

УДК 669.094.1+669.094.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР д. м. чижиков, ю. в. румянцев,  
н. м. павлюченко, а. в. именитов

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ  
И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА**

Реакции восстановления сульфидов относятся к сложным гетерогенным процессам, исследование которых представляет значительный интерес в научном и практическом отношении.

При изотермическом процессе основными факторами, которые могут контролировать скорость взаимодействия материала с газом-восстановителем, являются массоперенос в газовой фазе, химический акт, связанный с изменением состава твердого вещества и газа, и массоперенос в твердой фазе. При известных условиях термодинамические характеристики реакции играют важную роль в определении кинетики процесса взаимодействия. Малая равновесная концентрация сероводорода в газовой фазе при восстановлении сульфидов приводит к необходимости рассматривать его скорость  $b$  как разность скоростей прямого и обратного процессов (в случае равновесия  $b=0$ ):

$$b = k_1 C_{\text{H}_2} - k_2 C_{\text{H}_2\text{S}} = k_1 (C_{\text{H}_2} - C_{\text{H}_2\text{S}}/K_p), \quad (1)$$

где  $K_p$  — константа равновесия,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямого и обратного процессов соответственно,  $C_{\text{H}_2}$  и  $C_{\text{H}_2\text{S}}$  — молярные концентрации водорода и сероводорода у поверхности сульфида.

Считаем, что реакция восстановления имеет первый порядок по водороду, что не противоречит экспериментальным данным.

Учитывая массоперенос в газовой фазе, можно получить выражение для кажущейся константы скорости  $k$ :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta K_p}, \quad (2)$$

где  $k$  — кажущаяся константа скорости, определяемая из выражения  $k=b/C_{\text{H}_2}^0$  ( $C_{\text{H}_2}^0$  — концентрация водорода в ядре потока),  $\beta$  — коэффициент массопередачи в газовой фазе.

В случае, если металлическая фаза не образует значительного по площади покрытия на поверхности восстанавливаемой сферической частицы с массой  $m$ , можно получить выражение для степени восстановления  $\alpha$ :

$$\alpha = 1 - \left[ 1 - \left( \frac{4\pi\rho_1}{3m} \right)^{1/3} \frac{C_{\text{H}_2}^0}{\rho} \int_0^t k d\tau \right]^3, \quad (3)$$

где  $\rho$  — молярная плотность,  $\rho_1$  — плотность,  $t$  — время.

Если считать, что массопередача существенно не изменяется в процессе восстановления, выражение (3) преобразуется в известное уравнение Рогинского — Шульца.

Для восстановления плоского образца толщиной  $l$ , находящегося в контакте с водородом с одной стороны, при сделанном допущении справедли-

ва следующая зависимость:

$$\alpha = 1 - \frac{C_{H_2}^0}{l\rho} \int_0^t k d\tau. \quad (4)$$

При постоянном  $k$  степень восстановления  $\alpha$ , согласно (4), линейно зависит от времени.

При учете обратных процессов можно получить выражение для эффективной толщины слоя  $\varepsilon$ , на которую проникает реакция при восстановлении пористого образца:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{K_p D}{(K_p + 1) k_i s}}, \quad (5)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии газа в пористом материале;  $s$  — удельная площадь пор.

Тогда кажущаяся константа реакции для пористого образца, отнесенная к единице внешней поверхности, может быть определена из уравнения (2) с заменой  $k_i$  на  $k_i(1 + se)$ .

Приведенные рассуждения могут быть применены к восстановлению сульфидов меди и серебра <sup>(1, 2)</sup>, а также вольфрама и молибдена, у которых образовавшаяся в результате восстановления металлическая фаза представляет собой тонкодисперсные кристаллы, не препятствующие в значительной степени массообмену в газовой фазе.

Механизм химического акта, предложенный Вагнером <sup>(1)</sup>, сводится к взаимодействию молекулярного водорода с адсорбированными на поверхности сульфида атомами или ионами серы по схеме, которая включает 3 стадии:

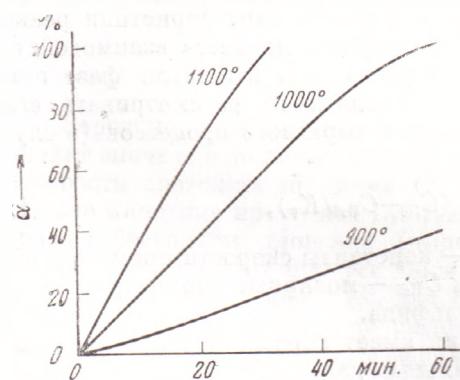
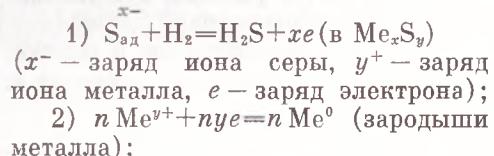


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления сульфида молибдена водородом

Рост зародышей металла осуществляется путем миграции ионов металла к центрам образования металлической фазы вследствие градиента химического потенциала, возникающего при десульфуризации поверхности сульфида.

В работе <sup>(3)</sup> показано, что лимитирующей стадией восстановления сульфида серебра является образование сероводорода на поверхности сульфида. Отсутствие периода индукции при высокотемпературном восстановлении сульфидов (рис. 1), по-видимому, связано с малым влиянием на процесс перезарядки поверхности, поскольку электрические поля, возникающие в приграничном слое сульфидов вследствие хемосорбции, сосредоточены в области толщиной менее межатомного расстояния <sup>(2)</sup>, и их влиянием на миграцию ионных дефектов можно пренебречь.

Линейная зависимость степени восстановления тонкого слоя порошкообразной павески от времени, наблюдаемая у сульфидов вольфрама и молибдена, может быть объяснена малым изменением фронта реакции в ходе процесса, т.е. послойным восстановлением образца, начинающимся с его поверхности. При температурах 1280—1500°, когда восстановлению подвергали более толстый слой материала, уменьшение скорости восстановления во времени было весьма существенным.



3) рост зародышей металла.

Изменение скорости процесса с температурой, начиная с  $1000^{\circ}\text{C}$ , приблизительно пропорционально  $K_p$  соответствующих реакций, что свидетельствует о преобладании третьего члена выражения (2), соответствующего удалению газообразных продуктов из зоны реакции. Это объясняет также инертность окиси углерода по отношению к сульфидам, поскольку равновесные концентрации окиси углерода на 2 порядка ниже концентраций сероводорода (4).

Отношение скорости превращения  $d\alpha/dt$  в константе равновесия  $K_p$  реакций восстановления сульфидов вольфрама и молибдена водородом (в отн. ед.):

T-ра, $^{\circ}\text{C}$	900	1000	1100
$\text{MoS}_2$	2,7	4,2	4,1
$\text{WS}_2$	5,9	3,7	3,7

Таким образом, реальная скорость взаимодействия сульфидов металлов с водородом и окисью углерода определяется, в первую очередь, членом выражения (2), включающим константу равновесия.

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

Поступило  
19 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Хауффе, Реакция в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962.  
<sup>2</sup> H. Kobayashi, C. Wagner, J. Phys. Chem., 26, 6 (1957). <sup>3</sup> C. Wagner, Chipman Conference of Physical Chemistry on Steelmaking, 1962, p. 19. <sup>4</sup> H. Schmalzried, C. Hauffe, Trans. AIME, 227 (1963). <sup>5</sup> О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.