

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ (II)
РАЗЛИЧНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ
УСЛОВИЯХ

Е.Г. ГРИГОРЬЯН, О.М. НИАЗЯН И С.Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 20 III 2006

Изучено взаимодействие оксида меди (II) с углеродом, полиэтиленом, полистиролом и уротропином в температурном интервале 20-1000°C с использованием дериватографического метода анализа. Показано, что реакция, приводящая к восстановлению металла из оксида, в случае полиэтилена и полистирола протекает по сравнению с углеродом при более низких температурах (начало реакции восстановления 290 и 320°C, соответственно, вместо 430°C) и с более низкой энергией активации (163 ± 4 и 125 ± 4 кДж/моль, соответственно, вместо 230 ± 8 кДж/моль). В исследованном диапазоне скоростей нагрева (2,5-20°/мин) уротропин не восстанавливает медь из оксида меди (II), что связано с низкой температурой его разложения и удаления из системы.

Рис. 7, библиографических ссылок 22.

При изучении процессов восстановления оксидов металлов в качестве восстановителей часто используют газы, такие, как водород [1,2], оксид углерода [3,4], а из твердых восстановителей употребляются углерод [5-7], активные металлы [8], а также кремний [9]. В литературе описаны случаи использования в качестве восстановителя метана и продуктов его цепного окисления [10,11].

Как показано в работе [12], твердыми восстановителями могут служить также органические соединения, которые содержат разные восстанавливающие элементы (C, H) и получили название «комбинированные восстановители». Нами ранее изучалось восстановление оксида меди (II) одним из таких комбинированных восстановителей – полистиролом с использованием дифференциально-термического метода [13].

При помощи этого метода возможно исследование химических реакций и физико-химических превращений, сопровождающихся экзо- или эндотермическими эффектами. Указанные тепловые эффекты могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа (ДТА), характеризующегося высокой чувствительностью. Во многих случаях превращения сопровождаются также изменением массы, которое может быть с большой точностью определено при помощи термогравиметрического метода (ТГ) [14,15].

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований восстановления оксида меди углеродом и рядом комбинированных восстановителей с помощью дифференциально-термического метода анализа. Проведена кинетическая обработка полученных экспериментальных данных для расчета эффективных кинетических параметров протекающих реакций.

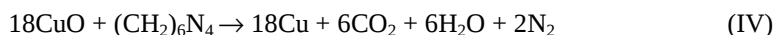
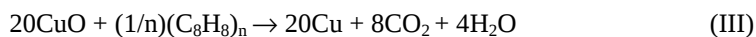
Экспериментальная часть

Исследования проводились на дериватографической установке марки “Derivatograph MOM Q-1500” (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило произвести одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Установка позволяет наблюдать за поведением изучаемой системы в режиме линейного нарастания температуры до 1000°C со скоростью нагрева от 2,5 до 20°C/мин.

Данный метод анализа позволил одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры с постоянной скоростью [16]. В качестве исходных реагентов использовались: порошкообразный оксид меди (II) (ГОСТ 6539-71, “ч.д.а.”) дисперсностью ~30÷50 мкм, углерод марки П-803 (ламповая сажа с удельной поверхностью 36 м²/г), полиэтилен марки Д-277 (ГОСТ 277276-273), полистирол марки ПЭС-1 (ГОСТ 20282-74) и уротропин (ТУ 6-09-09-353-74).

Исследованы реакции восстановления оксида меди (II) углеродом, полиэтиленом (ПЭ), полистиролом (ПС) и уротропином (УР) в условиях линейного нагрева в потоке азота и гелия.

При подготовке исходных смесей соответствующие молярные соотношения между реагентами были подобраны исходя из стехиометрии нижеприведенных реакций:



Образцы массой 100 или 200 мг, подготовленные путем предварительного перемешивания исходных порошков, помещались в тигель и нагревались до необходимой температуры с заданной скоростью. Отдельно изучалось также поведение самих комбинированных восстановителей (ПЭ, ПС и УР) в аналогичных условиях нагрева.

Результаты и их обсуждение

Система CuO-C

Дериватограмма, полученная для смеси 2CuO+C, приведена на рис. 1.

