

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА

Ф. Т. Бумажнов, В. Н. Федоров

Двойные сульфаты цветных металлов образуются при сульфатизирующем обжиге сульфидных материалов в присутствии сульфата натрия. Термохимическая устойчивость двойных сульфатов не изучена.

Нами исследованы средние сульфаты меди, цинка и железа классификации ХЧ и двойные сульфаты, полученные сплавлением эквимолекулярных количеств сульфата соответствующего металла с сульфатом натрия в атмосфере серного и сернистого ангидрида при температуре на 10—20°C выше температур плавления получаемого двойного сульфата. Полученные соединения имели отношение $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MeSO}_4} = 1$ и содержали 53,0% CuSO_4 ; 53,2% ZnSO_4 ; 51,5% FeSO_4 .

Опыты проводили в трубчатой печи при условной нормальной скорости воздуха 0,15 м/сек с навеской материала 0,4—0,5 г в кварцевой лодочке. Процесс контролировали по газовой фазе [1]. В связи с термохимической устойчивостью сульфата натрия степень разложения двойных сульфатов определяли по степени разложения сульфата цветного металла, входящего в состав исследуемого двойного сульфата. Для сопоставления диссоциации двойных сульфатов параллельно диссоциировали средние сульфаты меди, цинка и железа.

Заметного разложения среднего сульфата меди при 580°C и контроле процесса по газовой фазе не установлено, хотя поверхность частиц приобретает желто-зеленую окраску, характерную для основного сульфата меди. Температура начала разложения среднего сульфата меди около 590°C. До 660°C степень десульфуризации невелика и резко возрастает выше 700°C, достигая 85—95% по истечении 30 мин от на-

чала опыта (рис. 1). При 700 и 740°C на кинетических кривых отмечается излом, отвечающий началу разложения основного сульфата меди, с образованием окиси меди. При более высоких температурах (780—820°C), в связи с очень большой скоростью диссоциации сульфата меди, излома на кинетических кривых не обнаруживается.

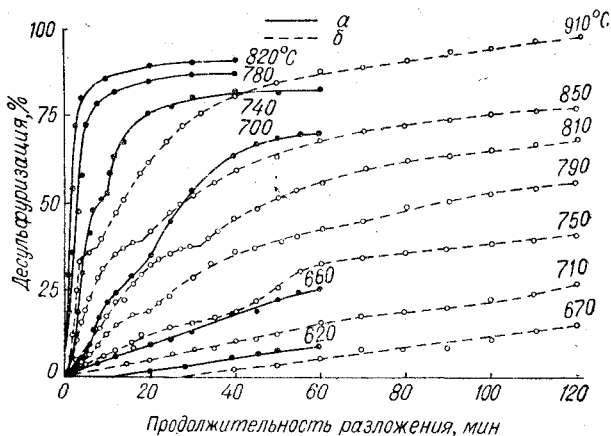


Рис. 1. Зависимость термохимической диссоциации среднего сульфата *a* и двойного сульфата *b* меди от температуры и продолжительности процесса

По данным инфракрасной спектроскопии, в твердых продуктах процесса, полученных через 1 ч от начала опыта, существуют: в интервале 620—660°C — средний и основной сульфат меди, выше 700°C — основной сульфат и окись меди. Среднетемпературная энергия активации для начального периода развития процесса, по экспериментальным данным, обработанным по уравнению Б. В. Ерофеева [2] и Г. В. Саковича [3], составляют 208 кДж/моль, что отвечает кинетическому режиму процесса.

Двойной сульфат меди, начиная с 530°C, переходит в расплавленный гомогенный раствор сульфатов натрия и меди. Температура начала диссоциации сульфата меди из раствора 660°C, что на 70° выше аналогичной величины для индивидуального сульфата меди. До 700° С степень десульфуризации невелика, она резко возрастает выше 750°C, и практически полное разложение соли с образованием окиси меди происходит при 910°C за 2 ч. Излом на кинетических кривых соответствует степени десульфуризации меньше 50%, что объясняется диффузионными процессами в расплаве, приводящими

к обогащению поверхностных слоев основным сульфатом меди и его диссоциации. До 750°C сосуществуют Na_2SO_4 , CuSO_4 , CuO , CuSO_4 . Свободных окислов меди не установлено. Выше 750°C с исчезновением CuSO_4 появляется CuO .

