդի քլորացման գործընթացի կինետիկան իզոթերմ պայմաններում: Որոշված են դիսպերս պղնձափոշու ստացման պարամետրեր:

Изучена кинетика восстановления хлорной и хлористой меди водородом в изотермических условиях. Установлены параметры восстановления, обеспечивающие получение тонкодисперсного медного порошка.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

Kinetics for copper chloride and chlorine reduction by hydrogen in isothermal conditions has been investigated. Reduction parameters ensuring obtaining fine-dispersive copper powder are established.

Ил. 3. Table 1. Ref. 7.

Процессы восстановления хлоридов меди представляют интерес для порошковой металлургии, химической технологии и ряда других отраслей промышленности. Однако в литературе вопросы изучения кинетики восстановления хлоридов меди водородом освещены недостаточно полно [1]. Имеющиеся экспериментальные данные, главным образом, относятся к хлоридам других металлов [1-4].

Целью настоящей работы является исследование кинетики восстановления хлоридов меди водородом. В качестве исходных материалов служили химически чистые реактивы  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ , которые получали путем просушивания дигидратов хлоридов меди ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре 375...425 К в потоке хлористого водорода [4]. Исследования проводили на установке

проточного типа. Количество хлористого водорода определяли титрованием щелочью. Скорость газа и температуру во время опыта поддерживали постоянными. Предварительными опытами установлено, что при скоростях газового потока выше 0,1 л/мин влияния внешней диффузии не обнаруживалось. В этой связи эксперименты проводили при 0,1 л/мин, что соответствует времени контакта 20...80 с в температурном интервале 573...973 К. Зависимости степени восстановления хлоридов меди водородом установлены в изотермических условиях в температурном интервале 573...973 К при различной продолжительности опытов. Содержание водорода в реакционной газовой смеси составляло 100%.

Определено влияние температуры и продолжительности опытов на скорость восстановления хлоридов меди водородом (рис. 1). Как видно, характер восстановленных процессов идентичен, различие лишь в количественной оценке. Процесс протекает с заметной скоростью в течение 15...30 мин, затем скорость восстановления заметно падает. Активация процессов ярче выражена для хлорной меди (рис. 1а), чем для хлористой (рис. 1б). Так, если за 30 мин при 673 К степень восстановления хлористой меди составляет всего 45%, а при 973 К - 90 %, то для хлорной меди соответственно имеем 52% и 99%. Дальнейшее замедление скорости реакции связано с уменьшением реакционной поверхности, что является следствием расхода навески. Поверхность внешнего слоя твердых хлоридов меди составляет примерно 100 мм<sup>2</sup>. В обоих случаях медный порошок получается при более низких температурах (~773 К) и продолжительности 1 ч.

Для кинетического анализа процесса восстановления хлоридов меди водородом использовали уравнение [5]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  - доля вещества, прореагировавшего за время  $\tau$ ;  $k$ ,  $n$  - постоянные, трактовка которых дана в [6].

Полученные экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg\tau$ , что свидетельствует о применимости уравнения (1) для описания процесса. В случае  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  линии состоят из двух ветвей. Процесс восстановления хлорной меди протекает по двум стадиям с образованием хлористой меди, точка плавления которой лежит в этом же интервале температур. Используя найденные графическим путем величины  $k$  и  $n$  и уравнение Г.В. Саковича:

$$k_c = nk^{1/n}, \quad (2)$$

выполнен расчет констант скоростей реакции (табл.), зависимость которых от температуры удовлетворительно описывается уравнением типа

$$\lg k_c = A/T + B. \quad (3)$$

Величины кажущейся энергии активации процессов восстановления для  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4$  соответственно равны 59,99 и 60,74 кДж/моль для первой стадии и 44,89 кДж/моль для второй стадии.