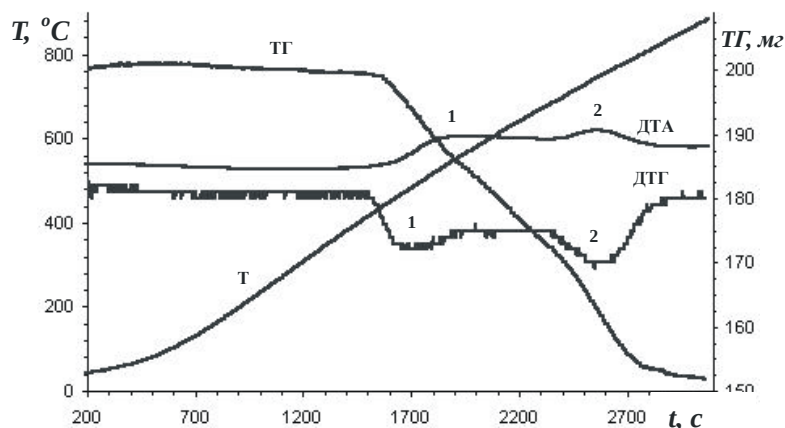


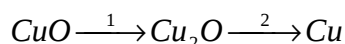
Рис. 1. Дериватограмма смеси 2CuO+C; V=20°/мин; m=200 мг.

Согласно дериватограмме, в данной системе имеет место экзотермическое двухстадийное превращение (кр. ДТА), следующее из ТГ и ДТГ кр. 1, 2. Температурные интервалы протекания стадий в случае повышения температуры со скоростью 20°/мин составляют:

для первой стадии: от 430 до 650°С

для второй стадии: от 650 до 850°С

Наличие стадийности, предположительно, можно объяснить образованием оксида меди (I) в промежуточной (первой) стадии и ее дальнейшим восстановлением до металлической меди:



Протекание реакции по вышеуказанной схеме подтверждено термогравиметрическими и дифференциально-термогравиметрическими исследованиями. Общее изменение массы, согласно кривой ТГ, составляет 25% исходного веса, что соответствует образованию металлической меди по брутто-реакции (I). Убыль массы ($\Delta m_1=12,8\%$), соответствующая первой стадии, указывает на образование Cu_2O , и затем на дальнейшее его восстановление до

металлической меди ($\Delta m_2=12\%$). При изменении количественного соотношения между реагентами в исследуемой смеси, а именно, уменьшении количества углерода в два раза (смесь $2\text{CuO}+0,5\text{C}$) наблюдается восстановление оксида меди (II) лишь до оксида меди (I) – протекание лишь первой стадии (рис. 2).

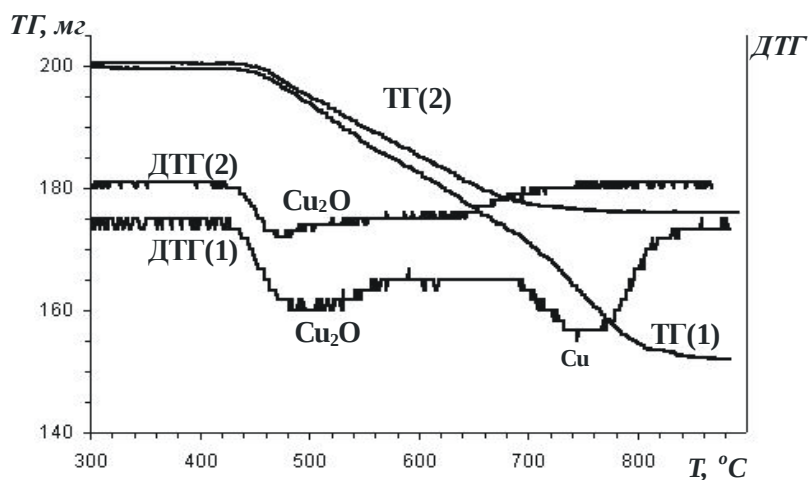
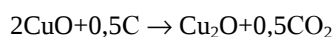
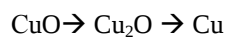


Рис. 2. Термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические кривые смесей: 1- $2\text{CuO}+\text{C}$; 2- $2\text{CuO}+0,5\text{C}$; $V=20^\circ/\text{мин}$; $m=200\text{ мг}$.

