

4. Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение, - М. Metallurgia, 1966. - 326
5. Бокштейн С.З. Структура и механические свойства легированной стали. - М. Metallurgizdat, 1952. - 368 с.
6. Мошков А.Д. Пористые антифрикционные материалы. - М. Машиностроение 1968. - 208 с.
7. Заболотный Л.В., Мамикин Э.Т. Влияние состояния поверхности на предельное давление схватывания металлокерамических антифрикционных материалов // Повышение износостойкости и срока службы машин: Тез. докл. - Киев, - 1966. - Т. 3. - С. 43-48.

ГИУА

05.02.1997

Изв. НАН и ГИУ Армении (сер. ТН), т. 11, № 2, 1998, с. 160-164

УДК 669.2/8:531.1

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В.А. МАРТИРОСЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН, М.Э. САСУНЦЯН,
М.А. СИРАКАНЯН

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕДИ ВОДОРОДОМ

Աստանափրկելի է պղնձի ստեղծարիւթ և երկրորդիկ քլորացած գործընթացի կինետիկան իզոթերմ պայմաններում: Որոշված են դասերու պղնձափոշու ստացման պատկանները:

Изучена кинетика восстановления хлорной и хлористой меди водородом в изотермических условиях. Установлены параметры восстановления, обеспечивающие получение тонкодисперсного медного порошка.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

Kinetics for copper chloride and chlorine reduction by hydrogen in isothermal conditions has been investigated. Reduction parameters ensuring obtaining fine-dispersive copper powder are established.

Ил. 3. Table 1. Ref. 7.

Процессы восстановления хлоридов меди представляют интерес для порошковой металлургии, химической технологии и ряда других отраслей промышленности. Однако в литературе вопросы изучения кинетики восстановления хлоридов меди водородом освещены недостаточно полно [1]. Имеющиеся экспериментальные данные, главным образом, относятся к хлоридам других металлов [1-4].

Целью настоящей работы является исследование кинетики восстановления хлоридов меди водородом. В качестве исходных материалов служили химически чистые реактивы Cu_2Cl_2 и Cu_2Cl_2 , которые получали путем просушивания дигидратов хлоридов меди ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при температуре 375...425 K в потоке хлористого водорода [4]. Исследования проводили на установке

проточного типа. Количество хлористого водорода определяли титрованием щелочью. Скорость газа и температуру во время опыта поддерживали постоянными. Предварительными опытами установлено, что при скоростях газового потока выше 0,1 л/мин влияния внешней диффузии не обнаруживалось. В этой связи эксперименты проводили при 0,1 л/мин, что соответствует времени контакта 20...80 с в температурном интервале 573...973 К. Зависимости степени восстановления хлоридов меди водородом установлены в изотермических условиях в температурном интервале 573...973 К при различной продолжительности опытов. Содержание водорода в реакционной газовой смеси составляло 100%.

Определено влияние температуры и продолжительности опытов на скорость восстановления хлоридов меди водородом (рис. 1). Как видно, характер восстановленных процессов идентичен, различие лишь в количественной оценке. Процесс протекает с заметной скоростью в течение 15...30 мин, затем скорость восстановления заметно падает. Активация процессов ярче выражена для хлорной меди (рис. 1а), чем для хлористой (рис. 1б). Так, если за 30 мин при 673 К степень восстановления хлористой меди составляет всего 45%, а при 973 К - 90%, то для хлорной меди соответственно имеем 52% и 99%. Дальнейшее замедление скорости реакции связано с уменьшением реакционной поверхности, что является следствием расхода навески. Поверхность внешнего слоя твердых хлоридов меди составляет примерно 100 мм². В обоих случаях медный порошок получается при более низких температурах (~773 К) и продолжительности 1 ч.

Для кинетического анализа процесса восстановления хлоридов меди водородом использовали уравнение [5]:

$$\alpha = 1 - e^{-k_1 \tau^n}, \quad (1)$$

где α - доля вещества, прореагировавшего за время τ ; k_1 , n - постоянные, трактовка которых дана в [6].

