

В. М. ЧУМАРЕВ, В. М. УСТЬЯНЦЕВ, В. П. КОСТЕНЕЦКИЙ

ХИМИЗМ И КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ
С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 11 VIII 1970)

В настоящей работе излагаются результаты исследований некоторых реакций, протекающих при нагреве никеля и кобальта с сульфатом кальция.

Для изучения кинетики и химизма брикетированную при давлении 200 кг/см² смесь 4Me : CaSO₄ подвергали термической обработке в токе аргона. Крупность исходных металлов была: никеля 0,08 мм, кобальта 0,063 мм. Остаток анализировали рентгенофазовым и химическим методами. Суммарную стенью превращения α_s рассчитали по количеству серы, переведенной из сульфатной в сульфидную форму. Степень десульфурзации α_{SO₂} контролировали иодометрически и по результатам фазовых химических анализов серы.

Результаты расчетов изобарного потенциала некоторых реакций в системе Ni, Co — CaSO₄ (табл. 1) показали, что процесс восстановления CaSO₄ никелем и кобальтом однотипен и может протекать с образованием сульфидов кальция, никеля, кобальта и низших окислов металлов. Образование NiS и CoS возможно также в результате вторичных процессов по реакциям (7) и (8).

Рентгенофазовый и химический анализы подтвердили, что в интервале температур 900—1000°С взаимодействие никеля с CaSO₄ осуществляется параллельно по реакциям (1) и (2). Выход сульфида кальция с ростом температуры и длительности обработки уменьшается, а сульфида никеля увеличивается. Такое изменение в соотношении CaS : NiS, по-видимому, объясняется образованием NiS по реакции (7).

Процесс восстановления сульфата кальция никелем в интервале температур 950—1000° носит явно выраженный диффузионный характер (рис. 1). Очевидно, накопление твердых продуктов реакции и блокада

Таблица 1

Изобарные потенциалы некоторых реакций в системе Co, Ni — CaSO₄

№№ п.п.	Реакция	ΔZ _T , кал/моль				
		700	800	900	1000	1100
1	CaSO ₄ + 4Ni = CaS + 4NiO	2356	1860	232	-1044	-2402
2	CaSO ₄ + 4Ni = NiS + 3NiO + + CaO	-6934	-8290	-10902	-13382	-15864
3	CaSO ₄ + 3Co = CaS + Co ₃ O ₄	21624	22436	23205	24046	—
4	CaSO ₄ + 4Co = CaS + 4CoO	-3808	-5426	-6299	-7734	-9670
5	CaSO ₄ + 4Co = CoS + 3CoO + + CaO	-9185	-10526	-11202	-12222	-13832
6	CaSO ₄ + 3,25Co = CoS + + 0,75Co ₃ O ₄ + CaO	9428	9846	10317	10850	—
7	NiO + CaS = NiS + CaO	-9290	-10150	-11134	-12238	-13462
8	CoO + CaS = CoS + CaO	-5377	-5100	-4803	-4480	-4162

поверхности никеля плотной оксидной пленкой приводит к разобцению реагентов и появлению импеданса.

Выше 1100° происходит заметное удаление серы из реагирующей смеси (рис. 2). Интенсивное выделение SO₂ начинается в момент, когда количество сульфидной серы достигает значительной величины. Поэтому можно полагать, что процессы восстановления CaSO₄ и выделения SO₂

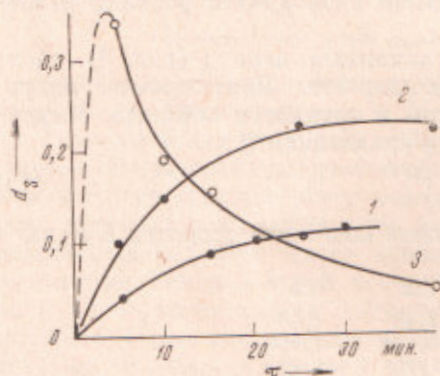


Рис. 1. Кинетика взаимодействия никеля с сульфатом кальция при разных температурах (°C): 1—950, 2—1000, 3—1200

