

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. П. ТАТИЕВСКАЯ, Г. И. ЧУФАРОВ и В. К. АНТОНОВ

**КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ДИССОЦИИИ ОКИСЛОВ  
МАРГАНЦА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 21 IX 1947)

Сопоставление скоростей восстановления и диссоциации ряда окислов, а также равновесных упругостей кислорода при диссоциации имеет большое значение для выяснения механизма и кинетики восстановительных металлургических процессов. Экспериментальным материалом по восстановлению и диссоциации окислов меди (1), а также окиси серебра было показано, что скорость восстановления этих окислов не находится в прямой зависимости от равновесной упругости кислорода при диссоциации и окислы с резко отличным сродством к кислороду могут иметь одинаковую скорость восстановления водородом или окисью углерода с единицы поверхности. Настоящая работа является дальнейшим продолжением наших исследований в указанном направлении.

Образцы окислов марганца были приготовлены следующим образом. Исходный препарат — химически чистый азотнокислый марганец высушивался и осторожно прокаливался при 290°С до постоянного веса. Для освобождения от упорно удерживающихся следов окислов азота навеска  $MnO_2$  перед каждым опытом прокаливалась при атмосферном давлении кислорода в течение 8 час. при 400°С.  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  получались разложением  $MnO_2$  в токе кислорода при 565°С и воздуха при 940°С, соответственно, до постоянного веса, точно отвечающего составу искомого окисла. Для определения величины поверхности окислов  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  снимались изотермы адсорбции азота при — 195°С и по точкам завершения мономолекулярного слоя вычислялись поверхности по методу Брунауэра, Емметта и Теллера (2). Исходная поверхность для  $MnO_2$  определена равной 2,31 м<sup>2</sup>/г, а для  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  поверхности одинаковы и равны 0,444 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 1  
Равновесные упругости кислорода  $P_{O_2}$  при диссоциации окислов марганца в мм Hg

	Температура в °К			
	500	700	900	1200
$MnO \rightarrow Mn + \frac{1}{2} O_2$ . . . . .	$1,65 \cdot 10^{-71}$	$2,76 \cdot 10^{-48}$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	$4,38 \cdot 10^{-24}$
$Mn_3O_4 \rightarrow 3 MnO + \frac{1}{2} O_2$ . . . . .	$6,18 \cdot 10^{-34}$	$0,94 \cdot 10^{-19}$	$7,2 \cdot 10^{-12}$	$1,83 \cdot 10^{-5}$
$3 Mn_2O_3 \rightarrow 2 Mn_3O_4 + \frac{1}{2} O_2$ . . . . .	$2,52 \cdot 10^{-10}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$	120,5
$2 MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2} O_2$ . . . . .	$1,32 \cdot 10^{-4}$	3,52	945	—

Опыты по кинетике восстановления проводились в вакуумной аппаратуре (1) с циркуляцией газа в замкнутом пространстве и вымораживанием паров воды. По уменьшению давления водорода за определенный промежуток времени определяли скорость восстановления. Диссоциация изучалась в другой аппаратуре с очень малым объемом, в которой по увеличению давления кислорода за единицу времени высчитывалась скорость диссоциации.

Равновесные упругости кислорода при диссоциации окислов марганца, приведенные в табл. 1, вычислены по известному термодинамическому уравнению

$$\lg P_{O_2}^{1/2} = -\frac{H_{298}}{4,573 T} + \frac{S_{298}}{4,573} + a \frac{f(T/298)}{4,573}, \quad (1)$$

в котором  $H_{298}$  — стандартная теплота реакции при постоянном давлении,  $S_{298}$  — стандартная энтропия реакции,  $T$  — температура в °K,  $f(T/298) = \ln(T/298) + 298/T - 1$ ,  $a$  — алгебраическая сумма теплоемкостей участвующих в реакции веществ. Результаты же наших опытов по определению равновесной упругости кислорода при диссоциации  $MnO_2$  и  $Mn_2O_3$  приведены в табл. 2.

