

УДК 669.094.1+669.094.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯЧлен-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 отношениях.

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 $b=0$):

$$b = k_1 C_{H_2} - k_2 C_{H_2S} = k_1 (C_{H_2} - C_{H_2S}/K_p), \quad (1)$$

где K_p — константа равновесия, k_1 и k_2 — константы скорости прямого и обратного процессов соответственно, C_{H_2} и C_{H_2S} — 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 $k = b/C_{H_2}^0$ ($C_{H_2}^0$ — концентрация водорода в ядре потока), β — 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 α :

$$\alpha = 1 - \left[1 - \left(\frac{4\pi\rho_1}{3m} \right)^{1/3} \frac{C_{H_2}^0}{\rho} \int_0^t k d\tau \right]^3, \quad (3)$$

где ρ — молярная плотность, ρ_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:

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

При постоянном k степень восстановления α , согласно (4), линейно зависит от времени.

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

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{K_p D}{(K_p + 1) k_1 s}}, \quad (5)$$

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_1 на $k_1(1+se)$.

Приведенные рассуждения могут быть применены к восстановлению сульфидов меди и серебра (^{1, 2}), а также вольфрама и молибдена, у кото-

рых образованная в результате восстановления металлическая фаза представляет собой тонкодисперсные кристаллы, не препятствующие в значительной степени массообмену в газовой фазе.

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

- 1) $S_{ad}^{x-} + H_2 = H_2S + xe$ (в Me_xS_y)
(x^- — заряд иона серы, y^+ — заряд иона металла, e — заряд электрона);
- 2) $n Me^{y+} + n ye = n Me^0$ (зародыши металла);
- 3) рост зародышей металла.

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

В работе (³) 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 (²), и их влиянием на миграцию ионных дефектов можно пренебречь.

Линейная зависимость степени восстановления тонкого слоя порошкообразной навески 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.

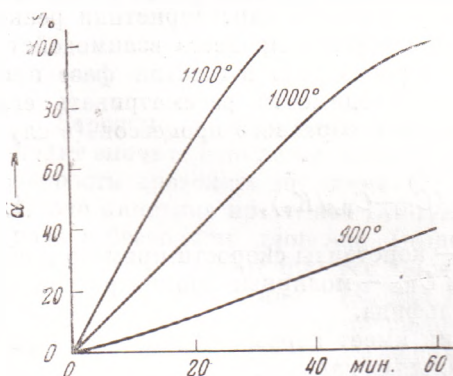


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления сульфида молибдена водородом

Изменение скорости процесса с температурой, начиная с 1000° С, 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.):

Т-ра, °С	900	1000	1100
MoS ₂	2,7	4,2	4,1
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 металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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