

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

**О СКОРОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА  
ВОДОРОДОМ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 18 VII 1949)

В настоящей работе проведено исследование скоростей восстановления  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$  окисью углерода и дано сравнение скоростей восстановления этих окислов водородом и окисью углерода.

Исходным материалом служили образцы окислов марганца, которые были использованы в опытах по восстановлению водородом (1), с определенной поверхностью.

Методика, аппаратура и условия проведения опытов сохранялись одинаковыми с предыдущей работой, и поэтому результаты опытов по восстановлению обоими газообразными восстановителями вполне сравнимы.

Для опытов бралась навеска 1 г окисла и исследование проводилось в замкнутой аппаратуре с циркуляцией газа и вымораживанием газообразного продукта реакции — углекислоты — в ловушке, погруженной в жидкий азот. О скорости реакции судили по уменьшению давления за определенный промежуток времени. Опыты проводились при начальных давлениях газа-восстановителя 50, 100 и 200 мм рт. ст. и в температурном интервале 350—500° через каждые 50°.

Восстановление указанных окислов как водородом, так и окисью углерода в исследованной области температур и давлений протекает легко до  $MnO$ , и для удобства расчетов восстановление до  $MnO$  принято за 100%.

Восстановление  $MnO_2$

Экспериментальный материал по восстановлению  $MnO_2$  приведен на рис. 1, где показана зависимость скорости восстановления от давления водорода или окиси углерода при постоянных температуре и содержании кислорода в твердой фазе, указанном на кривых процентом восстановления. При других температурах получилась аналогичная картина. Как видно из рис. 1, восстановление  $MnO_2$  окисью углерода протекает со значительно большей скоростью, чем водородом. Следует отметить также различный характер зависимости скорости восстановления от давления газа-восстановителя. В то время как для водорода с понижением давления скорость реакции падает пропорционально давлению, для окиси углерода наблюдается степенная зависимость скорости от давления.

Кажущаяся энергия активации, вычисленная на основании кинетических данных, для восстановления  $MnO_2$  окисью углерода оказалась равной 16,2 ккал/моль, а для восстановления водородом значительно большей 24,0 ккал/моль.

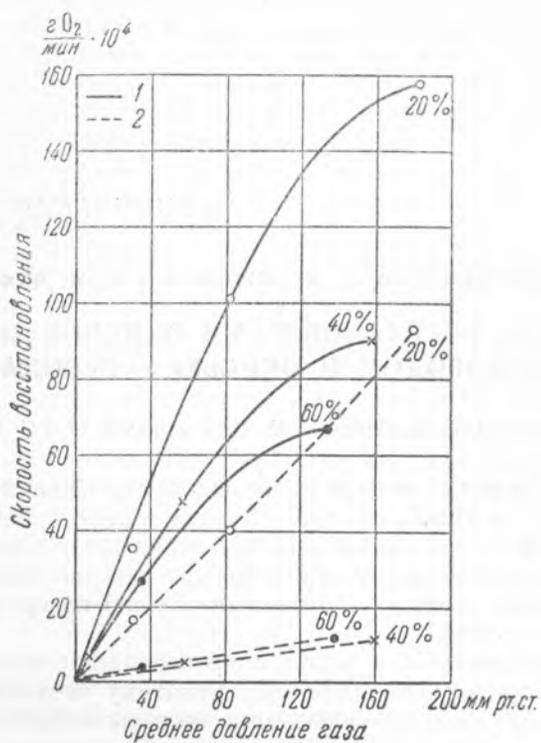


Рис. 1. Влияние давления газа на скорость восстановления  $MnO_2$  окисью углерода (1) и водородом (2) при  $450^\circ$  и постоянном содержании кислорода в твердой фазе

### Восстановление $Mn_2O_3$

Автокаталитический характер восстановления  $Mn_2O_3$  окисью углерода обнаруживается в опытах, проведенных с малым давлением газавосстановителя — около 0,5 мм рт. ст., т. е. только в начальной стадии развития реакционной поверхности.

Различное поведение  $Mn_2O_3$  по отношению к газу-восстановителю показано на рис. 2, на котором приведена зависимость скорости восстановления водородом и окисью углерода от давления газа при постоянной температуре и содержании кислорода в твердой фазе. Из рис. 2 видно, что восстановление  $Mn_2O_3$  окисью углерода протекает быстрее, чем водородом при низких процентах восстановления. При высоких процентах (выше 40%) имеет место обратная зависимость. Это связано с преимущественным восстановлением  $Mn_2O_3$  до  $Mn_3O_4$  в первой половине процесса и дальнейшим восстановлением  $Mn_3O_4$  до  $MnO$  в конечной стадии процесса, причем  $Mn_3O_4$  совершенно иначе относится к газу-восстановителю.

Кажущаяся энергия активации для восстановления  $Mn_2O_3$  окисью углерода определена равной 28,0 ккал/моль, а для восстановления водородом 22,0 ккал/моль.

