

П. В. ГЕЛЬД, В. Г. ВЛАСОВ и Н. Н. СЕРЕБРЕННИКОВ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 2 IV 1951)

Вопрос о механизме прямого восстановления окислов металлов является одним из наименее экспериментально разработанных в теоретической металлургии.

Наиболее распространенная и верная точка зрения на особенности этого взаимодействия была развита в работах (1-8). Согласно этой точке зрения, восстановление окислов металлов углеродом происходит по следующей схеме:



В пользу такого представления говорит относительно высокая скорость взаимодействия (1, 3) и малая чувствительность к совершенству контакта реагентов (3, 6, 9).

В ряде работ иностранных авторов (10-15) высказываются иные, неверные предположения о природе этих взаимодействий. В них допускается, что окисел реагирует непосредственно с углеродом, минуя стадию промежуточного образования окиси углерода.

Баукло с сотрудниками (11-14) развили гипотезу, согласно которой восстановление окисла не прекращается с формированием между реагентами прослойки металла благодаря диффузии через нее углерода к поверхности окисла (см., например, (16)). В тех же случаях, когда металл практически не растворяет углерод (например, медь), предполагается (15), что процесс осуществляется за счет непрерывного обновления (?) поверхности окисла. Затем Баукло полагает, что в случае прямого восстановления окислов образуются «первичные» газообразные продукты реакции определенного состава. Развивая соображения, сходные со взглядами Таммана и Зворыкина, он пытался доказать, что состав «первичной» газовой смеси ($\text{CO} + \text{CO}_2$) определяется упругостью диссоциации окисла — чем она выше, тем богаче продукты реакции двуокисью углерода.

Таким образом, перечисленные авторы пытаются установить связь между термодинамическими характеристиками реагентов и механизмом взаимодействия. На недопустимость этого уже указывалось (18).

Соображения Баукло о возможности диффузии углерода к окислу через слой продукта реакции были подвергнуты критике в работах (2, 7).

Коэффициенты диффузии углерода (D_c) намного меньше константы скорости прямого восстановления. Кроме того, углерод не может диффундировать через низшие окислы, возникающие при ступенчатом восстановлении высших. Наконец, полностью отсутствует параллелизм между скоростями восстановления различных окислов и D_c через

конденсированные продукты реакции. В силу этого нельзя сводить восстановление лишь к диффузии углерода.

Большие сомнения вызывают также высказывания Таммана и Баукло о составе «первичных» продуктов рассматриваемых реакций. Сомнения в достоверности данных Баукло еще больше усиливаются после рассмотрения использованной им методики экспериментирования. Исследования осуществлялись при сравнительно высоком давлении (форвакуум); предварительная обработка реагентов не могла обеспечить их должной чистоты и, в частности, удаления адсорбированных газов; применение больших масс брикетированной шихты (40 г) и интенсивное течение реакции обусловливали энергичное развитие вторичных взаимодействий. Вследствие этого при проведении опытов улавливались далеко не «первичные» продукты реакции.

Методические недочеты опытов Баукло делали целесообразным постановку новых исследований механизма и кинетики прямого восстановления окислов металлов.

Описываемые ниже опыты по восстановлению окиси хрома и закиси марганца графитом проводились в вакуумной установке. Тщательно растертые и прокаленные при 1250° в вакууме компоненты смешивались в определенной пропорции в ступке и брикетировались в цилиндры диаметром 8 мм и высотой 2—6 мм. Брикет помещался в фарфоровую лодочку и вводился в жаровую трубку установки. С помощью форвакуумного и двух ртутно-конденсационных насосов система эвакуировалась, и шихта в течение 1 часа обезгаживалась на холоду при давлении около 10^{-5} мм рт. ст. После этого на лодочку с шихтой надвигалась нагретая до заданной температуры печь, и опыт проводился в течение определенного периода времени.

Газообразные продукты реакции непрерывно удалялись насосами, а содержащаяся в них углекислота вымораживалась в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Ее количество определялось по окончании опыта путем испарения в отключенную от системы ловушку и измерения давления вакуумметром (1 мм рт. ст. в ловушке соответствует примерно $3 \cdot 10^{-4}$ г CO_2).