Среднетемпературная энергия активации для начального периода развития процесса, рассчитанная по указанным выше уравнениям, составляет 200 кДж/моль . При 700 — 710 и 780 — 790°C скорость диссоциации индивидуального сульфата

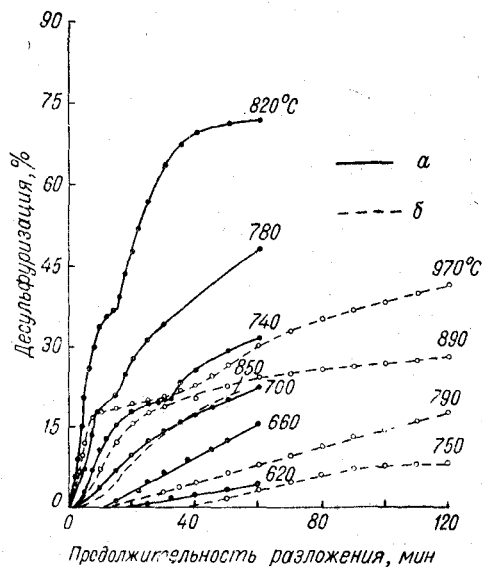


Рис. 2. Зависимость термодиссоциации среднего сульфата α и двойного сульфата δ цинка от температуры и продолжительности процесса

меди в начальный период в 6 и 12,5 раз больше аналогичной величины разложения сульфата меди из раствора в сульфате натрия. Из сравнения значений энергии активации следует, что скорость диссоциации сульфата меди изменяется, главным образом, за счет предэкспоненциального множителя.

Температура начала диссоциации среднего сульфата цинка 620°C (рис. 2). По данным инфракрасной спектроскопии остатков процесса, диссоциация протекает до 700 — 720°C с образованием основного сульфата цинка, выше 720°C — с образованием окиси цинка, что подтверждает излом на кинетических кривых при соответствующих температурах. Среднетемпературная энергия активации для начального периода 165 кДж/моль .

Двойной сульфат цинка, начиная с 480°C, образует расплавленный гомогенный раствор сульфатов натрия и цинка. Температура начала диссоциации сульфата цинка из раствора 750°C, что выше аналогичной для индивидуального сульфата цинка на 130°. До 800°C процесс протекает с малой скоростью и значительно интенсифицируется лишь выше 850°C. Однако полностью вещество не разлагается даже при 970°C, и степень десульфуризации при этом не превышает 45%. До 850°C со средним сульфатом сосуществует основной сульфат цинка. Окиси цинка не установлено. Среднетемпературная энергия активации для начального периода 196 кдж/моль. В интервале 750—800°C скорость диссоциации индивидуального сульфата цинка в 12—16 раз больше аналогичной при разложении сульфата цинка из раствора в сульфате натрия.

Заметное разложение сульфата железа наблюдается при 475°C. С повышением температуры процесс резко интенсифицируется и при 600°C переходит в диффузионную область. До 600°C энергия активации 210 кдж/моль, а в интервале 600—740°C лишь 96 кдж/моль.

Двойной сульфат железа и натрия при 620°C образует гомогенный расплав и начинает диссоциировать. Указанная температура на 145° выше аналогичной для индивидуального сульфата железа. В интервале 475—740°C процесс в начальный период протекает в кинетическом режиме (с энергией активации 209 кдж/моль), выше 740°C — в диффузионном (88 кдж/моль).

Таким образом, наличие термохимически устойчивого растворителя сульфатов меди, цинка и железа, в полном соответствии с основными термодинамическими положениями, повышает температуру начала разложения сульфатов и снижает скорость их разложения.

Разложение смеси двойных сульфатов меди и цинка при отношении $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4} = 1$ в начальный момент протекает со скоростью и полнотой, отвечающими индивидуальному двойному сульфату меди (рис. 3). При этом в интервале 670—750°C разложение сульфата цинка не происходит; при 750—850°C разложение начинается только после основной части сульфата меди; при 910°C протекает на более ранней стадии. Таким образом, вначале протекает диссоциация менее прочного соединения, предохраняющая разложение более прочного соединения.

