Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 669. 2/. 8

КИНЕТИКА ДИССОЦИАЦИИ СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕГО С СУЛЬФИДОМ ЖЕЛЕЗА

Ф. Т. Бумажнов

Диссоциация сульфата кобальта и взаимодействие его с сульфидом железа имеют важное значение для понимания процесса сульфатизирующего обжига кобальтоносных пиритных концентратов.

Диссоциация сульфата кобальта в атмосфере азота в неподвижном слое начинается при 730° С, в атмосфере воздуха и кислорода соответственно на 15 и 30° С выше [F. Meunier, 1954]. По данным А. В. Ванюкова [см. Перельман, Зворыкин, Гудима, 1949] начало термического разложения наблюдается при 692 и при 720—770° С, идет активно. По другим данным разложение сульфата кобальта при 2—3-часовом нагревании в токе воздуха наступает уже при 600° С [Перельман, Зворыкин, Гудима, 1949]. Сведения о кинетике диссоциаций сульфата кобальта в кипящем слое в литературе отсутствуют.

Равновесные давления сернистого ангидрида над смесью сульфата кобальта с сульфидом железа [Аграчева, 1955] свидетельствуют о том, что в условиях обжига реакция взаимодействия между указанными веществами должна проходить весьма энергично и до тех пор, пока в шихте остается сульфид железа в условиях, обеспечивающих контакт его с сульфатом кобальта. Данных о кинетике рассматриваемого взаимодействия в литературе не имеется.

В качестве исходных продуктов служили: сульфат кобальта классификации ЧДА, предварительно обезвоженный при 400° С до постоянного веса, и сульфид железа, полученный длительной выдержкой пирита в кипящем слое при температуре 750° С в атмосфере азота, т. е. в условиях, близких к образованию его при обжиге пиритных концентратов.

Термическая диссоциация сульфата кобальта изучалась на установке с «кипящим слоем», схема которой представлена на рис. 1. Основными частями установки являются реактор специальной конфигурации, выполненный из прозрачного кварца, и поглотитель. Поглотитель для улавливания газообразных продуктов реакции заполнен 1,5%-ным раствором перекиси водорода, имеет платиновые электроды и измерительную систему для определения электрического сопротивления раствора.

Очищенный от кислорода и влаги азот, проходя через реактор, увлекает газообразные продукты реакции SO_2 и SO_3 в поглотитель с перекисью водорода, где последние образуют серную кислоту, содержание которой в любой момент можно определить по сопротивлению раствора.

При температуре 600° С за два часа эксперимента не удается определить заметных количеств серы, т. е. заметной термической диссоциации сульфата кобальта при этой температуре не наблюдается.

Диссоциация сульфата кобальта с заметной скоростью протекает при температуре 650° С (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры резко интенсифицирует процесс. При 700° С термическая диссоциация сульфата кобальта идет с достаточно высокой скоростью (в течение часа удаляется 84% серы вместо 8% при 650° С), а при температуре 850° С