В этом случае в исследуемом интервале температуры (до 870°C) убыль массы равна 13% от исходной смеси, что соответствует образованию Cu_2O по реакции:



Следует отметить, что в литературе известны работы [7,17], в которых также показана как двухстадийность реакции восстановления CuO углеродом, так и зависимость стадийности от количественного соотношения между исходными веществами. Приведенные в указанных работах схемы реакции восстановления CuO углеродом совпадают со схемой, предложенной нами:



Система CuO-ПЭ

На дериватограмме, полученной для стехиометрической смеси 6CuO-ПЭ (рис. 3), видно, что в данной системе также имеет место двухстадийное экзотермическое превращение.

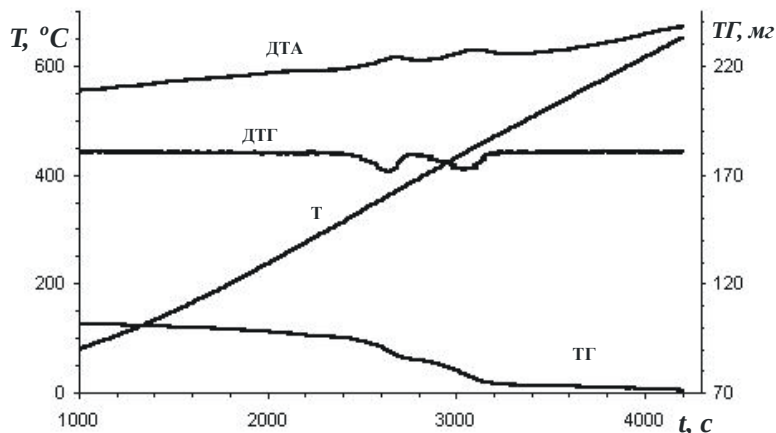


Рис. 3. Термографический анализ стехиометрической смеси CuO-ПЭ; $V=10^\circ/\text{мин}$, $m=100 \text{ мг}$.

Первая стадия, согласно кривой DTA, протекает в температурном интервале от 290 до 350°C, вторая – от 350 до 470°C. Описанный процесс приводит к полному восстановлению меди, подтверждением чему служит изменение массы исходной смеси согласно кривой ТГ (24.4%), что соответствует полному восстановлению оксида меди по реакции (II). При этом остаток массы (~75 %) соответствует содержанию элементарной меди в исходной смеси.

Интересно отметить, что, в отличие от системы CuO-C, в данном случае (система CuO-ПЭ) стадийность протекания процесса никак не связана с относительным содержанием восстановителя в исходной смеси. В пользу этого утверждения свидетельствует тот факт, что уменьшение относительного содержания ПЭ в два раза в исходной смеси не влияет на стадийность восстановления, и, следовательно, двухстадийность является результатом восстановительного характера ПЭ. Предполагаем, что суть этого явления заключается в том, что на начальных стадиях разложения ПЭ образуются легкие фрагменты, способные вести процесс при сравнительно низких температурах (первая стадия). Однако по мере расходования легких продуктов разложения ПЭ в системе остаются более тяжелые промежуточные продукты [18], с помощью которых восстановление протекает при более высоких температурах (вторая стадия).

Система CuO-ПС

Данная система была подробно изучена и описана нами ранее в работе [13]. Здесь она приводится лишь с целью сравнения. Отметим, что восстановление оксида меди ПС происходит в температурном интервале от 320 до 420°C (при нагревании со скоростью 10°/мин), имеет экзотермический характер и, в отличие от предыдущих реакций, протекает в одну кинетическую стадию.

Изучение процесса восстановления оксида меди углеродом, ПЭ и ПС в неизотермических условиях показало, что при увеличении скорости нагрева наблюдается смещение температуры начала процесса восстановления в область более высоких значений. Например, для системы CuO-ПС (рис.4) повышение скорости нагрева от 2,5 до 20°/мин приводит к смещению начальных температур превращения приблизительно на 50 градусов, для системы CuO-ПЭ – на 70 градусов, а в случае с системой CuO-С повышение скорости нагрева от 5 до 20°/мин смещает начальные температуры превращения на 35 градусов.

Аналогичное поведение наблюдается также при сравнении начальных температур разложения других комбинированных восстановителей.

