

Л. А. РЕЗНИЦКИЙ, К. Г. ХОМЯКОВ

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЕРРИТОВ ВОДОРОДОМ. I. КАЛОРИМЕТР. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

Определение термодинамических характеристик процессов восстановления обычно производится методом равновесия. Для выяснения кинетических закономерностей и получения термодинамических величин представляет интерес прямое калориметрирование процессов восстановления. В определенных случаях можно будет, вероятно, указать на природу восстанавливаемых фаз и на те изменения, которые они могут испытывать при термической обработке (например, при образовании ферритов). Поскольку такая возможность представляет как теоретический, так и практический интерес, мы начали изучение теплоты восстановления ферритов водородом на специальной установке.

Калориметр

Устройство калориметрической установки (рис. 1) состоит из калориметра (1), установленного на стеатитовых стойках в алюминиевой оболочке (2). Оболочка укреплена на фарфоровой трубе (3), входящей в асбоцементное основание (4). Термостатом является электрическая печь (5), намотанная на внутренней поверхности асбоцементной трубы (6) в однозаходной нарезке глубиной и шириной 6 мм. Между оболочкой и печью расположен алюминиевый экран (7) толщиной 2 мм, выравнивающий температуру в печном пространстве. Между асбоцементной трубой и внешним кожухом (8) находится теплоизоляционный слой асбеста. Печь прикрыта с торцов асбоцементными крышками (9) толщиной 10 мм и может быть снята с основания для обеспечения доступа к прибору.

Калориметр (рис. 2) представляет собой алюминиевый стакан, диаметр основания которого 60 мм, высота — 90 мм (с крышкой). Вес калориметра 530 г. Калориметр укреплен неподвижно на стеатитовых стойках (15) внутри оболочки (2). Нагреватель калориметра (3) изготовлен из нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм. Ее сопротивление равно 44 ом. Нагреватель уложен бифиллярно в кварцевой изоляции

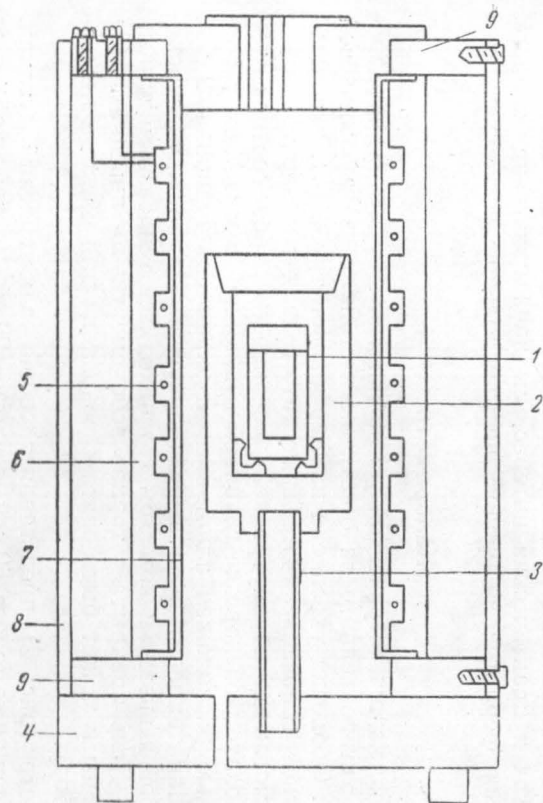


Рис. 1. Калориметрическая установка

1 — калориметр, 2 — оболочка, 3 — нагреватели калориметра и оболочки, 4 — платиновые термометры сопротивления калориметра и оболочки, 5 — дюралевые каркасы, 6 — диск, 7 — крышки калориметра и оболочки, 8 — разрезные крышки калориметра и оболочки, 9 — дифференциальная термопара, 10 — термопара оболочки, 11 — реакционная ампула, 12 — штифт крышки оболочки, 13 — алюминиевый кожух, 14 — фарфоровая труба, 15 — стеатитовые стойки