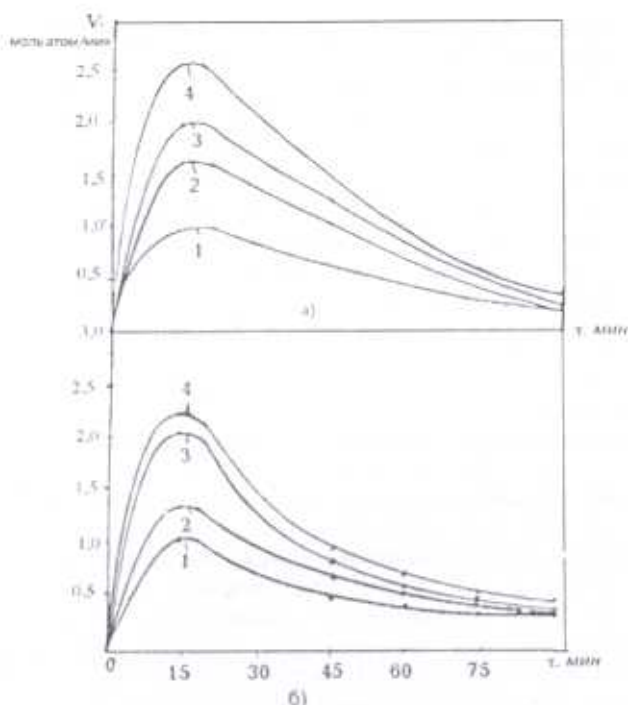


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления хлорной (а) и хлористой (б) меди водородом при температурах: 1 - 573; 2 - 673; 3 - 773; 4 - 873; 5 - 973 К

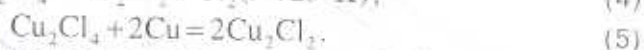
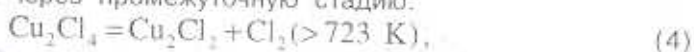
Таблица

Зависимости константы скорости ( $k_C$ ) и  $n$  процессов восстановления хлоридов меди водородом от температуры

Стадийность процесса	$k_C$				$n$				
	Тем-ра. К	673	773	873	973	673	773	873	973
$Cu_2Cl_2$ I		1,98	1,42	0,94	0,53	0,73	0,96	1,45	1,48
$Cu_2Cl_2$ I		1,78	1,07	0,85	0,53	1,01	1,10	1,50	1,56
$Cu_2Cl_4$ II		1,00	0,93	0,46	0,34	0,75	1,01	1,11	1,12

Исходя из значений энергии активации, а также  $n$ , можно полагать, что процесс восстановления хлористой меди располагается в кинетической области, а хлорной - в диффузионной. При низкой температуре восстановительная реакция протекает настолько медленно, что ее скорость намного меньше скорости диффузии, т.е. скорость всего процесса определяется химической стадией. С увеличением температуры скорость реакции возрастает, и определяющей стадией становится диффузия. Переход с химического на диффузионный механизм с повышением температуры вызван и другой причиной - образованием пленки на частицах медного порошка, по всей вероятности,  $Cu_2Cl_2$ . Близкие значения кажущейся энергии активации ( $\sim 60$  кДж/моль) в обоих случаях подтверждают, что процессы аналогичны при восстановлении

как хлорной, так и хлористой меди, т.е. восстановление хлорной меди происходит через промежуточную стадию:



Влияние концентрации водорода в газовой фазе на процесс восстановления хлоридов меди весьма существенно. Разбавление водорода осуществляли аргоном при концентрациях водорода 50, 80 и 100% (рис. 2). Заметим, что степень использования водорода составила 5...10%, т.е. во всех опытах имел место существенный избыток водорода. Из графика видно, что увеличение концентрации водорода в газовом потоке способствует значительному возрастанию скорости восстановления хлорной и хлористой меди. Степень восстановления хлористой меди ниже степени восстановления хлорной меди (рис. 2а, б).