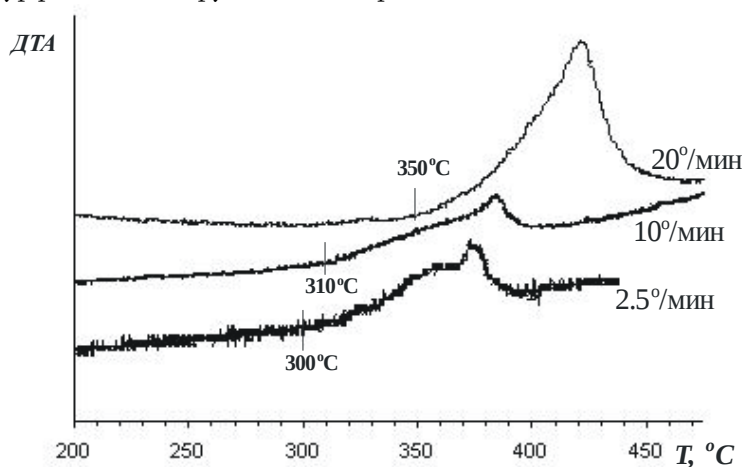


Рис. 4. Зависимость температурного интервала протекания реакции $20\text{CuO} + \text{ПС}$ от скорости нагрева.

Система CuO-УР

На рис. 5 приведена дериватограмма, полученная для стехиометрической смеси оксида меди и уротропина ($18\text{CuO} + (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). Как следует из дериватограммы, в системе при 160°C протекает эндотермический процесс, сопровождающийся убылью массы. При этом количество вещества, остающееся в системе, равно исходному количеству оксида меди (91 мг).

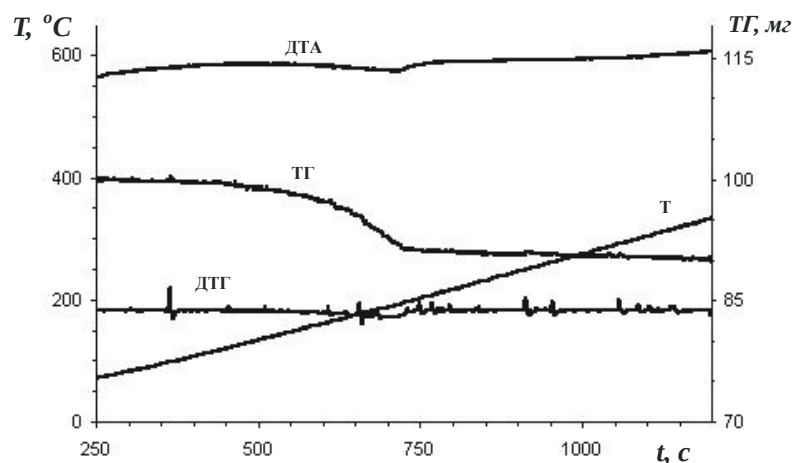


Рис. 5а. Дериватограмма смеси 18CuO+УР; $V=20^\circ/\text{мин}$; $m=100\text{ мг}$.

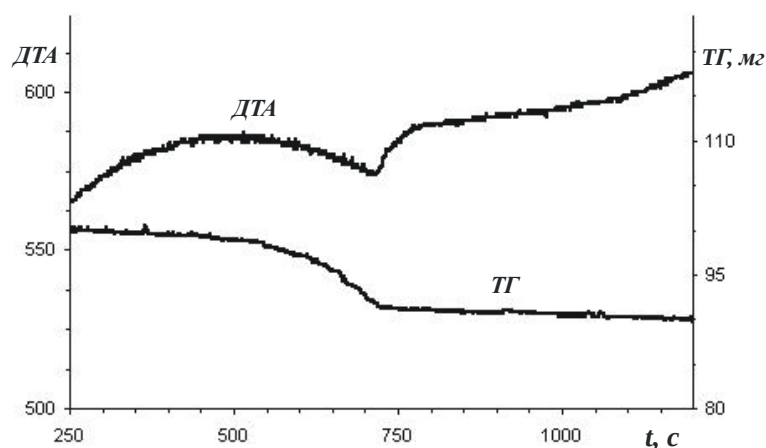


Рис. 5б. Кинетические кривые (ДТА и ТГ) смеси 18CuO+УР; $V=20^\circ/\text{мин}$; $m=100\text{ мг}$.

Для объяснения процесса, имеющего место в данной системе, сравним дериватограмму, приведенную на рис. 5 (а и б) с дериватограммой разложения уротропина (рис. 6). Сопоставление показывает, что в указанных условиях при нагреве смеси $18\text{CuO}+(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ происходит лишь разложение и удаление УР при характерной для этого соединения температуре 160°C (рис. 5а). При этом убыль массы, согласно кривой ТГ, точно соответствует содержанию УР в исходной смеси (рис. 5б).