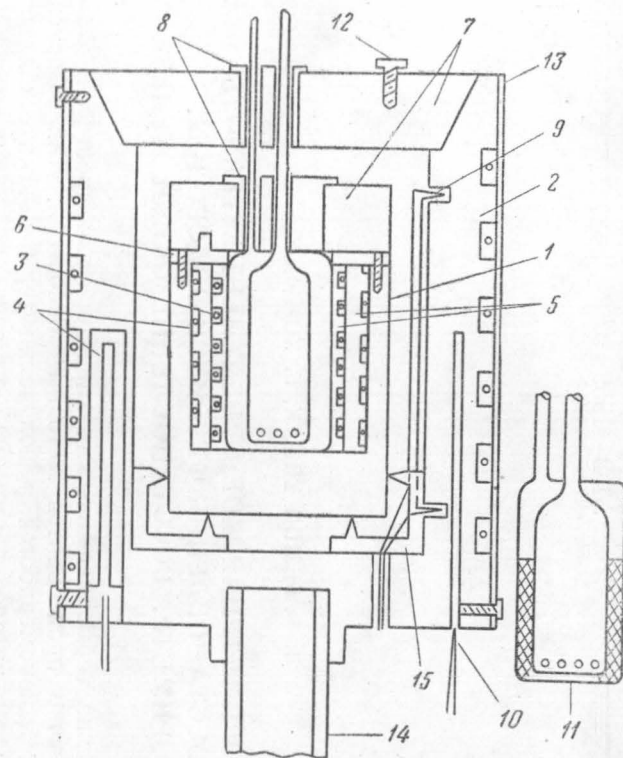


Рис. 2. Калориметр

в однозаходной нарезке на внешней поверхности дюралевого каркаса (5), плотно входящего в центральное отверстие калориметра. К концам нагревателя приварены токоподводящие и потенциальные провода из золота диаметром в 0,3 мм. Они неподвижно зажаты между листами слюды диском (6), привинчивающимся к стакану.

Платиновый термометр сопротивления выполнен из проволоки «Экстра», ее диаметр 0,1 мм, сопротивление при 0° равно 9,196 ом. Термометр намотан бифиллярно на слюдяную пластинку, прикрыт слюдой, обмотан для прочности алюминиевой лентой и плотно вложен в нарезку на дюралевом каркасе, вставленном в калориметр. Вывод золотых токоподводящих и потенциальных проводов осуществлен аналогично нагревателю.

Реакционная ампула (11) выполнена из молибденового стекла. Она плотно входит в центральное отверстие калориметра внутри каркаса нагревателя. Тщательно растертый в агатовой ступке порошок окисла загружается в кольцевое пространство ампулы (см. рис. 2). Водород, проходящий систему очистки и осушки, направляется по центральной трубке в ампулу через слой реагента и выходит через боковую трубку, унося газообразные продукты реакции.

Оболочка ампулы — массивный алюминиевый цилиндр, высота которого равна 150 мм, внутренний диаметр — 80 мм, толщина стенок — 20 мм. Вес оболочки с крышкой 2 760 г. На внешней поверхности оболочки имеется однозаходная нарезка, в которую нагреватель уложен бифиллярно в кварцевой изоляции (3). Нагреватель изготовлен из нихрома, его диаметр 0,2 мм, сопротивление 45 ом. Нагреватель прикрыт кожухом из алюминиевой фольги толщиной 0,3 мм. В стенке оболочки у дна и крышки просверлены отверстия диаметром 3 мм для спаев дифференциальной термопары (9) AuPd—PtRh, позволяющей отмечать градиент температуры по высоте оболочки. В дне оболочки просверлены отверстия диаметром 3 мм, через которые провода от калориметра выводятся наружу.

В стенке оболочки ампулы в отверстиях диаметром 12 мм и глубиной 80 мм помещен алюминиевый патрон с платиновым термометром сопротивления, входящим в мост Уитстона, который регулирует температуру оболочки посредством тиратронного фотореле, работающего в пропорциональном режиме. Термометр выполнен из проволоки «Экстра». Ее диаметр равен 0,05 мм, сопротивление при 0° — 22,802 ом. Токоподводящие провода изготовлены из золота, их диаметр 0,4 мм. Термометр намотан бифиллярно на слюдяной пластинке и зажат между двумя алюминиевыми полуцилиндрами в алюминиевом патроне.

Для контроля за постоянством температуры оболочки служит термопара (10) AuPd—Pt, расположенная в двухканальной фарфоровой трубке в стенке оболочки.