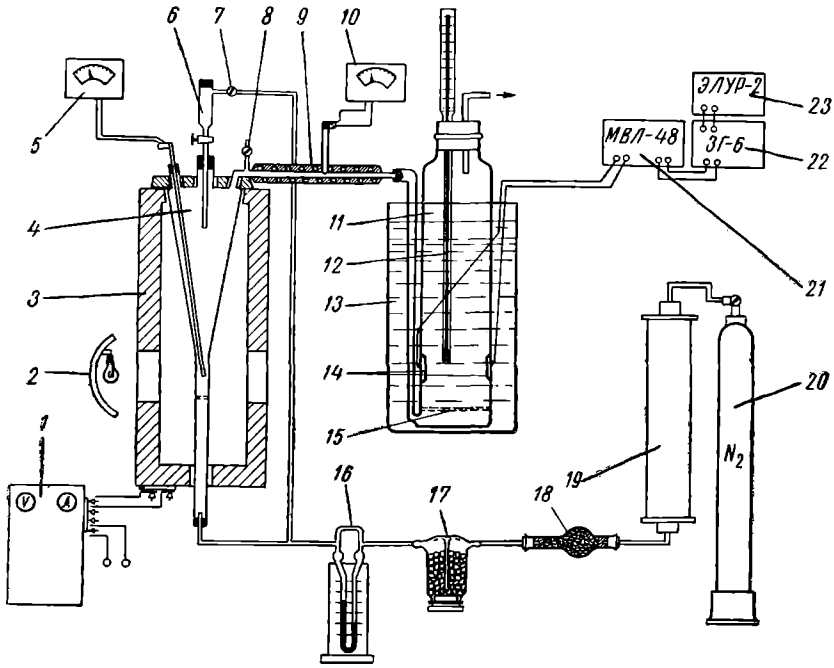


Рис. 1. Схема установки:

1 — вариатор напряжения, *2* — лампочка для освещения; *3* — электропечь; *4* — кварцевый реактор: *5* — термопара с гальванометром; *6* — загрузочное устройство; *7* — экран загрузочного устройства; *8* — кран газоходной системы; *9* — обогрев газоходной системы; *10* — термопара с гальванометром; *11* — поглотитель газообразных продуктов реакции; *12* — термометр; *13* — термостат; *14* — платиновые электроды; *15* — решетка; *16* — реометр; *17—19* — поглотители для очистки азота; *20* — баллон с азотом; *21* — мост сопротивления МВЛ-48; *22* — звуковой генератор ЗГ-6; *23* — электронолучевой указатель ЭЛУР-2.

процесс диссоциации сульфата кобальта заканчивается за 5—6 *мин*.

Обработка экспериментальных данных по кинетическому уравнению Б. В. Ерофеева [1950]

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^n}$$

где α — степень разложения сульфата кобальта; n — постоянная величина; τ — время; K — константа скорости реакции, показывает, что до удаления основной массы серы процесс достаточно хорошо описывается уравнением.

Однако после удаления 80—95% серы точки не укладываются на одну прямую. Расчет константы скорости процесса диссоциации и зависимости ее от температуры показывает, что среднетемпературная энергия активации процесса составляет 52 610 *кал/моль* (220 267 *дж/моль*), т. е. процесс течет в кинетической области.

Полученные значения константы n в уравнении Б. В. Ерофеева для начального участка кривых диссоциации сульфата кобальта >1

свидетельствуют о том, что потенциальными центрами реакции диссоциации сульфата кобальта являются поверхностно-плоские центры, т. е. грани кристаллов неразложившегося сульфата кобальта.

Тепловой эффект реакции

$$CoSO_4 \rightleftarrows CoO + SO_3,$$

рассчитанный по термодинамическим данным [Латимер, 1954], составляет 55 *ккал/моль* (230,3 *кдж/моль*). Таким образом, величина экспериментально найденной энергии активации диссоциации сульфата кобальта весьма близка к тепловому эффекту рассматриваемой реакции.

На кривых изменения степени диссоциации во времени при разложении сульфата кобальта от 45 до 60% наблюдается некоторое увеличение скорости процесса, что, возможно, объясняется образованием промежуточного продукта диссоциации основного сульфата кобальта. Однако для подтверждения этого предположения необходимо проведение специальных исследований.