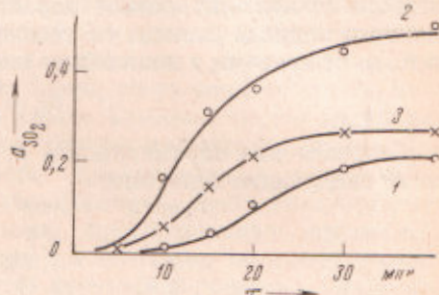


Рис. 2. Зависимость общей степени десульфуризации (1, 2) и разложения CaSO₄ (3) от продолжительности опыта. 1—1100°, 2—1200°, 3—1200°

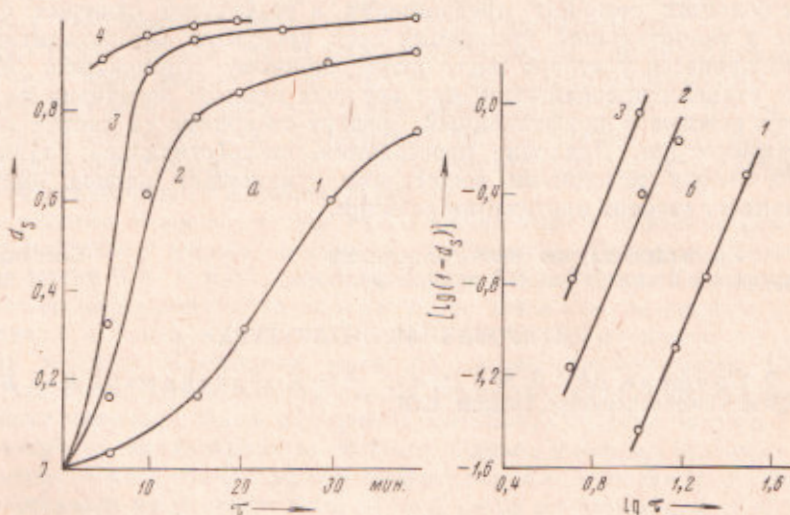
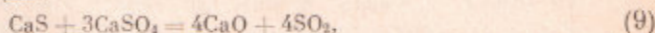


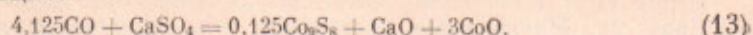
Рис. 3. Кинетические кривые (а) и анаморфозы (б) взаимодействия кобальта с сульфатом кальция: 1—800°, 2—860°, 3—900°, 4—950° С.

протекают не параллельно, а удаление серы является в основном результатом вторичных реакций:



Снижение количества NiS по мере увеличения продолжительности опыта, зафиксированное рентгенофазовым анализом, указывает на вероятность такого химизма десульфуризации.

Взаимодействие кобальта с сульфатом кальция осуществляется преимущественно с образованием сульфида кобальта Co_9S_8 окиси кобальта — CoO и окиси кальция:



Образования высших окислов кобальта ни на одной из стадий процесса не отмечено. Количество сульфида кальция в продуктах реакции незначительно.

Для реакции (13) характерен индукционный период (рис. 3), после которого происходит резкое нарастание скорости. Длительность индукционного периода зависит от температуры и крупности кобальта. Зависимость α_s от времени τ может быть описана уравнением (1):

$$\alpha_s = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (14)$$

Кинетические параметры n и k , а также константа скорости $K = nk^{1/n}$ имеют следующие значения:

T-ра, °K	1073	1133	1173
n	2,1	2,46	2,46
$\lg k$	-3,903	-3,234	-2,915
$\lg K$	-2,16	-1,70	-1,49

Величина кажущейся энергии активации, оцененная по экспериментальным данным, — 38 ккал/моль.

Отсутствие влияния диффузионных затруднений даже при больших значениях α_s , по-видимому, обусловлено образованием Co_9S_8 , который при температурах опыта находится в жидком состоянии (2).

При больших степенях превращения в результате сужения фронта реакции и значительного утолщения слоя продуктов автокаталитическое развитие процесса уступает место диффузионному торможению. Максимальные степени превращения, при которых процесс переходит из кинетического режима в диффузионный, зависят от крупности частиц кобальта и температуры. Давление прессования, способствующее улучшению контакта между исходными веществами, уменьшает период индукции и увеличивает степень протекания реакции.

Уральский научно-исследовательский
и проектный институт медной промышленности

Поступило
7 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Ф. Ерофеев, ДАН, 3, № 6 (1946). ² O. Kubaschewski, E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London, 1958.