Постоянная температура оболочки поддерживается тиратронным фотореле мощностью в 200 вт. Колебания температуры оболочки не превышают $\pm 0,02$, колебания силы анодного тока тиратрона ТГ-235 равны $\pm 0,01$ а.

Печь состоит из асбоцементной трубы с внутренним диаметром 140 мм, толщиной стенок 17 мм и высотой 450 мм. В однозаходной нарезке на внутренней поверхности трубы уложена спираль из никелина, сопротивление которой 33 ом. Максимальная мощность печи 1,5 квт. Печь термостатируется до 0°,5 с помощью незначительно переделанного терморегулятора ЭРМ-47 (его шкала приблизительно равна 95°). Сигнал подается с потенциометра ППТВ, на котором компенсируется часть

термо-э.д.с. нихром-константановой термопары. Горячий спай этой термопары расположен между печью и алюминиевым экраном. Нескомпенсированная часть э.д.с. подается на входные клеммы терморегулятора и вращает флажок. Намотка печи производилась таким образом, что в зоне оболочки калориметра температурный градиент по высоте в пустой печи не превышал 2° при 400° .

Разность температур дна и крышки оболочки, отмечаемая дифференциальной термопарой, не превышает $0^\circ,05$.

Методика эксперимента

Трудность настоящей работы заключается прежде всего в определении тепловых эффектов медленно протекающих реакций при высоких температурах (более 400°). Для полного восстановления окиси железа ($\sim 1,5$ г) при этих температурах необходимо около двух часов. За такой промежуток времени даже при незначительном в обычных условиях начальном температурном ходе калориметра ($1 \cdot 10^{-3}$ град/мин) поправка на теплообмен составит несколько десятков калорий, что недопустимо при тепловом эффекте в 200—300 кал.

Поэтому относительно точное для таких высоких температур определение тепловых эффектов медленных реакций возможно лишь при изотермическо-адиабатическом режиме работы калориметра, когда тепловые потери сведены к минимуму и определение эндотермического эффекта реакции восстановления производится при строго постоянной температуре. Тепловой эффект эндотермической реакции компенсируется энергией, подающейся в нагреватель калориметра таким образом, что колебания температуры калориметра не превышают в течение всего времени опыта $\pm 0^\circ,001$.

В случае быстро протекающих экзотермических реакций восстановления окислов металлов, например CuO , где главный период равен 10—15 мин., трудности эксперимента в значительной степени уменьшаются. Тепловой эффект экзотермической реакции определяется путем калибровки калориметра в тех же условиях, то есть при введении такого количества электрической энергии, чтобы подъем температуры был близок к наблюдавшемуся и происходил за то же время.

Так как мощность тока в обоих случаях переменна, то в цепь нагревателя калориметра вводился курбельный магазин сопротивления, с помощью которого удобно было изменять мощность тока. Количество введенной энергии определялось серебряным кулометром. Введение кулометра вместо потенциометрического способа измерения мощности тока способствовало более точному измерению переменной мощности в течение длительного времени и освобождало экспериментатора от наблюдения за показаниями ППТВ. Тем самым создавались более благоприятные условия для измерения температуры калориметра и поддержания ее постоянной в опытах с восстановлением окиси железа.

Практически работа экспериментатора сводится к наблюдению за показаниями зеркального гальванометра, фиксирующего падение напряжения на платиновом термометре сопротивления калориметра и поддержание этого напряжения постоянным в эндотермическом процессе путем изменения мощности тока. Для этого использовались гальванометр М21/4 и потенциометр ППТН-1. Применение автоколлимационной трубы дало возможность отмечать падение напряжения $3,7 \cdot 10^{-8}$ в, что соответствует $1 \cdot 10^{-4}$ град.

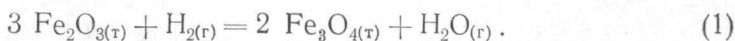
После окончания реакции катод кулометра взвешивался и количество введенной энергии подсчитывалось по формуле*: $\Delta H = 0,1912 M_{\text{Ag}}^2 \cdot R/\tau$ (кал), где M_{Ag} — количество Ag в мг, R — сопротивление нагревателя в омах, τ — время прохождения тока (в сек.). Включение тока происходит одновременно с включением секундомера СМ-30, в который вделаны электрические контакты.