При такой постановке опытов возникали некоторые погрешности, связанные с адсорбцией воздуха брикетами при их приготовлении. Повидимому, однако, вызванные этим ошибки были невелики. Контрольными опытами установлено, что при нагревании предварительно растертого и дегазированного графита в описанной установке до 1000° в глубоком вакууме потеря в весе составляла всего 0,04%, что находится почти на границе точности использованной аппаратуры.

Результаты, полученные при изучении кинетики восстановления окиси хрома и закиси марганца, приведены в табл. 1.

В этой сводке прежде всего обращает на себя внимание то, что количество образующейся углекислоты оставалось во всех опытах неизменным. Это обстоятельство позволяет заключить, что двуокись углерода образуется лишь в самый начальный период взаимодействия, повидимому, за счет адсорбированного кислорода; последующее же развитие реакции сопровождается образованием практически чистой окиси углерода.

Температурная зависимость скорости восстановления окиси хрома удовлетворительно описывается уравнением:

$$\lg v \frac{\text{мг}}{\text{г} \cdot \text{час}} = - \frac{49\,400}{4,575 T} + 9,63;$$

аналогичная зависимость для восстановления закиси марганца имеет вид:

$$\lg v \frac{\text{мг}}{\text{г} \cdot \text{час}} = - \frac{47\,000}{4,575 T} + 8,84,$$

Скорость восстановления окиси хрома и закиси марганца графитом в вакууме

Состав шихты	Т-ра в °	Продолжи- тельность в час.	Вес брикета в г.	На 1 г шихты	
				давление в ловушке в мм рт. ст.	убыль веса брикета в г
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}_{\text{граф}}$	850	1	6,5772	2,9	0,0011
	940	1	6,7606	2,96	0,0056
	1010	1	5,9186	3,3	0,0140
	1051	1	6,7094	3,5	0,0250
	1117	1	7,8828	2,9	0,0610
	1151	1	5,0230	2,9	0,1172
	900	2	5,4080	3,3	0,0048
	940	2	5,6732	3,0	0,0120
	900	2	5,4884	2,6	0,0075
$\text{MnO} + 4\text{C}_{\text{граф}}$	950	1	1,0168	4	0,0024
	1000	1	1,0310	4	0,0051
	1050	1	1,0280	4,3	0,0114
	1160	1	1,0560	4	0,0372
	1000	5	1,4706	4,5	0,0160

откуда следует, что кажущиеся энергии активации этих процессов * (49 400 кал для окиси хрома и 47 000 кал для закиси марганца) весьма близки между собой и практически совпадают с таковой для реакции газификации графита углекислотой, для которой E колеблется, по данным (19), в пределах 44 000—52 000 кал.

Это дает основание полагать, во-первых, что при восстановлении окиси хрома и закиси марганца скорость процесса определяется одной и той же медленной стадией, и, во-вторых, что ею является этап (II) газификации углерода углекислотой. Иными словами, полученные температурные зависимости могут рассматриваться не только как надежное обоснование справедливости двухступенчатого механизма прямого восстановления, но и как указание на то, что медленной стадией взаимодействия является второй его этап (II).

Сказанное находится в хорошем согласовании с взглядами С. З. Рогинского (20), согласно которым для большинства топохимических реакций вдали от равновесия энергия активации E примерно равна тепловому эффекту процесса ΔH , а вблизи от равновесия $E > \Delta H$.

Кроме того, найденные значения E для процессов прямого восстановления дают основания полностью отвергнуть возможность стадийного восстановления с преддиссоциацией исходного реагента, так как распады MnO , Cr_2O_3 и $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ характеризуются тепловыми эффектами (соответственно 186 000, 178 000, 164 000), намного превышающими кажущиеся энергии активации процесса прямого восстановления. И, наконец, постоянство E для различных взаимодействий можно рассматривать, с одной стороны, как довод против диффузионного (в духе Баукло) их характера, а с другой стороны, как обоснование кинетического режима изучаемых процессов, в которых определяющую роль играет газификация углерода углекислотой.

