

КОЭФФИЦИЕНТ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ ХЛОРА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДА МЕДИ (I)

А. П. Тимченко

Молекулярный перенос хлора в расплавах хлорида меди (I) происходит посредством реакционной диффузии [1], количественные характеристики которой в литературе не описаны. Интересно было определить коэффициент реакционной диффузии (к. р. д.) хлора в расплаве CuCl в эвтектике $\text{KCl} - \text{LiCl}$.

Для определения к. р. д. хлора применяли расчетную схему Вагнера [2]. Рассмотрев ближайший физический аналог — теплопередачу в

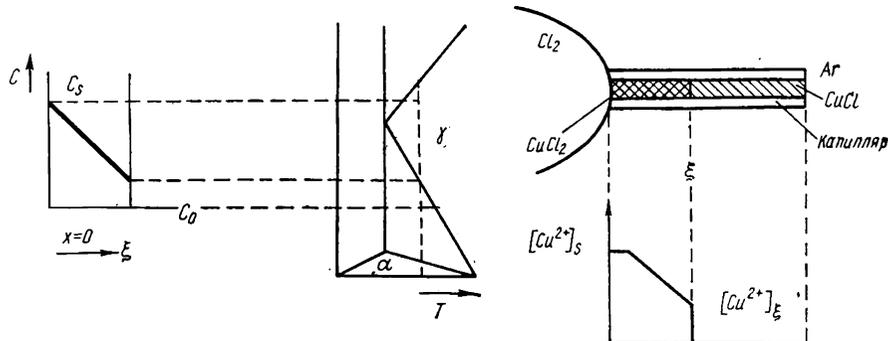


Рис. 1. Концентрационный профиль при диффузии в две металлические фазы по Вагнеру [2].

Рис. 2. Модель концентрационного профиля при определении коэффициента реакционной диффузии хлора в расплаве $\text{KCl} - \text{LiCl} - 20 \text{ мол. \% CuCl}$.

средах с фазовыми границами (задача Стефана), Вагнер описал определение коэффициента диффузии в многофазной системе при известной равновесной концентрации диффузанта. Для этого он использовал величину скорости роста фаз, предполагая, что в пределах фазы падение концентрации линейное и коэффициент диффузии не зависит от концентрации.

Для решения задачи Стефана применительно к диффузии углерода в двухфазную систему (α и γ -фазы на диаграмме состояния железо—углерод (рис. 1)) используется система из трех уравнений: баланс потоков на границе раздела фаз —

$$(C_{\gamma,\alpha} - C_0) \frac{d\xi}{dt} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

решение нестационарного уравнения диффузии при граничных условиях —

$$C(0, t) = C_s; \quad (2)$$

$$C(x, 0) = C_0; \quad (3)$$

$$C_s - C_{\gamma,\alpha} = C_s \cdot \text{erf} \frac{x}{(2Dt)^{1/2}} \quad (4)$$

и параболическая связь между ростом слоя и временем —

$$\xi = b \cdot 2 \sqrt{Dt}, \quad (5)$$

где C_s — задаваемая концентрация углерода на поверхности образца; C_0 — концентрация углерода в α -фазе (исходном образце); $C_{\gamma,\alpha}$ — концентрация насыщения α -фазы на границе с γ -фазой; b — безразмерная величина; ξ — длина переноса, то есть расстояние, на которое переме-

щается в глубь образца плоскость, где концентрация в ходе диффузии претерпевает скачок $C_0 - C_{\gamma,\alpha}$.

Из уравнений (1), (4) и (5) при $x = \xi$ получаем

$$\frac{C_s - C_{\gamma,\alpha}}{C_{\gamma,\alpha} - C_0} = \sqrt{\pi} \cdot b \cdot \exp(b^2) \operatorname{erf} b = F(b). \quad (6)$$

Поскольку левая часть выражения (6) известна из опыта, то из таблиц значений функции $F(b)$ [2] находим b . Зная величину t и ширину слоя ξ , из уравнения (5) вычисляем коэффициент диффузии.

Применительно к диффузии хлора в расплав хлорида меди (I) принимаем, что концентрация ионов меди (I) на границе раздела фаз будет соответствовать исходной концентрации углерода в плоскости образца

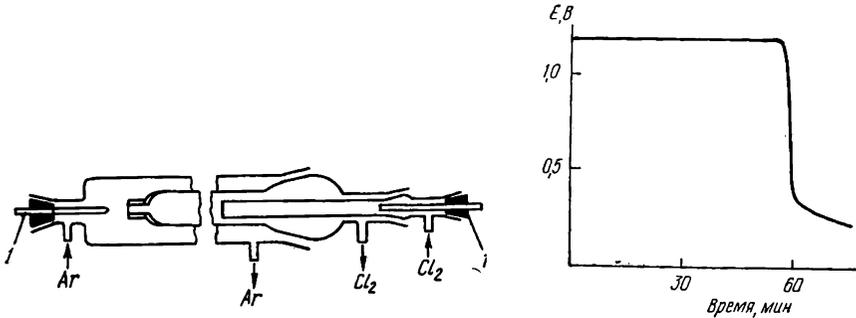
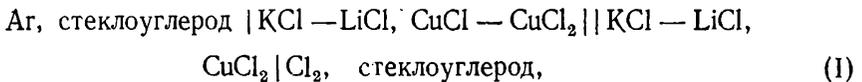


Рис. 3. Потенциометрическая ячейка для определения коэффициента диффузии хлора: I — электроды.

