

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД и О. А. ЕСИН

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

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

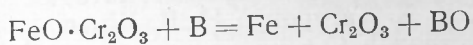
1. Изучение диссоциации доломита привело авторов ⁽¹⁾ к заключению, что медленной стадией этого процесса является акт кристаллохимического превращения. Трудности его осуществления связаны с необходимостью пространственной дифференциации ионов, первоначально равномерно распределенных в решетке доломита и обособляющихся при его диссоциации в две самостоятельные фазы (CaCO_3 и 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 (MgCO_3 и 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 актюбинский хромит (состав: Cr_2O_3 53,25%; FeO 19,19%;

MgO 12,26%; Al₂O₃ 9,71% и SiO₂ 6,71%), графит, содержащий 0,21% золы, и чистый, осушенный водород.

Сперва была сделана попытка изучить условие равновесия первой стадии восстановления хромита углеродом. С этой целью из эквимолекулярной 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.

Таким образом при восстановлении хромита, как и при диссоциации доломита, 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.

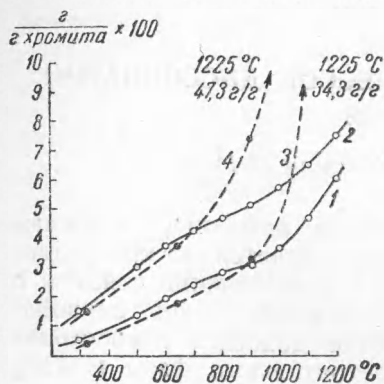


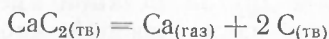
Рис. 1. Кинетика восстановления хромитов водородом: 1 — без добавок, 2 — с добавкой 3% K₂CO₃, и углеродом: 3 — без добавок, 4 — с добавкой 3% K₂CO₃

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, мед-

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 восстанавливаемых частей. Примером может служить реакция ильменита (FeO·TiO₂) с восстановителями, которая, как впервые показали Э. В. Брицке, К. Х. Тагиров и И. В. Шманенков (2), сильно облегчается в присутствии K₂CO₃.

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 вдвоенных атомов углерода, образующих анионную часть карбида кальция. В связи с этим можно предположить, что при диссоциации CaC₂ (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 достройки 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° . 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° (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 (3).

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, CaF_2 обладает большим ускоряющим действием, чем CaCl_2 , так как ионы фтора сильнее взаимодействуют с поверхностными катионами кальция из решетки карбида, чем анионы хлора.

Далее особо эффективное влияние BaCl_2 обусловлено тем, что в нем связь между ионами заметно слабее, чем в 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 щелочных металлов должна быть больше, чем в щелочно-земельных.

Однако большая летучесть первых приводит к тому, что возгоняется не кальций, а щелочной металл и его галогенид, благодаря чему добавка 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-цианамид:



осуществляется в присутствии хлористого или фтористого кальция. При этом введение 2—5% CaF_2 (4) понижает кажущуюся энергию ак-

Таблица 1

Влияние добавки солей (в количестве 5%) на скорость разложения карбида кальция (в %) при 1200°

| Добавка | 1 час | 2 часа | 3 часа |
|-----------------------|-------|--------|--------|
| CaF_2 . . . | 3,95 | 6,00 | 7,20 |
| CaCl_2 . . . | 3,80 | 5,73 | 6,95 |
| BaCl_2 . . . | 5,58 | 9,25 | 13,79 |
| NaCl . . . | 5,02 | 6,41 | 7,03 |

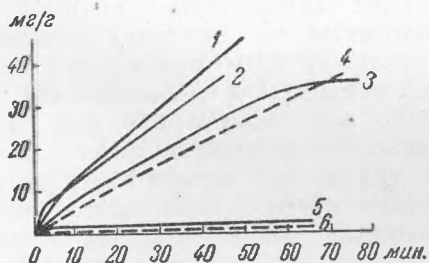
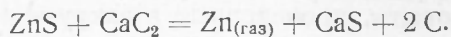
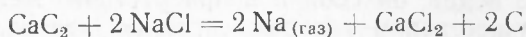


Рис. 2. Кинетика диссоциации карбида кальция при 1300° : 1 — с добавкой 5% CaF_2 , 2 — с добавкой 5% CaCl_2 , 3 — с добавкой 5% K_2CO_3 (1330°), 4 — с добавкой 5% NaCl (1330°), 5 — с добавкой 10% железа, 6 — без добавок

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



Наконец, в силу тех же обстоятельств, реакция



существенно ускоряется ⁽³⁾ от добавок фтористых кальция и натрия.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
14 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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