* Подобные же величины были позднее получены и для прямого восстановления окиси цинка и фосфата кальция.

В дополнение к описанным выше опытам было изучено взаимодействие окиси хрома и закиси марганца с графитом при атмосферном давлении. Если бы скорость процесса лимитировалась диффузией углерода, изменение давления не должно было бы существенно сказаться на суммарной скорости процесса. Более того, если бы восстановление окислов осуществлялось путем непосредственно их взаимодействия с углеродом (в соответствии с Баукло (15)), то повышение давления должно было бы понизить скорость реакции. Однако, как видно из рис. 1, при переходе от вакуума к атмосферному давлению скорость восстановления, наоборот, существенно увеличивается*.

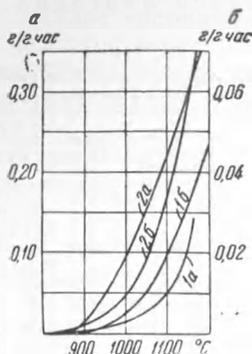


Рис. 1. Температурная зависимость скорости прямого восстановления в вакууме (1) и при атмосферном давлении (2). а — окись хрома, б — закись марганца

Такой характер изменения скорости с давлением легко может быть объяснен двухступенчатым механизмом прямого восстановления. При увеличении давления увеличивается число соударений молекул газа о поверхности окисла и углерода.

Поскольку из двух этапов восстановительного взаимодействия лимитирующим является этап (II), постольку ускорение процесса с ростом давления следует в первую очередь отнести за счет ускорения регенерации окиси углерода.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
12 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Байков, *Металлург*, № 3, 5 (1926).
- ² А. А. Байков и А. С. Тумарев, *Изв. АН СССР, ОТН*, № 1, 25 (1937).
- ³ И. А. Соколов, *Доменный процесс*, 1938.
- ⁴ М. А. Павлов, *Металлургия чугуна*, ч. II, 1945.
- ⁵ Б. В. Старк, *Расчеты по теории металлургических процессов*, 1935.
- ⁶ M. Bodenstern, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **51**, 365 (1927).
- ⁷ О. А. Есин и П. В. Гельд, *Усп. хим.*, **18**, 658 (1949).
- ⁸ М. М. Лейбович, *Металлург*, № 10, 48 (1936).
- ⁹ Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников, *Химическая термодинамика в цветной металлургии*, ч. 1, 1933.
- ¹⁰ G. Tamman u. A. Sworykin, *Zs. anorg. allgem. Chem.*, **170**, 62 (1928).
- ¹¹ W. Baukloh u. R. Durrer, *Arch. f. d. Eisenhüttenwes.*, **4**, 455 (1930/31).
- ¹² W. Baukloh u. Y. Zimmermann, *Stahl u. Eisen*, **53**, No. 5, 172 (1933).
- ¹³ W. Baukloh u. R. Durrer, *ibid.*, **54**, No. 26, 673 (1934).
- ¹⁴ W. Baukloh u. R. Durrer, *Zs. anorg. allgem. Chem.*, **222**, 189 (1935); *Iron and Steel Inst.*, **23**, 1 (1934).
- ¹⁵ W. Baukloh u. Springrum, *Zs. anorg. allgem. Chem.*, **230**, 315 (1937).
- ¹⁶ П. П. Будников и А. С. Бережной, *Реакция в твердых фазах*, 1949.
- ¹⁷ Д. А. Франк-Каменецкий, *Усп. хим.*, **7**, 1277 (1938).
- ¹⁸ П. В. Гельд и О. А. Есин, *Изв. АН СССР, ОТН*, № 6, 899 (1946).
- ¹⁹ Л. А. Булис, *ЖТФ*, **16**, 82 (1946).
- ²⁰ С. З. Рогинский, *ЖФХ*, **12**, 427 (1938).

* Аналогично влияние давления на кинетику восстановления окиси цинка.