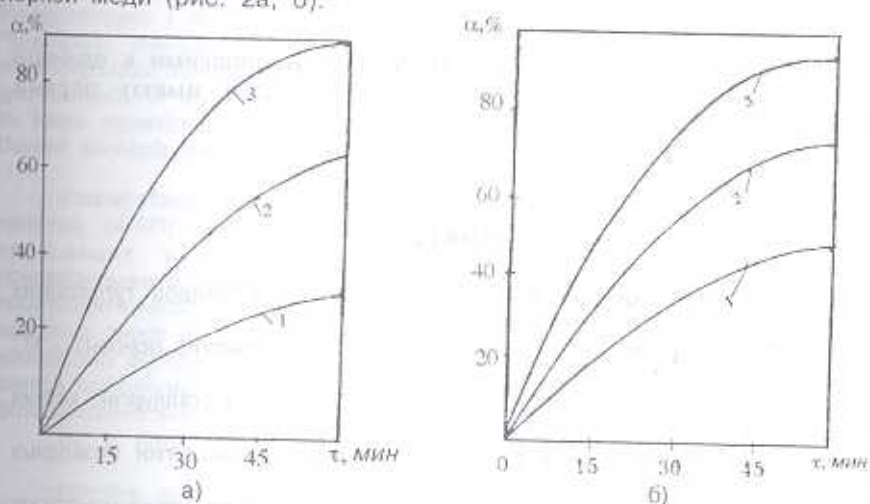


Рис. 2. Зависимость степени восстановления хлористой (а) и хлорной (б) меди от концентрации водорода.

1 - 50%; 2 - 80%; 3 - 100%

Для определения порядка реакции восстановления хлоридов меди водородом использовали уравнение Д.А. Франк-Каменецкого [7]:

$$dm/d\tau = \sqrt{2D'K'C^{n+1}/(n+1)}. \quad (6)$$

В условиях опытов значения  $D'$ ,  $K'$ , относящиеся к определенному соединению, постоянны, в связи с чем скорость реакции зависит только от концентрации хлора у поверхности. Поскольку в условиях эксперимента внешняя диффузия не лимитировала процесс в целом, концентрация водорода у поверхности может быть принята равной концентрации его в объеме. Тогда выражение (6) можно записать в следующем виде:

$$dm/d\tau = v = P'\sqrt{c^{n+1}}, \quad \lg V = P + (n+1)\lg C/2, \quad (7)$$

где  $P'$ ,  $P$  - константы.

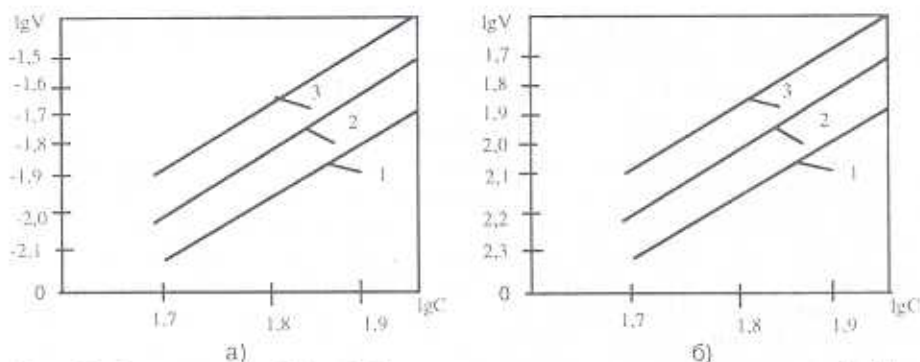


Рис. 3. Зависимость  $\lg V$  от  $\lg C$  для процесса восстановления хлорной (а) и хлористой (б) меди при концентрациях водорода: 1 - 50%; 2 - 80%; 3 - 100 %

Значения  $n$  для обоих случаев оказались близкими к единице (рис. 3), т.е. реакции восстановления хлоридов имеют первый порядок по водороду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. - М.: Metallurgy, 1981. - 180 с.
2. Хабаш Ф. Основы прикладной металлургии (теоретические основы). - М.: Metallurgy, 1975. - Т.1.- 380 с.
3. Коршунов Б.Г., Степанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. - М.: Metallurgy, 1970. - 295 с.
4. Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. - М.: Химия, 1970. - 412 с.
5. Ерофеев Б.В., Соколова Н.К. Таблицы для расчетов по топохимическому уравнению // Изв. АН БССР. 1963. - 58 с.
6. Белькевич П.И., Ерофеев Б.В. // Изв. АН БССР. - 1952. - № 5. - С. 162-165.
7. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия в твердых телах. - М.; -Л.: Изд. АН СССР, 1947. - 450 с.

ГИУА

17.06.1997