Следует отметить что начальная температура разложения УР (160°C) значительно ниже начальных температур разложения ПС (360°C) и ПЭ (400°C) (рис. 6). Можно утверждать, что именно это обстоятельство в изучаемых условиях позволяет ПС и ПЭ, в отличие от УР, восстанавливать оксид меди. Это означает, что восстановление металла данным комбинированным восстановителем при определенной скорости повышения температуры зависит

от температурных областей разложения восстановителя и протекания восстановительной реакции. Если при данной скорости повышения температуры происходит перекрывание температурных областей процессов разложения комбинированного восстановителя и реакции восстановления, то имеет место восстановление.

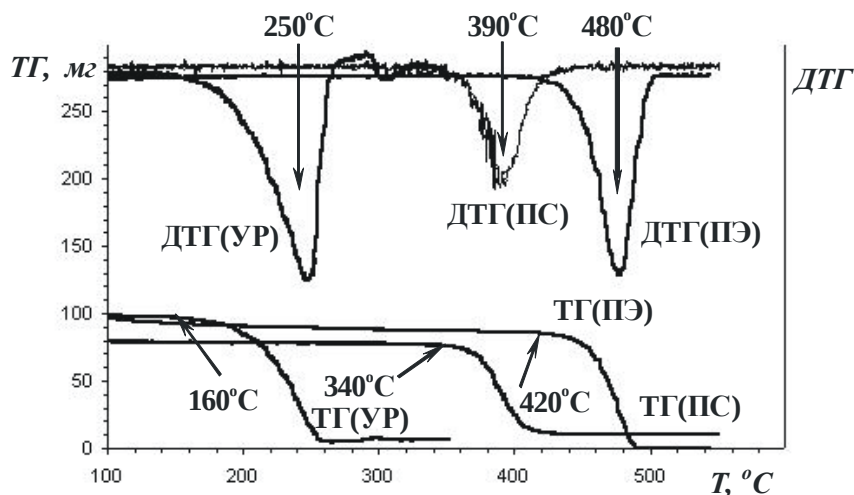


Рис. 6. Кривые разложения ПС ($m=80$ мг), УР и ПЭ ($m=100$ мг) при $V=10^\circ/\text{мин}$.

Таким образом, даже при максимально возможной для данного прибора скорости нагрева образца ($20^\circ/\text{мин}$) восстановление меди уротропином не происходит, т. к. последний разлагается и покидает систему, не успев прореагировать с оксидом меди. Однако, согласно вышеприведенным результатам, увеличение скорости нагрева приводит к смещению начальных температур разложения комбинированного восстановителя и реакции восстановления в область более высоких значений. Следовательно, можно предположить, что при скорости нагрева, превышающей $20^\circ/\text{мин}$, УР проявит свойства комбинированного восстановителя. Доказательством этому является восстановление оксида меди УР в режиме горения [12], где скорости нагрева намного выше ($150^\circ/\text{с}$).

Кинетический расчет

Кинетический анализ полученных экспериментальных данных был проведен с использованием известных неизотермических методов, позволяющих рассчитать эффективную энергию активации изучаемых реакций. Они основаны на классических понятиях химической кинетики, в которых учитываются особенности термического анализа. В частности, для расчета эффективной энергии активации сложного восстановительного процесса в

неизотермических условиях известны различные подходы, среди которых наиболее распространены метод Киссинджера [19] и метод Озавы [20].

Ранее авторами работы [21] было показано, что значения энергий активации, рассчитанные по двум указанным методам, практически совпадают. Учитывая это, в данной работе приведены расчеты только на основе метода Киссинджера. Согласно последнему, температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА ($T_{\max}^{DTA}$), связана со скоростью нагрева (V °/мин) следующим уравнением:

$$\ln \left(\frac{V}{(T_{\max}^{DTA})^2} \right) = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\max}^{DTA}} \right)$$

где $T_{\max}^{DTA}$ – температура (в Кельвинах), соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА; A – постоянная; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Используя уравнение Киссинджера, проведен расчет значений эффективных энергий активации исследованных реакций. В частности, на рис. 7 приведены результаты обработки экспериментальных данных в соответствующих координатах для вторых стадий реакций восстановления оксида меди углеродом (пр. 1) и полиэтиленом (пр. 2), а также реакции восстановления оксида меди полистиролом (пр. 3).