Рис. 4. Изменение ЭДС цепи (I) в зависимости от времени.

C_s , а концентрация хлорида меди (II) в исходном расплаве хлорида меди (I), равная нулю, — концентрации углерода в α -фазе (рис. 2). Скачок концентрации ионов меди (II) в плоскости фронта диффузии хлора в расплаве хлорида меди (I) будет аналогичен скачку концентрации $C_{\gamma,\alpha} - C_0$. В соответствии с принятыми допущениями расчет коэффициента диффузии хлора по уравнению (5) сводится к определению толщины слоя ξ , на которую распространяется реакция между хлором и хлоридом меди (I), времени диффузии и безразмерного множителя b . Последний находится из выражения (6).

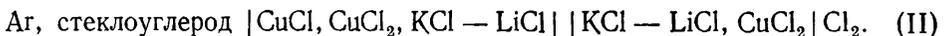
Коэффициент реакционной диффузии хлора определяли в расплаве $KCl - LiCl - 20$ мол. % $CuCl$ при $t = 400^\circ$ в диффузионной ячейке (рис. 3), длина капилляра которой составляла 20 мм, диаметр — 0,5 мм. Диффузионный путь в капилляре, заполненном исследуемым расплавом, хлор проходил за 60 ± 5 мин. ЭДС цепи —



возникающей при напуске хлора в центральную часть ячейки, измеряли потенциометром Р-37/1. Для определения концентрации ионов меди данные измерения ЭДС цепи (I) пересчитывали в отношение концентрации ионов меди (I) к (II), используя концентрационную зависимость

$$\xi = -0,220 - 0,135 \lg \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]}, \quad B \quad (7)$$

ЭДС цепи [3]



Квалификация применяемых реактивов — «ос. ч.». Был использован аргон, очищенный от кислорода и влаги, и хлор, полученный электролизом расплава хлорида свинца. В качестве электродов служили стержни из стеклоуглерода.

Изменение ЭДС цепи (I) в зависимости от времени показано на рис. 4. К. р. д. хлора в расплаве $KCl - LiCl - 20 \text{ мол. \% } CuCl$, рассчитанный по выражению (5) из данных о концентрации ионов меди в торце капилляра в момент прихода фронта диффузии хлора, времени и пути диффузии, равен $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Полученное значение к. р. д. хлора позволило пересчитать данные о продвижении фронта диффузии хлора в расплавах $KCl - LiCl - CuCl$ переменной концентрации при $t=400^\circ$, чистом $CuCl$ и в эквимольных смесях $LiCl - CuCl$, $KCl - LiCl - CuCl$ и $RbCl - CuCl$ при $t=550^\circ$ [1] (см. таблицу, а также приведенные ниже данные концентрационной зависимости к. р. д. хлора в расплаве $KCl - LiCl - CuCl$).

$D_{Cl_2} \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	3,1	6,5	12,6	21,2	32,0
$C_{CuCl}, \text{ мол. \%}$	5	20	35	50	65

Для этой цели величины к. р. д. хлора, вычисленные по феноменологическому уравнению

$$x^2 = 2Dt, \quad (8)$$

умножали на поправочный множитель, в качестве которого использовали отношение величин к. р. д. хлора ($k=0,32$), полученное для расплава $KCl - LiCl - 20 \text{ мол. \% } CuCl$ двумя методами. Значение к. р. д. хлора

Соответствие между коэффициентом реакционной диффузии и составом растворителя эквимольных смесей хлорида меди (I)

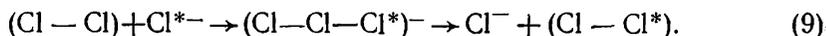
$D_{Cl_2} \cdot 10^{**}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{Cl_2} \cdot 10^{***}, \text{ см}^2/\text{с}$	Расплав
1,08	3,40	$CuCl - RbCl$
1,30	4,05	$CuCl - KCl - LiCl$
1,53	4,80	$CuCl - LiCl$
8,20	25,60	$CuCl$

* Определен по (8); ** по методу Вагнера.

в расплаве $KCl - LiCl - CuCl$ совпадает по порядку со значением коэффициента диффузии хлора в расплаве $AgCl - KCl$ при $t=400^\circ$ и расплаве KCl при $t=835^\circ$ ($3,5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно) [4, 5]. Экспериментальные результаты можно объяснить следующим образом.