При диссоциации двойного сульфата меди в присутствии ZnO выделение серы в газовую фазу в 2—4 раза меньше, чем

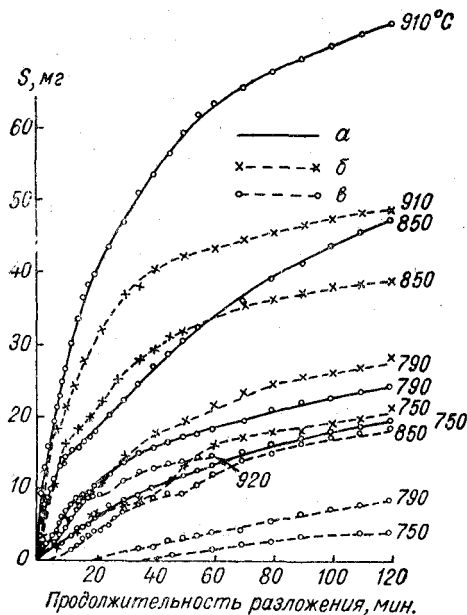


Рис. 3. Зависимость десульфуризации от температуры и продолжительности процесса:
a — при совместном присутствии двойных сульфатов меди и цинка; *б* — при индивидуальном $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; *в* — $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$

при диссоциации индивидуальной соли, и тем меньше, чем выше отношение $\frac{\text{ZnO}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4}$ (рис. 4). Степень десульфур-

изации за 2 ч при 710, 750 и 850°C, определенная по анализу остатков процесса, составляет 85, 90 и 100% соответственно вместо 27, 42 и 78% при диссоциации индивидуальной соли. При этом за счет выделяющегося SO_3 происходит сульфатизация ZnO , составляющая при указанных температурах 85, 90 и 35% от теоретически возможной выделяющимся SO_3 . Таким образом, в присутствии окисла металла, образующего более прочный двойной сульфат, происходит увеличение скорости разложения менее прочного двойного сульфата и протекает сульфатизация присутствующего окисла.

При наличии серного ангидрида (1,5%) в газовой фазе разложение двойного сульфата цинка не происходит до 850°C, двойного сульфата меди — до 750°C, а двойной сульфат железа разлагается при 700°C. Зависимость степени разложения

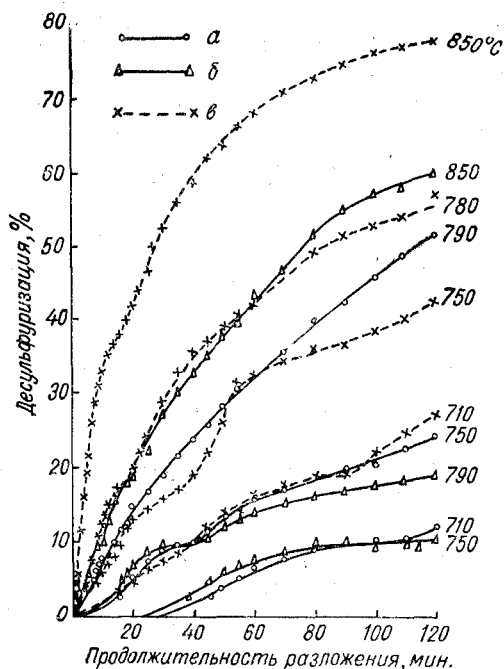


Рис. 4. Зависимость десульфуризации двойного сульфата меди в присутствии окиси цинка от температуры и продолжительности процесса при контроле процесса по газовой фазе:

$$a - \frac{\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{ZnO}} = 1; \quad \delta - \frac{\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{ZnO}} = 2;$$

$$\gamma - \text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$$

соли α в начальный период от концентрации $\text{SO}_4(\text{C}_{\text{SO}_4})$ в газовой фазе определяется из соотношения

$$\alpha = K \cdot C_{\text{SO}_4}^{-0.5},$$

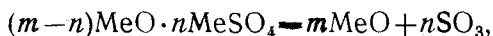
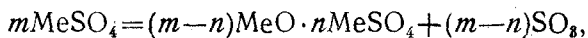
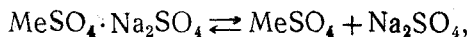
где K — постоянный коэффициент.

Выводы

1. В присутствии сульфата натрия увеличивается термодинамическая устойчивость сульфатов меди, цинка и железа, повышается температура начала диссоциации и уменьшается скорость процесса.

2. В присутствии окислов металлов, образующих более прочные двойные сульфаты, увеличивается скорость разложения менее прочного двойного сульфата и протекает сульфатизация присутствующих окислов металлов.

3. Химизм диссоциации представляют суммарные реакции



ЛИТЕРАТУРА

1. Бумажнов Ф. Т. Кинетика диссоциации сульфата кобальта и взаимодействия его с сульфидом железа. Зап. ЛГИ, 1966, т. XLVI, вып. 3.

2. Ерофеев Б. В. Успехи в области топокинетики. Изв. АН БССР, 1956, № 4.

3. Сакович Г. В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время. Уч. Зап. Томск. ун-та, 1956, № 26.