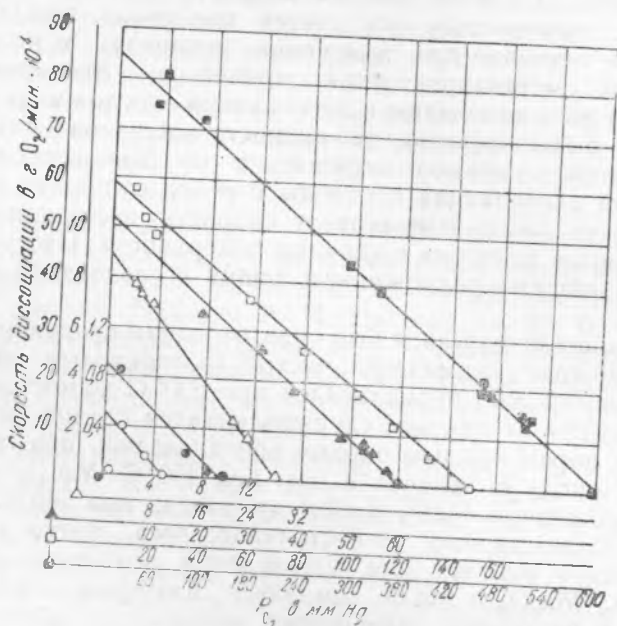


Рис. 1. Зависимость скорости диссоциации  $Mn_2O_3$  от давления кислорода в газовой фазе

При относительно низких температурах экспериментально определенные  $P_{O_2}$  хорошо совпадают с расчетными. Как видно из приведенных табл. 1 и 2, окислы марганца резко отличаются от упругости диссоциации, например, при  $900^\circ K$   $P_{O_2}$  для  $MnO_2$  в  $3 \cdot 10^3$  раза больше, чем над  $Mn_2O_3$ , и в  $10^{14}$  раз больше, чем над  $Mn_3O_4$ .

Результаты опытов по исследованию кинетики диссоциации  $Mn_2O_3$  (рис. 1), так же как и  $MnO_2$ ,  $CuO$  (1),  $Ag_2O$ , показали справедливость следующей зависимости скорости диссоциации от давления кислорода в газовой фазе:

$$V_{\text{дисс}} = K(P_{O_2} - p_{O_2}),$$

т. е. скорость диссоциации пропорциональна разности между равновесной упругостью кислорода  $P_{O_2}$  и давлением кислорода в газовой

фазе  $p_{O_2}$ . Согласно равновесным упругостям диссоциации и резко отличной скорости диссоциации окислов марганца можно было ожидать значительно большую скорость восстановления  $MnO_2$  по сравнению с  $Mn_2O_3$  и особенно по сравнению с  $Mn_3O_4$ . В действительности же восстановление всех трех окислов марганца протекает легко и количественно до  $MnO$  (рис. 2), причем во всех случаях скорости восстановления весьма велики по сравнению с диссоциацией окислов и поэтому механизм восстановительных процессов нельзя мыслить каким-то образом связанным с освобождением кислорода путем диссоциации.

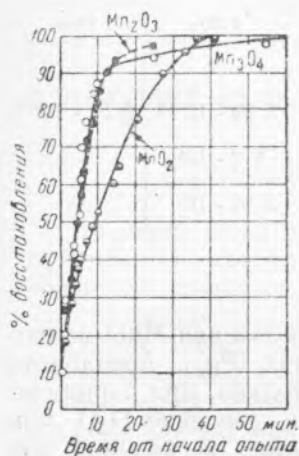


Рис. 2. Восстановление  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  водородом при  $500^\circ C$  и  $p_{H_2} = 200$  мм Hg

Таблица 2

Сравнение вычисленных равновесных упругостей кислорода при диссоциации окислов марганца с полученными экспериментальным путем

Наименование окисла	Темп-ра в $^\circ K$	$p_{O_2}$ вычисл. в мм Hg	$p_{O_2}$ найд. в мм Hg	
			дисс.	окисл.
$MnO_2$ . .	700	3,52	3,6	обратная реакция не имеет места
$MnO_2$ . .	750	19,63	20—23	3,7
$Mn_2O_3$ . .	1000	3,98	3,0	14,5
$Mn_2O_3$ . .	1050	10,98	10,0	46,0
$Mn_2O_3$ . .	1100	27,60	28—30	116,5
$Mn_2O_3$ . .	1150	50,40	72	

Приблизительно одинаковым скоростям восстановления  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  соответствуют близкие значения кажущейся энергии активации, вычисленной по уравнению Аррениуса  $V = Ae^{-E/RT}$  по опытным данным:  $E_{\text{восст}} MnO_2 = 24\,000$  кал./моль,  $E_{\text{восст}} Mn_2O_3 = 22\,000$  кал./моль,  $E_{\text{восст}} Mn_3O_4 = 22\,000$  кал./моль, тогда как энергия активации процесса диссоциации значительно больше, а именно  $E_{\text{дисс}} Mn_2O_3 \cong 60\,000$  кал./моль.