Полученные экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$, что свидетельствует о применимости уравнения (1) для описания процесса. В случае Cu_2Cl_2 линии состоят из двух ветвей. Процесс восстановления хлорной меди протекает по двум стадиям с образованием хлористой меди, точка плавления которой лежит в этом же интервале температур. Используя найденные графическим путем величины k и n и уравнение Г.В. Саковича:

$$k_1 = nk_2^{1/n}, \quad (2)$$

выполнен расчет констант скоростей реакции (табл.), зависимость которых от температуры удовлетворительно описывается уравнением типа

$$\lg k_1 = \Lambda/T + B. \quad (3)$$

Величины кажущейся энергии активации процессов восстановления для Cu_2Cl_2 и CuCl_2 соответственно равны 59,99 и 60,74 кДж/моль для первой стадии и 44,89 кДж/моль для второй стадии.

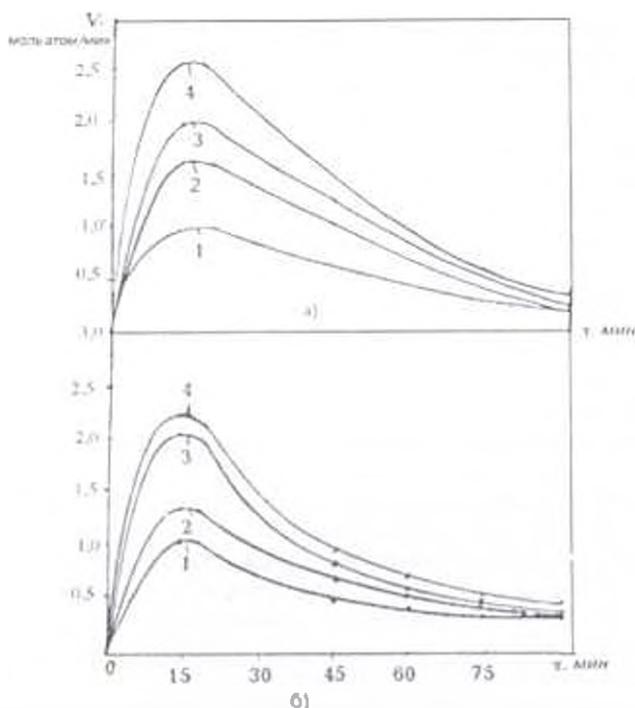


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления хлорной (а) и хлористой (б) меди водородом при температурах
1 - 573; 2 - 673; 3 - 773; 4 - 873; 5 - 973 К

Таблица

Зависимости константы скорости (k_c) и n процессов восстановления хлоридов меди водородом от температуры

Стадийность процесса	k_c				n				
	Тем-ра. К	673	773	873	973	673	773	873	973
Cu_2Cl_2 I		1,98	1,42	0,94	0,53	0,73	0,96	1,45	1,48
I		1,78	1,07	0,85	0,53	1,01	1,10	1,50	1,56
Cu_2Cl_4 II		1,00	0,93	0,46	0,34	0,75	1,01	1,11	1,12

Исходя из значений энергии активации, а также n , можно полагать, что процесс восстановления хлористой меди располагается в кинетической области, а хлорной - в диффузионной. При низкой температуре восстановительная реакция протекает настолько медленно, что ее скорость намного меньше скорости диффузии, т.е. скорость всего процесса определяется химической стадией. С увеличением температуры скорость реакции возрастает, и определяющей стадией становится диффузия. Переход с химического на диффузионный механизм с повышением температуры вызван и другой причиной - образованием пленки на частицах медного порошка, по всей вероятности, Cu_2Cl_2 . Близкие значения кажущейся энергии активации (≈ 60 кДж/моль) в обоих случаях подтверждают, что процессы аналогичны при восстановлении

как хлорной, так и хлористой меди, т.е. восстановление хлорной меди происходит через промежуточную стадию:



Влияние концентрации водорода в газовой фазе на процесс восстановления хлоридов меди весьма существенно. Разбавление водорода осуществляли аргоном при концентрациях водорода 50, 80 и 100% (рис. 2). Заметим, что степень использования водорода составила 5...10%, т.е. во всех опытах имел место существенный избыток водорода. Из графика видно, что увеличение концентрации водорода в газовом потоке способствует значительному возрастанию скорости восстановления хлорной и хлористой меди. Степень восстановления хлористой меди ниже степени восстановления хлорной меди (рис. 2а, б).

