

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД и О. А. ЕСИН

**ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ  
И ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 17 IV 1950)

1. Изучение диссоциации доломита привело авторов <sup>(1)</sup> к заключению, что медленной стадией этого процесса является акт кристаллохимического превращения. Трудности его осуществления связаны с необходимостью пространственной дифференциации ионов, первона-чально равномерно распределенных в решетке доломита и обособливающихся при его диссоциации в две самостоятельные фазы ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgO}$ ). Подобное перераспределение ионов требует существенных перемещений их. При низких температурах процесс затрудняется течением этой стадии, вследствие чего равновесие достигается чрезвычайно медленно.

В упомянутой работе выяснилось, что введение в систему солей щелочных металлов резко ускоряет процесс. Это обстоятельство было объяснено тем, что соли, адсорбируясь на реакционной поверхности, способствуют поверхностной миграции ионов, обеспечивая тем самым ускорение кристаллохимического преобразования.

В связи с этим было высказано предположение, что описанные свойства доломита типичны для достаточно широкого класса соединений, реакции которых ведут к появлению продуктов, требующих для своего формирования существенных пространственных перемещений конструктивных элементов решетки исходного вещества.

Для проверки справедливости сказанного исследовалось восстановление хромита железа водородом и углеродом, а также диссоциация карбида кальция.

2. Первая стадия процесса восстановления хромита железа



подобна в вышеуказанном отношении диссоциации магнезиальной части доломита. В той и другой реакции имеет место разрушение относительно малостойкой составляющей двойной соли ( $\text{MgCO}_3$  и  $\text{FeO}$ ). Оно осуществляется при относительно низких температурах, при которых подвижность ионов мала. Кроме того, в обоих случаях происходит распад сложного вещества на два более простых, требующий пространственного перераспределения частиц кристаллической решетки. Поэтому можно ожидать, что особенности процесса, обнаруженные при диссоциации доломита, в известной мере будут свойственны и восстановлению хромита.

С целью проверки этого были проведены опыты, в которых использовался актибинский хромит (состав:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  53,25%;  $\text{FeO}$  19,19%;

MgO 12,26%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,71% и SiO<sub>2</sub> 6,71%), графит, содержащий 0,21% золы, и чистый, осущененный водород.

Сперва была сделана попытка изучить условие равновесия первой стадии восстановления хромита углеродом. С этой целью из эквимолярной смеси хорошо растертых\* и смешанных хромита и графита готовились брикеты. Затем в вакуумной установке они подвергались тщательному обезгаживанию при 200°. Далее образцы нагревались в герметической печи до исследуемой температуры (от 500 до 950°). Несмотря на длительные изотермические выдержки (15 часов), ни при одной из исследованных температур не удалось достигнуть равновесия; давление в системе непрерывно возрастало.

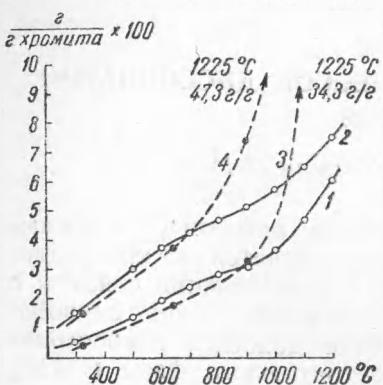
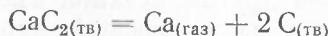


Рис. 1. Кинетика восстановления хромитов водородом: 1 — без добавок, 2 — с добавкой 3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, и углеродом: 3 — без добавок, 4 — с добавкой 3% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

ленной стадией которых является перераспределение ионов. Однако ускоряющее действие поташа в данном случае существенно меньше, чем при диссоциации доломита. Вероятно, это связано с сохранением плотной структуры и после первой стадии восстановления, в течение которой удалялось относительно небольшое количество кислорода. Это обстоятельство должно затруднить диффузию поташа к реакционной зоне и осложнить взаимодействие восстановителя с хромитом.