Диссоциация  $MnO_2$  до  $Mn_2O_3$  имеет место в той же температурной области, в которой легко и количественно протекает восстановление, и потому энергии активации обоих этих процессов не так резко отличаются друг от друга. Однако и в этом случае удаление кислорода из твердой фазы в присутствии восстановителя происходит главным образом за счет реакции с адсорбированными молекулами водорода и только в незначительной степени путем диссоциации окисла с освобождением свободного кислорода. Например, при  $527^\circ C$  максимальная скорость удаления кислорода от 1 г  $MnO_2$  путем диссоциации при  $p_{O_2} = 0$  равна  $0,6 \cdot 10^{-4}$  г  $O_2$ /мин., а путем восстановления при  $p_{H_2} = 200$  мм Hg и температуре  $500^\circ C$  значительно большая, около  $150 \cdot 10^{-4}$  г  $O_2$ /мин. Трудная восстановимость  $MnO$  до металла является следствием установления равновесия в газовой фазе при ничтожно малом содержании в нем паров воды.

Константы равновесия при восстановлении окислов марганца водородом при разных температурах приведены в табл. 3 и вычислены как частное от деления константы равновесия реакции диссоциации окислов марганца  $K_{Mn_m O_n}$  на константу равновесия реакции диссоци-

ации водяного пара  $K_{H_2O}$  при той же температуре:

$$K_p = \frac{K_{Mn_m O_n}}{K_{H_2O}} = P_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (2)$$

Таблица 3

Константы равновесия при восстановлении окислов марганца водородом

	Температура в °К				
	500	700	900	1200	2500
$MnO + H_2 \rightarrow Mn + H_2O$ . . . . .	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$5,62 \cdot 10^{-8}$	$5,89 \cdot 10^{-6}$	$9,55 \cdot 10^{-3}$
$Mn_2O_4 + H_2 \rightarrow 2MnO + H_2O$ . . . . .	$7,24 \cdot 10^4$	$4,37 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	—
$3Mn_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Mn_2O_4 + H_2O$ . . . . .	$4,68 \cdot 10^{16}$	$2,19 \cdot 10^{12}$	$7,24 \cdot 10^9$	$3,09 \cdot 10^7$	—
$2MnO_2 + H_2 \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O$ . . . . .	$3,39 \cdot 10^{19}$	$2,69 \cdot 10^{14}$	$3,89 \cdot 10^{11}$	—	—

Как видно из табл. 3, только в случае восстановления  $MnO$  равновесие устанавливается при очень малых значениях  $P_{H_2O}$ , преодолеть которые не представляется возможным. Действительно, при парциальном давлении водорода в 200 мм Hg равновесное давление  $H_2O$  при  $800^\circ K = 9,56 \cdot 10^{-7}$  мм Hg, т. е. ничтожной величине, и водяной пар в таком количестве всегда может присутствовать в газовой фазе хотя бы за счет газовой выделенности стекла, и поэтому восстановление  $MnO$  не может иметь места. При  $1000^\circ K$   $P_{H_2O}$  при восстановлении  $MnO = 6,78 \cdot 10^{-5}$  мм Hg. Простой расчет показывает, что для полного восстановления 1 г  $MnO$  при  $1000^\circ K$  и давлении  $H_2 = 200$  мм Hg надо пропустить над навеской для увода образующихся водяных паров около 4 000 000 л абсолютно сухого водорода. Следовательно, трудная восстановимость  $MnO$  должна быть объяснена очень малым значением  $P_{H_2O}$  при равновесии, и этим  $MnO$  действительно резко отличается от всех остальных окислов марганца.

Результатами настоящего исследования подтверждается представление о механизме восстановления, связанном с адсорбцией молекул восстановителя на поверхности окисла, поверхностной реакцией и десорбцией газообразных продуктов реакции, причем наиболее медленной стадией является поверхностная реакция, на которую оказывает тормозящее влияние адсорбция газообразных продуктов реакции. Такой механизм вполне объясняет то весьма важное наблюдение, что окислы с резко различным сродством к кислороду могут иметь одинаковую скорость восстановления водородом или окисью углерода при равной величине реакционной поверхности.

Институт химии и металлургии  
Уральского филиала Академии Наук СССР

Поступило  
21 VIII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1005 (1946). <sup>2</sup> S. Brinauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).