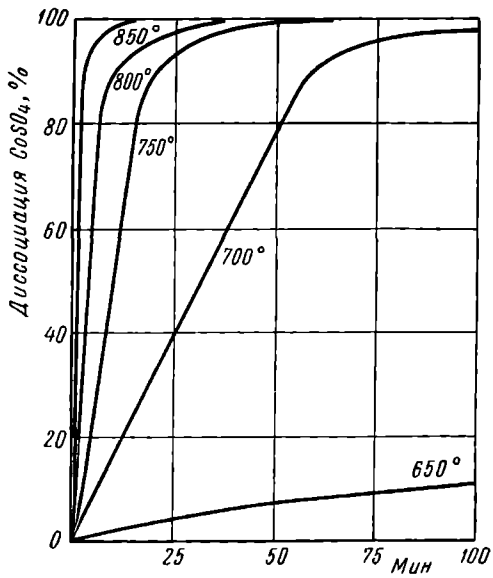


Рис. 2. Зависимость степени диссоциации сульфата кобальта от температуры.

Введение в реакционное пространство газовой смеси даже с незначительным содержанием сернистого ангидрида (1%) полностью предотвращает термическую диссоциацию сульфата кобальта при температурах 650 и 700° С и замедляет скорость процесса при более высоких температурах (см. таблицу). Содержание в газовой смеси сернистого ангидрида 6,5% предотвращает термическую диссоциацию сульфата и при более высоких температурах.

Полученные результаты находятся в полном согласии с термодинамическим определением устойчивости сульфата кобальта в зависимости от температуры и состава газовой смеси [Бумажнов, 1963].

Взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа изучалось на той же установке, что и диссоциация сульфата кобальта, но в неподвижном — «фильтрующем» — слое.

Зависимость диссоциации сульфата кобальта от температуры и концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе
(продолжительность опыта 30 *мин*)

Концентрация SO_2 в газовой фазе, %	Степень диссоциации сульфата кобальта при различной температуре (°С), %			
	650	700	750	800
0	4,2	48	96	99
1,0	0	3	59	85
6,5	0	0	0	0

Взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа (рис. 3) с заметной скоростью протекает уже при 450° С, что хорошо согласуется с результатами термодинамического расчета: для этой реакции зависимость изобарного потенциала от температуры выражается уравнением

$$\Delta Z = 138{,}22 - 0{,}1932\,T$$

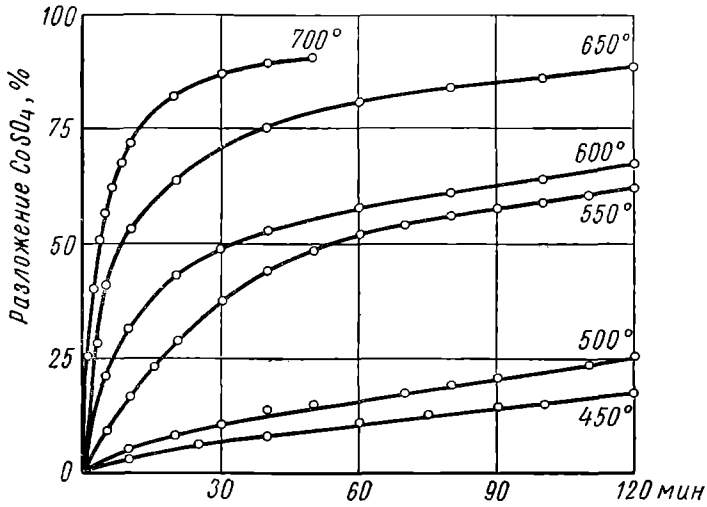


Рис. 3. Зависимость степени разложения сульфата кобальта от продолжительности взаимодействия его с сульфидом железа при различных температурах.

При указанной температуре изобарный потенциал приобретает отрицательное значение. Повышение температуры резко интенсифицирует процесс. Обработка экспериментальных данных по топокинетическому уравнению Б. В. Ерофеева (рис. 4) показывает, что до 550° С взаимодействие сульфата кобальта с сульфидом железа достаточно хорошо подчиняется этому уравнению на протяжении всего опыта (экспериментальные точки укладываются на одну прямую). При температуре 550° С и выше, экспериментальные точки не укладываются на одну прямую, а образуют ломаную, состоящую из двух прямолинейных участков. Первый участок ломаных линий образует угол наклона 35—39°, близкий к таковому для прямых при температуре 450—500° С, а второй участок имеет угол наклона значительно меньший, что отвечает значению константы $n = 0{,}36$ в уравнении Б. В. Ерофеева для этого участка прямых, т. е. процесс переходит в диффузионную область. Расчет константы скорости для пер-