Ускоряющее действие поташа проявляется также и при восстановлении других сложных соединений, состоящих из малостойкой и трудно восстановимых частей. Примером может служить реакция ильменита (FeO·TiO<sub>2</sub>) с восстановителями, которая, как впервые показали Э. В. Брицке, К. Х. Тагиров и И. В. Шманенков (2), сильно облегчается в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3. Диссоциация карбида кальция по реакции



формально отличается от предыдущих тем, что здесь образуется лишь один твердый продукт, а именно графит. Однако для формирования его базисных слоев необходимы существенные перемещения сдвоенных атомов углерода, образующих анионную часть карбида кальция. В связи с этим можно предположить, что при диссоциации CaC<sub>2</sub> (так и при других реакциях с его участием, ведущих к выделению гра-

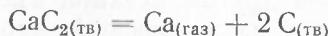
фитом) равновесие устанавливается крайне медленно.

Изучение кинетики процесса проводилось в горизонтальной трубчатой печи, в которую на лодочке вводился либо 1 г хромита (восстановление водородом), либо его смеси с графитом. Данные, полученные при различных температурах и при продолжительности каждого опыта, равной 1 часу, приведены на рис. 1.

Из него видно, что восстановление хромита углеродом протекает быстрее, чем водородом, и заметно ускоряется в присутствии поташа. Отсюда напрашивается вывод, что, подобно диссоциации доломита, восстановление хромита определяется, повидимому, скоростью кристаллохимических превращений, медленной стадией которых является перераспределение ионов. Однако ускоряющее действие поташа в данном случае существенно меньше, чем при диссоциации доломита. Вероятно, это связано с сохранением плотной структуры и после первой стадии восстановления, в течение которой удалялось относительно небольшое количество кислорода. Это обстоятельство должно затруднить диффузию поташа к реакционной зоне и осложнить взаимодействие восстановителя с хромитом.

Ускоряющее действие поташа проявляется также и при восстановлении других сложных соединений, состоящих из малостойкой и трудно восстановимых частей. Примером может служить реакция ильменита (FeO·TiO<sub>2</sub>) с восстановителями, которая, как впервые показали Э. В. Брицке, К. Х. Тагиров и И. В. Шманенков (2), сильно облегчается в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3. Диссоциация карбида кальция по реакции



формально отличается от предыдущих тем, что здесь образуется лишь один твердый продукт, а именно графит. Однако для формирования его базисных слоев необходимы существенные перемещения сдвоенных атомов углерода, образующих анионную часть карбида кальция. В связи с этим можно предположить, что при диссоциации CaC<sub>2</sub> (так и при других реакциях с его участием, ведущих к выделению гра-

\* Фракция „дно“ на стандартном наборе сит.

фита) медленной стадией процесса является миграция углерода, необходимая для досстройки решетки графита. Это в свою очередь, позволяет ожидать ускорения процесса при введении в систему солей.

Действительно, опыты, проведенные в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.), показали, что предварительно измельченный и брикетированный технический (78%) карбид кальция разлагается весьма медленно вплоть до  $1200^\circ$ . Так же ведет он себя и в присутствии железа. Напротив добавки солей существенно ускоряют процесс, что видно из табл. 1.

Еще интенсивнее протекает диссоциация при  $1300^\circ$  (см. рис. 2).

Понижение количества добавок до 1% лишь немного уменьшает скорость процесса; она остается попрежнему большей, чем для чистого карбида.

Из приведенных данных следует, что при продолжительном взаимодействии хлористый натрий, а также поташ становятся относительно менее эффективными добавками, что связано с их летучестью и восстановлением до металла<sup>(3)</sup>.

Действие добавок и в данном случае заключается, повидимому, в том, что анионы адсорбированных солей, взаимодействуя с катионами кальция из решетки карбида, ослабляют их связь с углеродом. Последний приобретает большую подвижность и способен быстрее формировать решетку графита. С этой точки зрения, влияние соли должно

быть тем больше, чем прочнее связь ее аниона с катионом решетки карбида и чем слабее она с катионом добавки.

