Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

СУЛЬФАТИЗАЦИЯ ОКИСЛОВ ЦИНКА, МЕДИ И КОБАЛЬТА СМЕСЯМИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С ВОЗДУХОМ

Ф. Т. Бумажнов

Сульфатизацию окислов цинка, меди и кобальта проводили на установке кипящего слоя при условной нормальной скорости газовой смеси (воздух и SO_2) 0,15 *нм/сек*. Процесс контролировали анализом остатка. В специальных опытах, перед поступлением газовой смеси в реактор, часть сернистого ангидрида окисляли до серного на ванадиевом катализаторе. Объект исследования — окиси цинка и меди классификации ХЧ и закись-окись кобальта, полученная прокаливанием окиси кобальта классификации ХЧ при 700°С. Класс крупности материала $-0{,}17+0{,}14$ *мм*. Твердые продукты процесса анализировали методами инфракрасной спектроскопии и рентгеновским.

Окись цинка не сульфатизируется смесями воздуха с сернистым ангидридом без предварительного окисления до серного ангидрида, так как она не катализирует реакцию окисления сернистого ангидрида. При наличии серного ангидрида (8%) в газовой смеси сульфатизация окиси цинка с заметной скоростью протекает уже при 100°С и интенсивно — выше 200°С (рис. 1). При этом в начальный момент (5—10 *мин*) процесс сульфатообразования развивается с высокой скоростью, но вследствие образования плотной пленки сульфата очень быстро затухает, и сульфатизация окиси цинка протекает не полностью. Суммарная скорость процесса определяется скоростью диффузии серного ангидрида через слой сульфата к поверхности взаимодействия, так как увеличение скорости газового потока не увеличивает скорости и степени сульфатизации окиси цинка. Кажущаяся энергия активации для начального периода развития процесса, рассчитанная

по температурной зависимости условной константы скорости процесса (величина, обратная времени, необходимому для достижения степени сульфатизации 10%) и методом касательных, составляет 16,8 *кдж/моль*, что отвечает диффузионному режиму процесса.

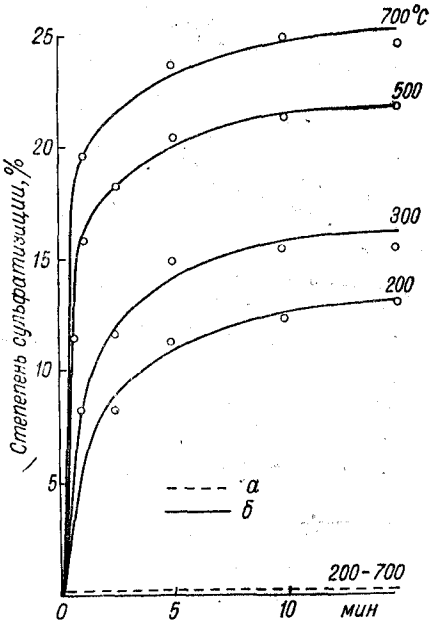


Рис. 1. Зависимость сульфатизации окиси цинка от температуры и продолжительности процесса при концентрации SO_2 в газовой фазе 20%:
а — без предварительного окисления;
б — при степени окисления 40% SO_2

Сульфатизация окиси меди протекает без предварительного окисления сернистого ангидрида, что определяется способностью окиси меди катализировать реакцию окисления сернистого ангидрида до серного ангидрида. Заметная сульфатизация окиси меди имеет место при 250—300°С, но интенсивно протекает выше 500°С (рис. 2). Аналогично окиси цинка, из-за неблагоприятного отношения молярных объемов окиси и сульфата меди ($V_{CuO}/V_{CuSO_4}=13{,}41/44{,}32$) образование сульфатной пленки сопровождается быстрым торможением процесса. В связи с этим сульфатизация окиси меди не превышает 30%, а основная часть просульфатизированного

металла приходится также на первые 5—10 *мин.* Кажущаяся энергия активации для начального периода развития процесса в интервале 500—700°С, полученная тем же методом, составляет 65 *кдж/моль,* что отвечает внутридиффузионному режиму процесса.

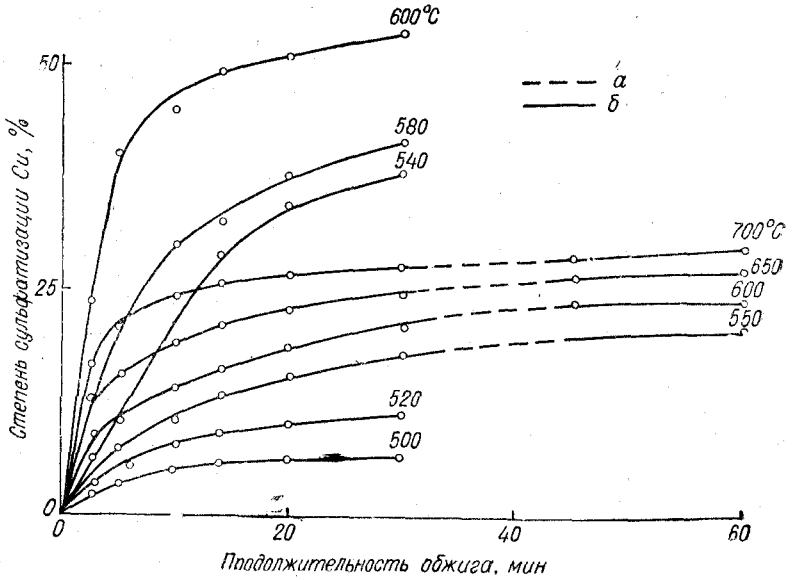


Рис. 2. Зависимость сульфатизации окиси меди от температуры и продолжительности процесса при концентрации SO_2 в газовой фазе 20%:
а — без Na_2SO_4; *б* — при 0,125 *моль/г* · атом $CoNa_2SO_4$

Микроскопическими исследованиями твердых продуктов процесса установлено, что сульфатизация окиси меди и цинка протекает на активных участках поверхности окислов. Образованию активных участков поверхности способствуют деформации частиц — измельчение, грубая полировка и т. д.