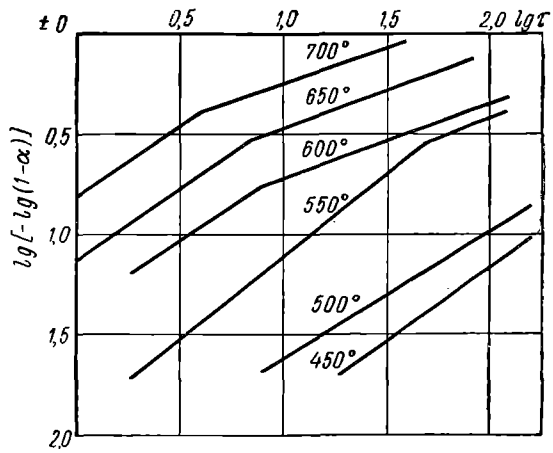


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по взаимодействию сульфата кобальта с сульфидом железа по уравнению Б. В. Ерофеева.

вого участка прямых и зависимости ее от температуры показывает, что средне-температурная энергия активации составляет 32 025 *кал/моль* (134 080 *дж/моль*); значение *n* при этом колеблется в пределах 0,7—0,82. Таким образом, процесс взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа в исследованном интервале температур протекает в кинетической области и характеризуется быстрым ростом зародышевой фазы вдоль плоскостей кристаллов.

Энергия активации процесса взаимодействия сульфата кобальта с сульфидом железа близка по значению к энергии активации окисления сульфида железа, полученного путем диссоциации пирита [Малец, 1957], и энергии активации суммарного процесса окисления пирита [Бумажнов, 1963].

Сопоставление процессов диссоциации сульфата кобальта со взаимодействием его с сульфидом железа показывает, что диссоциация сульфата кобальта является более медленным процессом, чем разложение сульфата кобальта за счет взаимодействия его с сульфидом железа.

Условия протекания рассматриваемого взаимодействия в механической смеси отличаются от таковых при обжиге сульфидных материалов, и разложение сульфата кобальта при окислении сульфидных материалов будет протекать значительно полнее и со скоростью, исключающей возможность накопления сульфатов кобальта первичного происхождения.

Выводы

1. Термическая диссоциация сульфата кобальта в кипящем слое в атмосфере азота с заметной скоростью протекает при 650° С. При 700—850° С реакция протекает с высокой скоростью, характеризующейся среднетемпературной энергией активации 52 610 *кал/моль* (220,3 *кдж/моль*), значение которой близко к величине теплового эффекта реакции диссоциации сульфата кобальта.

2. Разложение сульфата кобальта за счет взаимодействия его с сульфидом железа протекает с более высокой скоростью и при более низких температурах, чем термическая диссоциация сульфата кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

Аграчева Р. А. Равновесие реакций взаимодействия сульфатов меди и кобальта с сернистым железом. В Сб. науч. тр. Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 15, 1955.

Бумажнов Ф. Т. Сульфатизирующий обжиг пиритного концентрата. Зап. ЛГИ, т. XLIII, вып. 3, 1963.

Ерофеев Б. В. Успехи в области топокинетики. Изв. Белорус. АН, № 4, 1950.

Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.

Малец А. М. Кинетика горения односернистого железа в кипящем слое. Хим. наука и пром., 2, № 1, 1957.

Перельман Ф. И., Зворыкин А. Я., Гудима Н. В. Кобальт. Изд-во, АН СССР, 1949.

Meunier F., Meunier L., Vanderpoorten H. Conte rendu XXVIII Congres de chim. industrielle. Bruxelles, 1954.