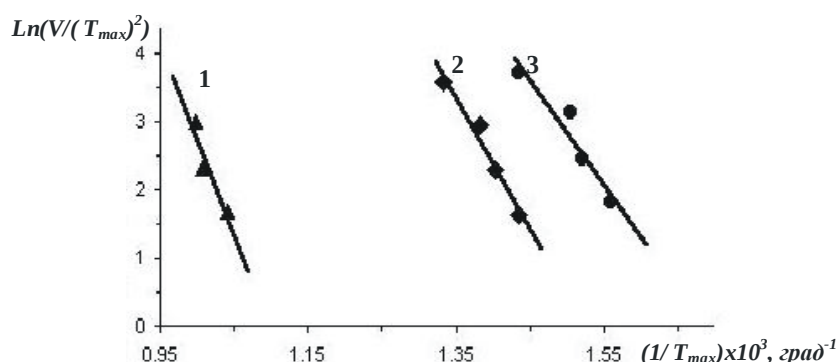


Рис. 7. Экспериментальные данные реакции восстановления CuO углеродом (1), ПЭ (2) и ПС (3), обработанные согласно уравнению Киссинджера.

Вычисленные значения эффективных энергий активации описанных реакций оказались равными соответственно:

для реакции $2\text{CuO} \cdot \text{C}$: $E_1 = 155 \pm 4 \text{ кДж/моль}$

(I стадия, образование Cu_2O);

$E_2 = 230 \pm 8 \text{ кДж/моль}$

(II стадия, образование металлической меди);

для реакции $6\text{CuO} + \text{ПЭ}$: $E_1 = 125 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ (I стадия);

$E_2 = 163 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ (II стадия);
для реакции $20\text{CuO} + \text{ПС}$: $E = 125 \pm 4 \text{ кДж/моль}$

Отметим, что погрешность при расчете значений эффективных энергий активации составляет 3-6%.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что восстановление металла из оксида меди углеродом протекает по сравнению с ПЭ и ПС при более высоких температурах (начало реакции восстановления: 430°C вместо 290 и 320°C , соответственно) и со сравнительно большей энергией активации (соответственно $230 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ вместо 163 ± 4 и $125 \pm 4 \text{ кДж/моль}$). Это следовало ожидать, т. к. разложение ПС и ПЭ с образованием промежуточных газообразных активных частиц [18] приводит к восстановлению оксида с меньшей энергией активации, тогда как реакция $2\text{CuO} + \text{C}$, являющаяся твердофазной, протекет при более высоких температурах со значительно высокими значениями энергии активации. Полученное значение энергии активации для второй стадии реакции восстановления оксида меди углеродом близко к значению, известному в литературе [22]. Согласно [22], реакция восстановления Cu_2O графитом в вакууме в изотермических условиях протекает с энергией активации $206 \pm 16 \text{ кДж/моль}$.

Что касается уротропина, то в исследуемых условиях он не проявляет свойства восстановителя из-за низкой температуры разложения. Однако это не исключает возможность восстановления меди УР при более высоких скоростях нагрева.

Экспериментальное изучение процессов восстановления оксида меди(II) углеродом и комбинированными восстановителями (полистирол, полиэтилен и уротропин) методом дифференциально-термического анализа приводит к следующим заключениям.

а) В исследованном диапазоне скоростей нагрева ($2,5\text{-}20^\circ/\text{мин}$) как углерод, так и полиэтилен и полистирол восстанавливают оксид меди (II) и процесс имеет экзотермический характер.

б) Восстановление оксида меди углеродом и полиэтиленом является двухстадийным, а восстановление полистиролом – одностадийным процессом.

в) Определены значения эффективных энергий активации реакций восстановления оксида меди (II) углеродом, полиэтиленом и полистиролом.

г) В исследованном диапазоне скоростей нагрева уротропин не восстанавливает медь из оксида меди (II), что связано с его низкой температурой разложения.