Молекулярный перенос галогенов в расплавах по данным [6] характеризуется высоким значением коэффициента

диффузии, имеющего порядок $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, для объяснения которого используют представления о существовании в расплавах ассоциатов Cl_3^- [7]. По аналогии с водными растворами принимается, что при наличии в расплаве ассоциатов реализуется эстафетный или протусовский механизм перемещения молекулярного хлора. В этом случае электрон должен передаваться в цепочке



Энергии разрыва связей молекулы хлора ($Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$) и хлорида меди (II) ($CuCl_2 \rightarrow CuCl + Cl$) близки по значению (57 и 53,4 ккал/моль соответственно [8]), что может облегчить обмен связей в расплаве хлоридов меди при образовании ассоциатов Cl_3^- . Из данных таблицы и вывода следует, что к. р. д. хлора возрастает с увеличением концентрации хлорида меди (I) в расплаве. Такое поведение к. р. д. хлора можно объяснить улучшением условий образования ассоциата Cl_3^- . Увеличение к. р. д. хлора в ряду расплавов $RbCl - CuCl$, $KCl - LiCl - CuCl$, $LiCl - CuCl$ и $CuCl$, построенном по уменьшению комплексобразующей способности внешнесферного катиона, также можно связать с улучшением условий образования ассоциата Cl_3^- .

1. Тимченко А. П., Шваб Н. А., Городыский А. В. О реакционной диффузии хлора в расплавах хлоридов меди. — Укр. хим. журн., 1977, 43, № 5, с. 451—454.
2. Герцикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. — М.: Физматгиз, 1960.—564 с.

3. Тимченко А. П. Равновесные потенциалы меди в расплаве $KCl-LiCl$. — Укр. хим. журн., 1978, 44, № 7, с. 768—770.
4. Sieruberg S. P., Petrescu V. The chronopotentiometric study in the molten system $AgCl-KCl+(dissolved)Cl_2$. — Rev. Roum. Chim., 1975, 20, № 9—10, p. 1231—1241.
5. Ивановский Л. Е., Некрасов В. Н. Определение коэффициентов диффузии хлора в расплавленных хлоридах. — Тр. Ин-та электрохимии Уральск. науч. центра АН СССР, 1972, вып. 18, с. 57—63.
6. Укше Е. А., Леонова Л. С., Букун Н. Г. Газы в расплавленных солях. — В кн.: Ионные расплавы. Вып. 1. — Киев: Наук. думка, 1974, с. 21—42.
7. Насонов Ю. В. Растворимость хлора в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, 1971.—18 с.
8. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974.—352 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 13.11.82

УДК 542.973:649.57

ПАССИВАЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИКЕЛЬЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. А. Галинский, П. Н. Галич

При исследовании влияния условий получения на свойства никельцеолитных катализаторов нами было установлено, что в процессе разложения адсорбированного цеолитом NaX карбонила никеля образующийся металл находится в высокодисперсном состоянии главным образом внутри цеолитных полостей, а его поверхность достигает 410—445 м²/г никеля [1, 2]. Однако при обработке полученных катализаторов в токе водорода при температуре полного разложения карбонила никеля происходит интенсивное спекание металла с уменьшением его поверхности до 80,5 м²/г никеля. Одним из методов сохранения первоначальной поверхности металлических катализаторов на носителях является ее пассивация и последующее восстановление в мягких условиях.

Цель настоящей работы — изучить влияние условий пассивации и восстановления никельцеолитных катализаторов, полученных через карбонил никеля, на дисперсность и поверхность введенного в цеолит металла. Для приготовления никельцеолитных катализаторов использовали цеолит NaX зернением 0,63—1,0 мм, гранулированный без связующих веществ (производство опытного завода ГрозНИИ). Методика введения карбонила никеля в цеолит и его разложение описаны в работах [3, 4]. Содержание никеля в образцах определяли комплексометрическим методом [5], а его поверхность — хроматографически по величине хемосорбции кислорода. Специальным исследованием нами показано, что на цеолите NaX хемосорбция кислорода из потока гелия при комнатной температуре отсутствует. Дисперсность никеля рассчитывали, исходя из кубической и полусферической формы его кристаллов [6]. Процесс окисления и восстановления введенного металла исследовали на весовой установке с использованием кварцевых весов Мак Бена-Бакра (постоянная спирали 21,2 мг/мм). Точность взвешивания составляла 0,0002 г. При восстановлении образцов скорость подъема температуры до заданной составляла 10 град/мин, расход водорода — 4,0 л/ч. На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода на никельцеолитных катализаторах с различным содержанием металла. Давление кислорода при этом составляло 5 мм. рт. ст. Из рисунка видно, что процесс окисления никеля протекает очень быстро, причем в течение первых минут окисляется основное количество никеля, а через пять минут устанавливается равновесие. Соответствующее отношение O/Ni равно 1, то есть весь введенный металл полностью окисляется до окиси никеля. Легкость окисления никеля в цеолите служит косвенным подтверждением