Восстановление окиси железа

Восстановление окиси железа водородом служило предметом многочисленных исследований. Окись железа мы выбрали в качестве модельного образца. Калориметрическое изучение процесса восстановления не проводилось, но оценка надежности получаемых экспериментальных данных облегчалась ввиду наличия экспериментального материала о термодинамических свойствах всех участвующих в реакции восстановления и получающихся веществ.

Калориметрические опыты производились при $425 \pm 0,2$ **. Окись железа «чда» использовалась в количестве 1,5—2 г.

При температуре, не превышающей 572° , восстановление протекает в две стадии:



Закись железа в этом случае не образуется, так как она термодинамически неустойчива.

Перед пуском водорода воздух вытесняется очищенным и высушенным азотом. Опыт начинается, когда температурный ход калориметра прекращается. Газ, проходящий через ампулу, со скоростью 1 мл/сек, успевает прогреться до температуры калориметра и не влияет на его изотермичность.

Индукционный период весьма невелик (около 5 мин.), вслед за ним начинается быстро протекающий первый этап восстановления гематита до магнетита, сопровождающийся незначительным подъемом температуры калориметра. После восстановления гематита до магнетита начинается реакция 2, являющаяся эндотермической. Ее тепловой эффект определялся по вводимой компенсационной мощности в нагреватель. На рис. 3 приводится характерная кривая время-температура калориметрического опыта по восстановлению окиси железа. Небольшой подъем температуры на участке 1 кривой время-температура, выраженный в увеличении сопротивления платинового термометра сопротивления, свидетельствует о прохождении первой стадии процесса восстановления. Вслед за ним начинается эндотермический процесс восстановления магнетита, который отражается участком 2 той же кривой, на котором температура калориметра поддерживается постоянной за счет введения компенсационного тока в нагреватель.

Ввиду невозможности строго разграничить временную границу окончания реакции 1 и начала реакции 2, следующих одна за другой,

* Формула выводится из закона Фарадея: $M_{\text{Ag}} = A_{\text{Ag}}Q/F$, где M_{Ag} — вес выделенного Ag, A_{Ag} — атомный вес Ag, Q — количество электричества, F — число Фарадея. Комбинируя с $Q = i\tau$, где i — сила тока, τ — время, получаем после преобразований приведенную выше формулу.

** Эта температура была выбрана на основании анализа многочисленных литературных данных как оптимальная в смысле восстановления водородом.

что приводит к частичному наложению тепловых эффектов друг на друга, целесообразнее начинать компенсацию эндотермического эффекта по возвращении температуры калориметра к ее начальному значению.

Вследствие малой величины теплового эффекта реакции 1, а также

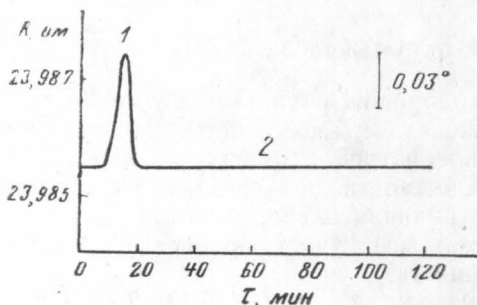


Рис. 3. Кривая «время-температура» калориметрического опыта (№ 1):

1 — подъем температуры на первой стадии восстановления $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + \text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ 2 — вторая стадия восстановления $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{т}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ с компенсацией эндотермического эффекта электрическим током

из-за частичного наложения на него теплового эффекта реакции 2, его точное определение не представляется возможным. Величина его лежит в пределах 5—15 кал, что составляет в среднем 7% от теплоемкости калориметра.

Нетрудно видеть, что из всего количества воды, образующейся при полном восстановлении окиси железа, $1/9$ выделяется по реакции 1, а $8/9$ — по реакции 2. В соответствии с этим экзотермический эффект рассчитывался на $1/9$ всей массы воды, а эндотермический эффект на $8/9$ количества воды, поглощаемой осушителем — пятиокисью фосфора.

В табл. 1 сведены экспериментальные данные по восстановлению окиси железа.

