

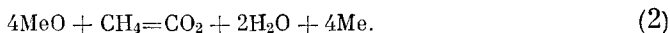
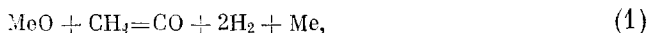
УДК 543.544:669.2/8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. И. МЕЛЬНИК, член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ,
Ю. В. ЦВЕТКОВ, Е. К. КАЗЕНАС

О ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАНОМ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

Использование природного газа в качестве восстановителя в металлургии весьма перспективно. Несмотря на то, что первые работы по восстановлению окислов металлов метаном, являющимся основным компонентом природного газа, появились в 30-х годах, взаимодействие метана с окислами изучено совершенно недостаточно. В ранних работах наибольшее распространение получило представление о том, что началу восстановления предшествует распад метана на элементы (^{1, 2}), в последующих работах (³⁻⁶) для ряда окислов было установлено, что на начальных стадиях восстановления идет за счет окисления метана, которое может протекать по двум схемам:



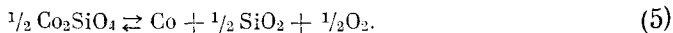
Первая реакция отвечает неполному окислению метана, вторая — полному.

В работе (⁷) проведено изучение взаимодействия метана с PbO , CuO и ZnO и выявлены существенные различия в схемах и соответственно механизмах восстановления исследованных окислов, которые авторы объясняют различием свойств окислов как гетерогенных катализаторов разложения и окисления метана. Установлено три типа восстановления окислов метаном: 1) каталитическое окисление, 2) каталитический крекинг, 3) восстановление продуктами крекинга.

О термодинамической вероятности протекания взаимодействия метана с окислами металлов по первой или второй схеме, а также о прохождении термического распада метана на элементы можно судить по изменению свободной энергии ΔZ^0 в зависимости от температуры.

Нами проведено изучение взаимодействия метана с закисью — окисью, окисью, ортосиликатом и ферритом кобальта. Закись — окись стехиометрического состава получена прокаливанием нестехиометрической Co_3O_4 на воздухе при температуре 900° в течение 80 час. Закись — прокаливанием нестехиометрической Co_3O_4 в атмосфере аргона при 1100° , 6 час. Ортосиликат кобальта — спеканием эквимолекулярной смеси CoO и SiO_2 в атмосфере аргона при 1280° , 6 час. Феррит кобальта — спеканием эквимолекулярной смеси CoO и Fe_2O_3 на воздухе при 1160° в течение 6 час.

Рентгеноструктурные исследования показали, что полученные препараты были однофазны; Co_3O_4 и CoFe_2O_4 имели структуру шпинели, CoO — кристаллическую решетку типа NaCl , а Co_2SiO_4 — структуру фаялита. Для вычисления свободной энергии реакции взаимодействия метана с окислами необходимо знать свободные энергии следующих реакций:

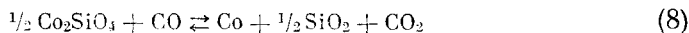


Для реакции (3) нами вычислена свободная энергия на основании измерения равновесного давления кислорода над Co_3O_4 с использованием

метода газовой хроматографии (8)

$$\Delta Z_{1033-1173^\circ \text{ K}}^0 = 40,50 - 32,85 \cdot 10^{-3} T \text{ ккал/моль.} \quad (6)$$

На основании изучения реакций равновесия



вычислены свободные энергии реакций (4) и (5), которые соответственно равны (ккал/моль):

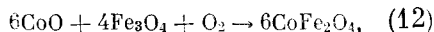
$$\Delta Z_{1073-1423^\circ \text{ K}}^0 = 55,86 - 16,36 \cdot 10^{-3} T, \quad (9)$$

$$\Delta Z_{1073-1423^\circ \text{ K}}^0 = 62,40 - 17,41 \cdot 10^{-3} T. \quad (10)$$

Изменение изобарного потенциала для реакции



взято из работы (9). Исходя из того, что твердый раствор $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ является идеальным, раствор $\text{CoO} - \text{FeO}$ также близок к идеальному, а система $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - (\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y})\text{O}$ при $x \leq 0,1$ является квазибинарной, для реакции (12) в интервале 900–1200° С в работе (10) дано выражение для равновесного давления кислорода



$$\lg P_{\text{O}_2} = 18,0 - \frac{31,3}{T} \cdot 10^{-3} \text{ атм.} \quad (13)$$

Из термодинамических расчетов по изменению свободных энергий в интервале 500–1100° при давлении 1 атм. для Co_3O_4 , CoO , CoFe_2O_4 и Co_2SiO_4 , приведенных на рис. 1, видно, что для первых трех соединений предпочтительно протекание реакций по второй схеме, т. е. с полным окислением метана, для ортосиликата кобальта предпочтительна реакция (1) с образованием CO и H_2 . Термический распад метана на элементы в этом температурном интервале маловероятен.

