

УДК 669.094.1+669.094.2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ, Ю. В. РУМЯНЦЕВ,
Т. Б. ГОЛЬШТЕЙН, Н. М. ПАВЛЮЧЕНКО, В. А. ДАНИЛЬЧЕНКО,
А. В. ИМЕНИТОВ, Г. А. АВАКЯН

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА С ГАЗАМИ-ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Восстановительные процессы с участием природного газа или продуктов его конверсии представляют большой интерес, поскольку на них могут базироваться новые способы извлечения металлов из сырья. Разработку таких процессов затрудняет недостаточная изученность химизма реакций взаимодействия сульфидов металлов с восстановительными газами (¹⁻⁴), в связи с чем целью настоящей работы было получение данных о поведении чистых сульфидов железа, меди, свинца и цинка в восстановительной атмосфере. В качестве исходных материалов использовались сульфиды железа, меди и свинца, полученные по специально разработанной методике прямым синтезом из элементов высокой чистоты в кварцевой реторте под давлением гелия.

Экспериментальное определение состава равновесной газовой фазы при взаимодействии сульфидов с газами-восстановителями осуществляли на циркуляционной установке, аналогичную установку (в проточном варианте) использовали для кинетических исследований. Навески порошкообразных материалов 0,1—0,5 г помещали в кварцевые лодочки достаточно тонким слоем. Газы-восстановители перед поступлением в реактор подвергались очистке. Состав газообразных продуктов реакции анализировали с помощью хроматографа ХЛ-69.

Хроматографический анализ дополнялся весовым контролем твердых продуктов взаимодействия, а также их металлографическим и рентгеноструктурным анализом.

Результаты термодинамических расчетов, а также экспериментального определения состава равновесной газовой фазы при взаимодействии сульфидов железа и меди с водородом и окисью углерода показали, что равновесные концентрации сероводорода невысоки, а концентрации сероокиси углерода на 1,5—2,5 порядка ниже концентрации сероводорода, что не позволяет экспериментально обнаружить ее в составе равновесной газовой фазы. Кинетические исследования подтвердили сравнительную инертность окиси углерода и метана по отношению к сульфидам, за исключением реакции между сульфидом свинца и окисью углерода, которая заметно идет при температуре выше 800° С.

Кинетические кривые взаимодействия сульфидов железа и меди с водородом при разных температурах приведены на рис. 1. При восстановлении FeS в интервале температур 1000—1100° характерно наличие прямолинейных участков в начальной стадии процесса, затем наблюдается замедление, индукционный период отсутствует во всех случаях. Кажущаяся энергия активации процессов взаимодействия сульфидов железа и меди с водородом составляет 10—15 ккал/моль. Микроскопическое исследование показало, что при температурах восстановления, при которых не происходит образования жидких фаз, продукты взаимодействия Cu₂S и FeS с водородом располагаются по периферии зерен исходного сульфида, причем металлическая медь выделяется в виде тесно переплетенных нитевидных кристалликов, а железо — в виде тонкодисперсных частиц сложной конфигурации (рис. 2а, б, см. вклейку к стр. 364).

При температурах выше точки плавления эвтектики Fe+FeS (988°) металлическое железо появлялось в виде дендритов, которые по мере удаления серы переходили в округлые глобулы, постепенно замещающие сульфид в поле шлифа. При достаточно большом размере восстанавливаемых частиц металлическое железо имеет тенденцию концентрироваться вблизи поверхности сульфида, образуя обедненную серой область, тормозящую процесс восстановления. На рис. 2в видно преимущественное выделение металлического железа вблизи поверхности частицы FeS в процессе вос-

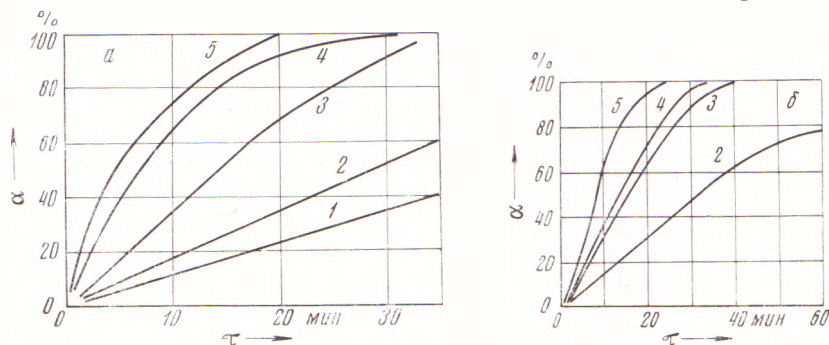


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления FeS (а) и Cu₂S (б) водородом. (α — степень восстановления). 1 — 700°, 2 — 800°, 3 — 900°, 4 — 1000°, 5 — 1100°

становления; полностью восстановленные зерна имеют форму пустотелых оболочек сложной конфигурации.

Взаимодействие сульфида свинца с водородом протекает достаточно интенсивно уже при 630 и при 830° заканчивается за 7–8 мин. Металлический свинец образуется в виде крупных корольков, включающих в себя незначительные вкрапления сульфида (рис. 2г). При 1000° сульфид свинца и металлический свинец интенсивно испаряются, образуя сульфидно-металлические возгоны на холодной части реактора. При обработке ZnS водородом наблюдается интенсивный переход сульфида в возгоны, причем скорость сублимации в 5 раз превышала таковую в инертной атмосфере. Выделения сероводорода или появления металла в возгоне и остатке не наблюдалось, что связано, по-видимому, с обратной реакцией между сероводородом и металлическим цинком в газовой фазе.

Было отмечено, что скорость восстановления сульфидов возрастает с константой равновесия и коэффициентом массопередачи в газовой фазе, что свидетельствует о влиянии обратных процессов, тормозящих реакцию восстановления. При отсутствии жидких фаз удаление серы происходит с поверхности частицы сульфида и является, по-видимому, лимитирующим фактором, а металлические кристаллы не образуют компактных оболочек, способных вызвать замедление процесса; восстановление навески вещества протекает послойно. Образование жидких фаз при значительной растворимости металла в сульфиде приводит к снижению активности серы на реагирующей поверхности и замедлению процесса, а также возможному экранированию сульфида оболочкой металла.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности восстановления металлов из сложного сульфидного сырья и использования различной летучести компонентов исходного материала и продуктов восстановления для их разделения.

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

Поступило
19 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ienciu, Metallurgia, v. 22, № 6 (1970).
- ² Л. П. Герасимов, Б. П. Берина, Сборн. теоретических работ Центр. н.-и. инст. цветных металлов, в. 1, М., 1934, стр. 5.
- ³ Т. Tanaka, Zs. Phys. Chem., Neue Folge, v. 61 (1968).
- ⁴ Б. Д. Авербух, Е. А. Веренко, Г. И. Чуфаров, ЖПХ, т. 32, № 6 (1959).