Таблица 1

№ опыта	Теплота экзотермического процесса Q_1 , кал	Теплота эндотермического процесса Q_2 , кал	Количество образовавшейся воды m , г-моль	Количество образовавшейся воды по реакции 1, г-моль	Количество образовавшейся воды по реакции 2, г-моль	Тепловой эффект реакции 1 $\Delta H_{698^\circ\text{К}}$, кал	Тепловой эффект реакции 2 $\Delta H_{698^\circ\text{К}}$, кал	Тепловой эффект реакции 3* $\Delta H_{698^\circ\text{К}}$, кал
1	— 9,1	189,7	0,02897	0,00322	0,02575	—2830	29 470	18 700
2	—16,0	330,6	0,04832	0,00537	0,04295	—2980	30 790	19 530
3	—12,1	157,6	0,02382	0,00265	0,02117	—4570	29 780	18 320
4	— 9,4	136,6	0,02115	0,00235	0,01880	—4000	29 060	18 040
5	— 5,2	102,1	0,01560	0,00174	0,01386	—2990	29 470	18 630

* Тепловой эффект реакции 3:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{Fe} - \alpha(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \quad (3)$$

рассчитывался по формуле $\Delta H_3 = \frac{Q_1 + Q_2}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 3$.

Среднеарифметические значения изменения энтальпии обсуждаемых реакций приведены в табл. 2.

Причины значительного разброса экспериментальных данных в реакции 1 обсуждались выше.

Таблица 2

№ пп.	Реакция	Тепловой эффект ΔH , кал	Ошибка, %
1	$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + \text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-3470 ± 650	19
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{т}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	29710 ± 460	1,6
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	18640 ± 380	2

Для оценки надежности получаемых данных были рассчитаны теплоты процессов восстановления по реакциям 1, 2 и 3, исходя из имеющихся данных по теплоемкостям реагентов и ΔH_{298° :

$$C_p\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{т}) = 23,36 + 17,24 \cdot 10^{-3}T - 3,08 \cdot 10^5/T^2 \quad [1],$$

$$C_p\text{H}_2(\text{г}) = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}T \quad [1],$$

$$C_p\text{Fe} - \alpha(\text{т}) = 4,13 + 6,38 \cdot 10^{-3}T \quad [2],$$

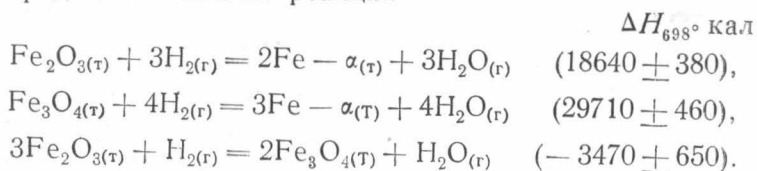
$$C_p\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 8,22 + 15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2 \quad [1],$$

$$[C_p\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т}) = 39,92 + 18,66 \cdot 10^{-3}T - 10,01 \cdot 10^5/T^2 \quad [1].$$

Для реакций 1, 2 и 3 ΔH_{298° равны -2298 , 35810 и 23110 кал, соответственно [1]. Из этих термодинамических величин были вычислены ΔH_{698° , равные для реакций 1, 2 и 3 соответственно -2687 , 29414 и 18435 кал. При сравнении этих величин с экспериментальными данными табл. 2 налицо удовлетворительная сходимость для ΔH_2 и ΔH_3 , так как отклонения от расчетных значений лежат в пределах точности уравнений C_p и величин ΔH_{298° . Значительное отклонение среднего значения ΔH_1 от рассчитанного объясняется, с одной стороны, неточностью экспериментального определения ΔH_1 , как малой величины и, с другой стороны, тем, что значение ΔH_{298° для реакции 1 получено как малая разность больших величин, что также таит в себе возможность значительной погрешности. Например, О. А. Есин и П. В. Гельд указывают, что $\Delta H_{298^\circ} = -5218$ кал, однако у них нет указания на источник [3].

Выводы

1. Сконструирован изотермический калориметр для определения теплот реакций при высоких температурах.
2. Показана принципиальная возможность калориметрирования медленных эндотермических реакций при 425° с точностью 2%.
3. Определены теплоты реакций



ЛИТЕРАТУРА

1. Карпетьянц М. Х. Химическая термодинамика, изд. 2. Госхимиздат, М.—Л., 1953.
2. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
3. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, т. 1. Металлургиздат, Свердловск—Москва, 1950.

Поступила в редакцию
18. 12 1958 г.

Кафедра
общей химии