В отличие от вышеуказанных двух окислов марганца, восстановление  $Mn_3O_4$  окисью углерода протекает медленнее, чем водородом. На рис. 3 показана зависимость скорости восстановления этого окисла от давления газа при постоянной температуре и содержании кислорода в твердой фазе. Из рис. 3 видно, что характер зависимости скорости реак-

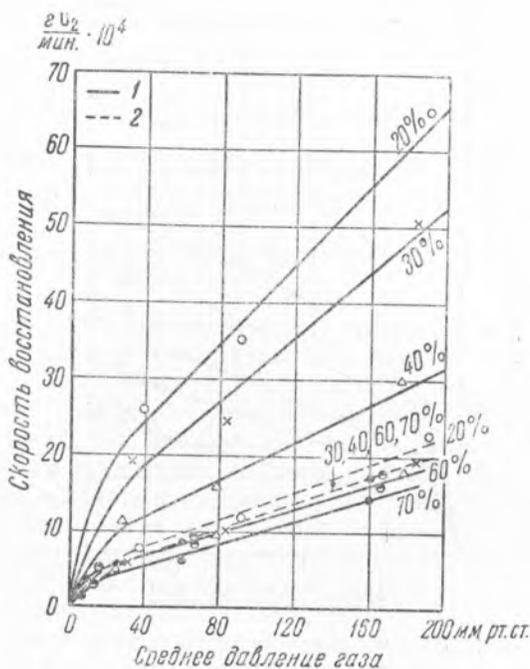


Рис. 2. Влияние давления газа на скорость восстановления  $Mn_3O_4$  окисью углерода (1) и водородом (2) при  $450^\circ$  и постоянном содержании кислорода в твердой фазе

ции от давления для обоих восстановителей одинаков, но при любом содержании кислорода в твердой фазе восстановление  $Mn_3O_4$  водородом протекает быстрее, чем окисью углерода.

Кажущаяся энергия активации для восстановления  $Mn_3O_4$  окисью углерода определена равной 25,5 ккал/моль, а для восстановления водородом 22,0 ккал/моль.

Приведенный выше экспериментальный материал указывает на разное поведение окислов марганца по отношению к газу-восстановителю и не подтверждает распространенного мнения о том, что окись углерода является во всех случаях худшим восстановителем по сравнению с водородом. Различное поведение окислов по отношению к газу-восстановителю подтверждает адсорбционно-каталитический механизм восстановления окислов металлов. При лучшей адсорбции молекул данного восстановителя и при наиболее благоприятной конфигурации их на поверхности окисла скорость восстановления будет больше, так как последняя определяется поверхностной реакцией, если процесс не лимитируется диффузией восстановителя к реакционной поверхности и отсутствует значительное замедляющее влияние газообразных продуктов реакции. Два последних условия были соблюдены при проведении опытов настоящей работы.

Различным скоростям восстановления окислов марганца водородом

и окисью углерода соответствуют и разные значения кажущейся энергии активации, но не во всех случаях меньшей энергии активации соот-

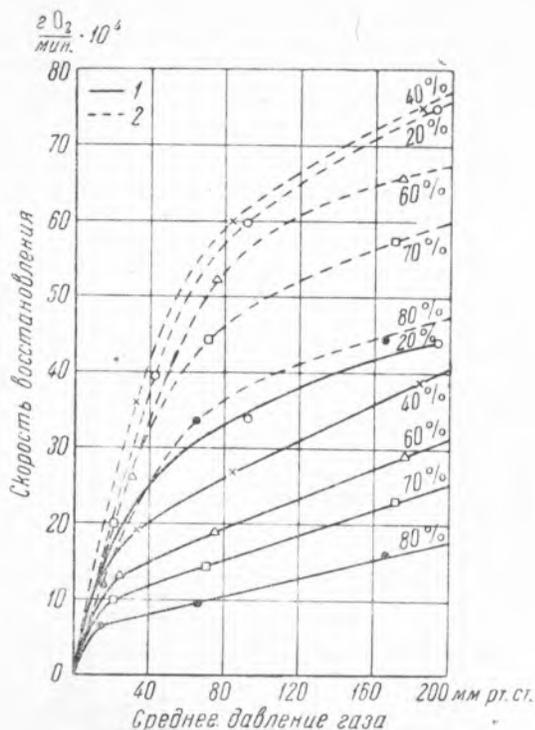


Рис. 3. Влияние давления газа на скорость восстановления  $Mn_2O_3$  окисью углерода (1) и водородом (2) при  $500^\circ$  и постоянном содержании кислорода в твердой фазе

ветствует большая скорость реакции, так, для  $Mn_2O_3$  установлена обратная зависимость. Последнее обстоятельство, очевидно, связано со значительным увеличением предэкспоненциального множителя в выражении абсолютной скорости реакции.

Институт химии и металлургии  
Уральского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
16 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и В. К. Антонов, Изв. АН СССР ОТН, № 3, 371 (1948).