В самом деле,  $\text{CaF}_2$  обладает большим ускоряющим действием, чем  $\text{CaCl}_2$ , так как ионы фтора сильнее взаимодействуют с поверхностными катионами кальция из решетки карбида, чем анионы хлора. Далее особо эффективное влияние  $\text{BaCl}_2$  обусловлено тем, что в нем связь между ионами заметно слабее, чем в  $\text{CaCl}_2$  ( $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$ ).

Поэтому следовало бы ожидать, что эффективность галогенидов больше, чем в щелочно-земельных.

Однако большая летучесть первых приводит к тому, что ввозится не кальций, а щелочной металл и его галогенид, благодаря чему добавка  $\text{NaCl}$  либо превращается в хлорид щелочно-земельного металла, либо испаряется.

Интенсифицирующее действие солей имеет место и для других реакций с участием карбида кальция, в результате которых выделяется графит.

Так технологический процесс производства кальций-цианамида:



осуществляется в присутствии хлористого или фтористого кальция. При этом введение 2—5%  $\text{CaF}_2$ <sup>(4)</sup> понижает кажущуюся энергию ак-

Таблица 1

Влияние добавки солей (в количестве 5%) на скорость разложения карбида кальция (в %) при  $1200^\circ$

Добавка	1 час	2 часа	3 часа
$\text{CaF}_2$ . . .	3,95	6,00	7,20
$\text{CaCl}_2$ . . .	3,80	5,73	6,95
$\text{BaCl}_2$ . . .	5,58	9,25	13,79
$\text{NaCl}$ . . .	5,02	6,41	7,03

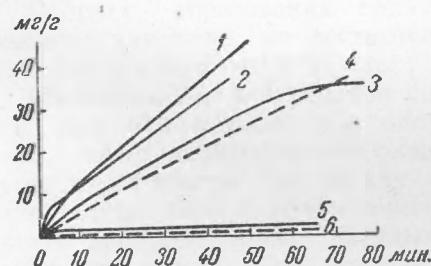


Рис. 2. Кинетика диссоциации карбида кальция при  $1300^\circ$ : 1 — с добавкой 5%  $\text{CaF}_2$ , 2 — с добавкой 5%  $\text{CaCl}_2$ , 3 — с добавкой 5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $1330^\circ$ ), 4 — с добавкой 5%  $\text{NaCl}$  ( $1330^\circ$ ), 5 — с добавкой 10% железа, 6 — без добавок

щелочных металлов должна быть больше, чем в щелочно-земельных.

Однако большая летучесть первых приводит к тому, что ввозится не кальций, а щелочной металл и его галогенид, благодаря чему добавка  $\text{NaCl}$  либо превращается в хлорид щелочно-земельного металла, либо испаряется.

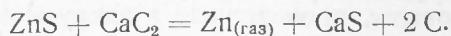
Интенсифицирующее действие солей имеет место и для других реакций с участием карбида кальция, в результате которых выделяется графит.

Так технологический процесс производства кальций-цианамида:

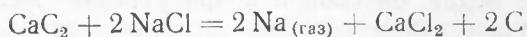


осуществляется в присутствии хлористого или фтористого кальция. При этом введение 2—5%  $\text{CaF}_2$ <sup>(4)</sup> понижает кажущуюся энергию ак-

тивации процесса от 53 до 33,5 ккал/моль. Аналогичное действие солей наблюдалось<sup>(5)</sup> и при восстановлении сульфида цинка по реакции



Наконец, в силу тех же обстоятельств, реакция



существенно ускоряется<sup>(3)</sup> от добавок фтористых кальция и натрия.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
14 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Есин, П. В. Гельд и С. И. Попель, ЖПХ, 22, 354 (1949). <sup>2</sup> Э. В. Брикке, К. Х. Тагиров и И. В. Шманенков, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 13 (1941).  
<sup>3</sup> П. В. Гельд, А. С. Микулинский, М. С. Полякова и А. П. Селянский, ЖПХ, 20, 781 (1947). <sup>4</sup> Н. Н. Франк и Н. Эндер, Zs. phys. Chem., (A), 184, 127 (1939). <sup>5</sup> L. Hackspill et M. L. Yungeleisch, C. R., 223, 181 (1946).