Изучение взаимодействия метана

перечисленными оксидами проведено нами методами термогравиметрии (11) и термокондуктометрии (12); для анализа сложной газовой фазы применялась газовая хроматография. Восстановление Co_3O_4 метаном начинается при 500° и протекает за счет окисления метана с образованием только воды и двуокиси углерода. При 620° начинается восстановление CoO , которое тоже протекает по второй схеме, т. е. с образованием H_2O и CO . Металлический кобальт, образующийся при восстановлении CoO , катализирует разложение метана, которое имеет место уже при температуре ~630°.

Феррит кобальта взаимодействует с метаном при 530° с образованием H_2O и CO_2 . Крекинг метана происходит при 660° только при наличии феррокобальта ~2%.

Ортосиликат кобальта взаимодействует с метаном при 750°, но скорость реакции очень мала. Продуктами реакции в газовой фазе являются CO и H_2 . Незначительное количество свежевосстановленного металлического

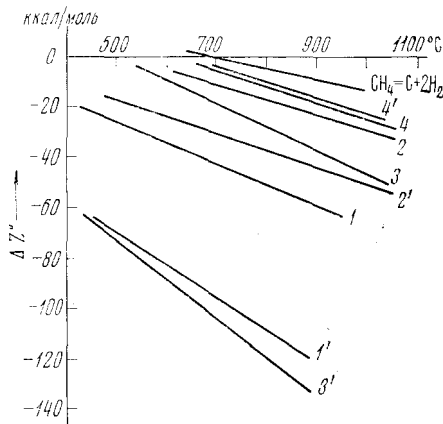
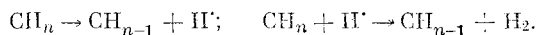


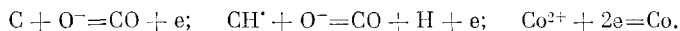
Рис. 1. Изменение свободной энергии ΔZ^0 в зависимости от температуры для Co_3O_4 (1), CoO (2), CoFe_2O_4 (3) и Co_2SiO_4 (4) при восстановлении метаном ($P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ атм.}$) по схеме (1); 1' — 4' — то же по схеме (2)

го кобальта катализирует распад метана. При взаимодействии метана с Co_3O_4 , CoO и CoFe_2O_4 имеет место индукционный период, продолжительность которого существенно уменьшается с повышением температуры и давления газа-восстановителя. Для Co_3O_4 и CoO развитие процесса носит автокаталитический характер. Можно утверждать, что взаимодействие метана с Co_3O_4 , CoO и CoFe_2O_4 происходит по принципу каталитического окисления метана кислородом решетки окисла. Каталитическая активность окислов убывает в ряду $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CoO} \geq \text{CoFe}_2\text{O}_4$.

При восстановлении ортосиликата кобальта, по-видимому, первичным актом является диссоциативная хемосорбция с образованием адсорбированных радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{H}\cdot$. В дальнейшем процесс в адсорбционном слое развивается по схеме



Собственно восстановление осуществляется углеродными или углеводородными радикалами



Лимитирующей стадией является диссоциация метана в процессе хемосорбции, сопровождающаяся разрывом связи CH .

Между термодинамическими расчетами о вероятности протекания реакций по первой или второй схеме и экспериментальными результатами наблюдается удовлетворительная корреляция.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Коваль, *Сталь*, № 11—12 (1941).
- ² К. П. Лавровский, А. Н. Розенталь, А. Х. Эглит, *ДАН*, **112**, 724 (1957).
- ³ В. Г. Власов, Ю. Н. Семанов, *Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия*, № 4, 121 (1967).
- ⁴ В. Р. Веселов, В. П. Дорохович, *ЖПХ*, **7**, 1489 (1968).
- ⁵ В. Г. Косягин, В. П. Рождественский, А. Л. Львов, *Механизмы и кинетика восстановления металлов*, «Наука», 1970, стр. 207.
- ⁶ О. А. Степанов, О. Л. Костелов и др., *Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия*, № 1, 13 (1971).
- ⁷ Д. М. Чижилов, Ю. В. Цветков и др., В сборн. *Термодинамика и кинетика процессов восстановления*, «Наука», 1972, стр. 23.
- ⁸ Ю. И. Мельник, Д. М. Чижилов и др., *Тез. симпозиума. Экспериментальные методы изучения процессов и физико-химических характеристик восстановления черных и цветных металлов*, М., 1971, стр. 40.
- ⁹ F. D. Richardson, *J. Iron and Steel Inst.*, **175**, 33 (1953).
- ¹⁰ Ю. Д. Третьяков, *Термодинамика ферритов*, Л., 1967, стр. 211.
- ¹¹ Д. М. Чижилов, Г. Г. Гвелпсани, *Зав. лаб.*, № 4, 49 (1956).
- ¹² Ю. И. Кусачев, Ю. В. Цветков, В сборн. *Металлургия цветных и редких металлов*, «Наука», 1967, стр. 73.