**ՊՂՆՁԻ (II) ՕՔՍԻԴԻ ՏԱՐԲԵՐ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉՆԵՐՈՎ
ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ**

Ե. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ս.Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Օգտագործելով դիֆերենցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդը ուսումնասիրվել է պղնձի (II) օքսիդի փոխազդեցությունը ածխածնի, պոլիէթիլենի, պոլիստիրոլի և ուրոտրոպինի հետ 20-1000°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրվել, որ մետաղօքսիդի փոխազդեցությունը պոլիէթիլենի և պոլիստիրոլի հետ բերում է մետաղի վերականգնման և ընթանում ածխածնով վերականգնման համեմատ ցածր ջերմաստիճանում (վերականգնման ռեակցիայի սկիզբը համապատասխանաբար 290 և 320°C, 430°C-ի փոխարեն), ինչպես նաև նկարագրվում է ցածր ակտիվացման էներգիայով (համապատասխանաբար 163±4 և 125±4 կՋ/մոլ, 230±8 կՋ/մոլ-ի փոխարեն): Տաքացման արագությունների հետազոտված տիրույթում ուրոտրոպինը չի վերականգնում պղինձը օքսիդից, ինչը պայմանավորված է ուրոտրոպինի քայքայման ցածր ջերմաստիճանով ու նրա քայքայման արգասիքների հեռացմամբ համակարգից:

**KINETICS AND MECHANISM OF COPPER (II) OXIDE REDUCTION BY
DIFFERENT REDUCERS UNDER THE NON-ISOTHERMAL CONDITIONS**

E. G. GRIGORYAN, O. M. NIAZYAN and S. L. KHARATYAN

Interaction between copper (II) oxide and carbon, polyethylene, polystyrene and urotropin within the temperature interval 20-1000°C using differential-thermal analysis method (DTA) has been studied. It has been shown that in the case of polyethylene and polystyrene the reaction of metal reduction takes place at lower temperatures as compared to carbon (the reduction reaction started at 290°C and 320°C, respectively, instead of 430°C) and with comparatively low activation energy (163±4 and 125±4 kJ/mol respectively, instead of 230±8 kJ/mol). It was revealed that under the studied interval of heating rates (from 2.5 to 20°C/min) urotropin does not reduce copper (II) oxide due to its low decomposition temperature and removing decomposition products from the system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мамедов Э.А., Поповский В. А., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ, 1970, т. 11, №4, с. 969.
- [2] Кузнецов А.И., Глыбин В.П. Некоторые закономерности кинетики и механизма получения и восстановления металлов. М., Наука, 1970.
- [3] Боресков Г.К., Наршнева В.И. // ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 112.
- [4] Чепайкин Е.Г., Сальникова Е.Н., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1987, №4, с. 455.
- [5] Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Яшин А.К., Костелов О.Л. Механизм и кинетика восстановления металлов. М., Наука, 1970, с. 24.
- [6] Sharma S.K., Vastola F.J., Walker P.L., Jr. // Carbon, 1997, v.35, p. 535.
- [7] Liu L., Zhang T.J., Cui K. // Jour. Mater. Res., 1999, v.14, p.4062.

- [8] *Вольский А.Н. Сергиевская Е.М.* Теория металлургических процессов. М., Мир, 1968.
- [9] *Бобкова О.С.* Силикотермическое восстановление металлов. М., Металлургия 1991.
- [10] *Манташян А.А., Ниязян О.М. Багдасарян В.Р.* А.с. 1301860 (1986) // Б.И. 1987, №13.
- [11] *Манташян А.А., Ниязян О.М. Багдасарян В.Р.* А.с. 119491А (1985) // Б.И. 1985, №44.
- [12] *Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yatsukyan M.H.* Abstracts of VII Intern. Symposium on SHS (Kracow, Poland, 6-9 July, 2003). Kracow, Book of Abstracts, 2003, p.60.
- [13] *Григорян Е.Г., Ниязян О.М., Арутюнян А.Б., Харатьян С.Л.* // Изв.вузов "Цветная металлургия", 2004, №5, с.72.
- [14] *Пилюян Г.О.* Введение в теорию термического анализа. М., Наука, 1964.
- [15] *Фиалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск. Изд-во ТГУ, 1981.
- [16] *Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва, 1973, №1, с. 3.
- [17] *Yang H. Neguen G., McCormick P.G.* // Scr. Metall. Mater., 1995, v.32, p. 681.
- [18] *Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight Ch.A.* // Macromol. Chem. Phys., 2001, v. 202, №6, p.775.
- [19] *Kissinger H.E.* // Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 1702.
- [20] *Ozawa T.* // J. Thermal. Anal., 1975. v. 7, p. 601.
- [21] *Foend N.E., Mohamed M.A.* // J. Anal. Appl. Pirolisis., 2000, v. 56, p. 123.
- [22] *L'vov B.V.* // Thermochimica Acta., 2000, v. 360, p. 109.