По данным инфракрасной спектроскопии в твердых продуктах процесса до 600°С наряду с непрореагировавшими исходными окислами сосуществуют средние сульфаты цинка и меди. При 700°С появляются дополнительно и основные сульфаты меди. Таким образом, химизм сульфатизации окиси цинка и меди можно представить реакциями

$$m\mathrm{MeO}+n\mathrm{SO_3}=(m-n)\mathrm{MeO}\cdot n\mathrm{MeSO_4},$$

$$(m-n)\mathrm{MeO}\cdot n\mathrm{MeSO_4}+(m-n)\mathrm{SO_3}=m\mathrm{MeSO_4}.$$

Изменение концентрации серного ангидрида в газовой фазе (C_{SO_3}) с 2 до 10% почти не оказывает влияния на скорость v сульфатизации окиси меди и цинка и последняя для начального периода развития процесса определяется из выражения

$$v = KC^r_{SO_3}$$

где K и r постоянные величины; для окиси меди $r = 0{,}16$, для окиси цинка $r = 0{,}2$.

Кажущийся порядок реакции для диффузионных процессов должен быть близким к единице и, очевидно, имеет место при концентрациях серного ангидрида в газовой фазе ниже 2%

Низкие значения порядка реакции, полученные экспериментально, свидетельствуют о том, что при концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе более 2% сульфатная пленка оказывает высокое сопротивление диффузии серного ангидрида к поверхности взаимодействия, вследствие чего поступление серного ангидрида в зону реакции практически прекращается и процесс сульфатизации окиси меди почти не зависит от содержания серного ангидрида в газовой фазе.

Сульфат натрия с сульфатом меди при температурах выше 520°С образует гомогенный расплав. Сульфатизация окиси меди в присутствии сульфата натрия (0,125 *моль/г·атом* Со) в интервале 550—600°С, т. е. при наличии расплавленной фазы, растворяющей плотную пленку сульфата меди, протекает более полно и со скоростью в три раза большей, чем в отсутствие сульфата натрия (рис. 2) и характеризуется энергией активации 120 *кдж/моль,* что отвечает кинетическому режиму процесса. Аналогична зависимость и для окиси цинка.

Сульфатизация закись-окиси кобальта смесями воздуха с сернистым ангидридом без предварительного окисления последнего происходит уже при 250—300°С, но интенсивно — выше 400°С (рис. 3). Степень сульфатизации кобальта достигает 60—70%, а при более длительной выдержке (1 *ч*) — 80—85%. До 550°С энергия активации для начального периода развития процесса составляет 120 *кдж/моль,* выше 550°С — 60 *кдж/моль.* Таким образом, до 550°С процесс протекает в кинетическом режиме, а выше 550°С — во внутренней диффузионной области.

По данным рентгеноструктурного анализа твердых продуктов процесса в исследованном интервале температур, на-

ряду с непрореагировавшим исходным соединением, сосуществует сульфат кобальта и не установлено закиси кобальта. Следовательно, в результате взаимодействия сернистого ан-

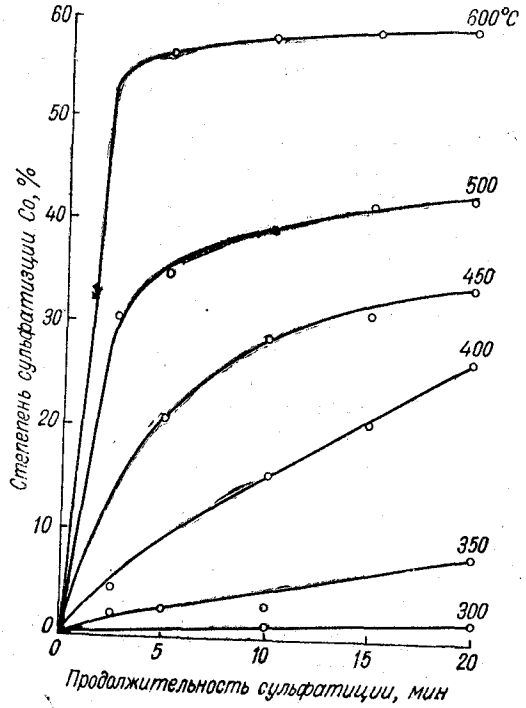


Рис. 3. Зависимость сульфатизации закись-окиси кобальта от температуры и продолжительности процесса при концентрации 20% SO_2

гидрида с закисью-окисью кобальта наряду с сульфатом кобальта образуется активная его закись, сульфатизация которой серным ангидридом, образующимся в результате каталитического окисления сернистого ангидрида, протекает с высокой скоростью, что исключает накопление закиси кобальта в продуктах процесса.

$$Co_3O_4+SO_2=CoSO_4+2CoO,$$

$$2CoO+2SO_3=2CoSO_4.$$

Выводы

Окислы металлов можно разделить на две группы: катализирующие реакцию окисления сернистого ангидрида до серного ангидрида (CuO, Co_3O_4 и др.) и не катализирующие указанную реакцию (ZnO и др.).

Сульфатизация окислов цинка, меди и кобальта при температурах сульфатизирующего обжига (600—700°С) протекает в диффузионном режиме.

Введение сульфата натрия интенсифицирует процесс сульфатизации окислов.