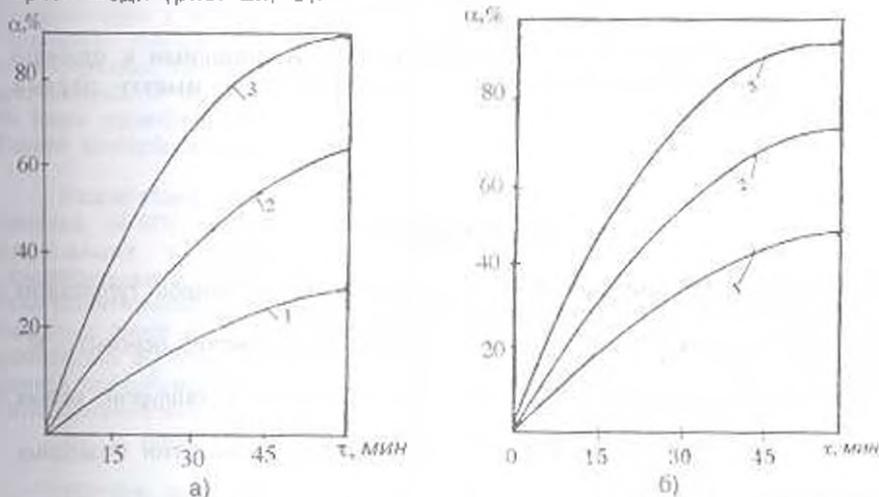


Рис. 2. Зависимость степени восстановления хлористой (а) и хлорной (б) меди от концентрации водорода:
1 - 50%; 2 - 80%; 3 - 100%

Для определения порядка реакции восстановления хлоридов меди водородом использовали уравнение Д.А. Франк-Каменецкого [7]:

$$dm/d\tau = \sqrt{2D'K'C^{n+1}/(n+1)}. \quad (6)$$

В условиях опытов значения D' , K' , относящиеся к определенному соединению, постоянны, в связи с чем скорость реакции зависит только от концентрации хлора у поверхности. Поскольку в условиях эксперимента внешняя диффузия не лимитировала процесс в целом, концентрация водорода у поверхности может быть принята равной концентрации его в объеме. Тогда выражение (6) можно записать в следующем виде:

$$dm/d\tau = v = P' \sqrt{c^{n+1}}, \quad \lg V = P + (n+1) \lg C/2, \quad (7)$$

где P' , P - константы.

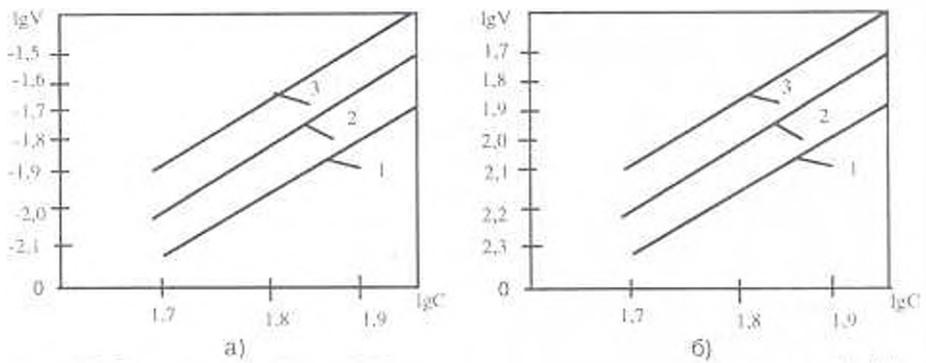


Рис. 3. Зависимость $\lg V$ от $\lg C$ для процесса восстановления хлорной (а) и хлористой (б) меди при концентрациях водорода: 1 - 50%; 2 - 80%; 3 - 100 %

Значения n для обоих случаев оказались близкими к единице (рис. 3), т.е. реакции восстановления хлоридов имеют первый порядок по водороду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. - М.: Metallurgia, 1981. - 180 с.
2. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии (теоретические основы). - М.: Metallurgia, 1975. - Т 1. - 380 с.
3. Коршунов Б.Г., Степанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. - М.: Metallurgia, 1970. - 295 с.
4. Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. - М.: Химия, 1970. - 412 с.
5. Ерофеев Б.В., Соколова Н.К. Таблицы для расчетов по топохимическому уравнению // Изв. АН БССР, 1963. - 58 с.
6. Белькевич П.И., Ерофеев Б.В. // Изв. АН БССР, 1952. - № 5. - С. 162-165.
7. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия в твердых телах. - М.: -Л.: Изд. АН СССР, 1947. - 450 с.

ГИУА

17.06.1997