

№ 6, 1965 г.

УДК 546.72+546.224

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА
СЕРНИСТЫМ ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА

В. В. Печковский и Т. Г. Мальцева

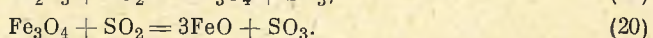
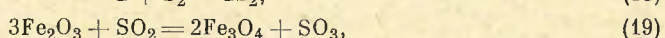
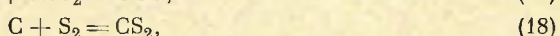
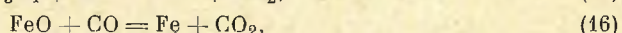
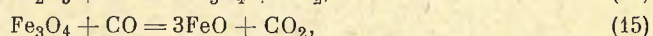
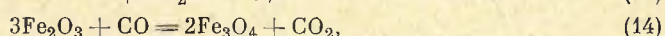
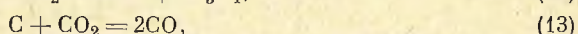
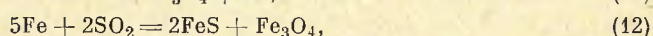
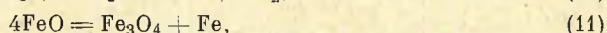
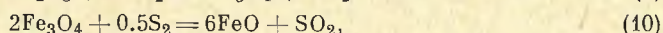
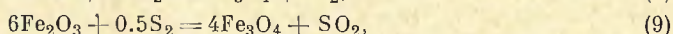
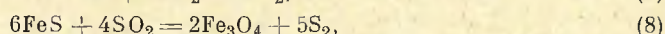
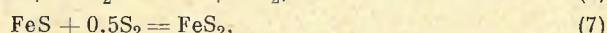
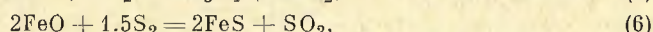
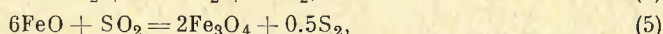
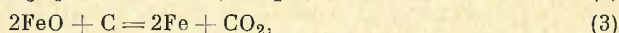
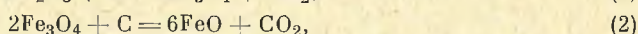
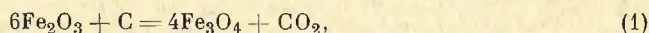
Пермский политехнический институт

Исследование взаимодействия сернистого газа с окислами железа в присутствии восстановителей представляет большой интерес, поскольку этот процесс широко распространен в различных производственных операциях [1-4]. Так, в цветной металлургии этому взаимодействию принадлежит значительная роль при шахтной плавке медных, никелевых и кобальтсодержащих руд [2-6]. В черной металлургии в процессе доменной плавки сера, попадающая в шихту преимущественно с коксом и частично с рудой и известью, химически взаимодействует почти со всеми металлами и их окислами с образованием соответствующих сульфидов, которые оказывают вредное влияние на свойства чугуна и стали [1, 7].

В технологии неорганических веществ протекание указанных реакций в ряде случаев определяет состав продуктов восстановительного обжига сульфатов [3]. В ранее выполненных работах по исследованию сульфидирования окислов железа, никеля, кобальта сернистым газом в присутствии различных восстановителей было установлено, что указанные соединения в определенных условиях переходят в соответствующие сульфиды [8-11].

Ввиду важности описываемого процесса, а также недостаточной его изученности настоящая работа посвящена установлению характера и последовательности термохимических превращений в системе Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}-\text{SO}_2-\text{C}$.

При взаимодействии окислов железа с сернистым газом в присутствии углерода в зависимости от условий ведения процесса могут осуществляться различные реакции, наиболее важные из которых приведены ниже:



Для понимания сложных взаимодействий, которые могут осуществляться при сульфидировании окислов железа в восстановительных условиях, важно оценить термодинамическую вероятность протекания реакций (1)—(20). С этой целью прежде всего был проведен термодинамический анализ исследуемого процесса. Рассчитанные изменения изобарного потенциала по известным из литературы [12, 13] термодинамическим функциям основных и побочных реакций, протекающих в системе Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ,

$\text{FeO}-\text{SO}_2-\text{C}$, представлены на рис. 1.

Анализируя эти данные, можно заключить, что в системе $\text{FeO}-\text{SO}_2$ будут в основном осуществляться реакции (5)—(6). При температурах ниже 600° возможен распад вюстита [реакция (11)].

Железо, получающееся в результате распада вюстита, будет восстанавливать сернистый газ с образованием сульфида железа и магнетита [реакция (12)]. Изменение изобарного потенциала этой реакции имеет достаточно большую величину. Напротив, реакция (8), судя по данным термодинамического анализа, не будет играть существенной роли. Поэтому можно заключить, что при взаимодействии закиси железа с сернистым газом твердая фаза будет состоять в основном из магнетита и небольших количеств сульфида железа.

Взаимодействие сернистого газа с Fe_2O_3 и Fe_3O_4 по реакциям (19), (20) термодинамически маловероятно. В присутствии углерода в системе Fe_2O_3 ,

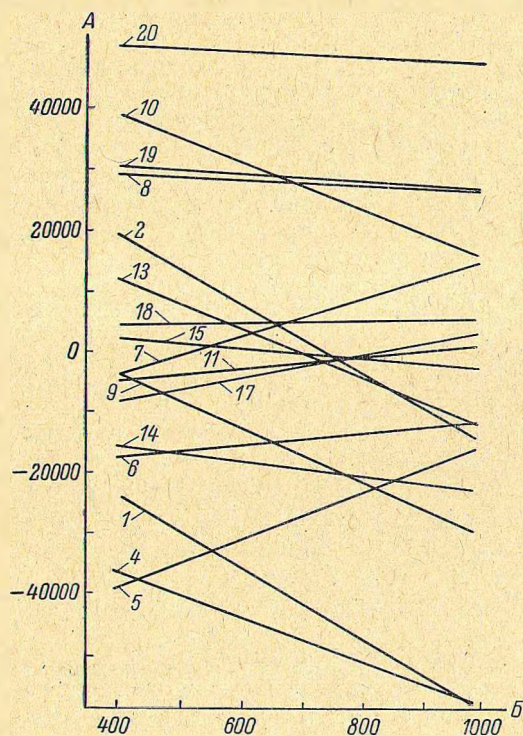


Рис. 1. Изменение изобарного потенциала реакций, протекающих в системе Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}-\text{SO}_2-\text{C}$.

А — изменение изобарного потенциала реакций, Б — температура ($^\circ\text{C}$). Цифры на прямых — номера реакций.

Fe_3O_4 , $\text{FeO}-\text{SO}_2$, кроме вышеуказанных взаимодействий, будут иметь место реакции (1), (2), (4), (13)—(15). На основании термодинамических данных можно заключить, что восстановление Fe_2O_3 и Fe_3O_4 не исключено и газообразной серой [реакции (9), (10)], образующейся в результате реакции (4). При избытке SO_2 в газовой фазе будут создаваться условия, благоприятные для протекания реакции (5). Продукты обжига при этом могут содержать не только сульфид железа, но и магнетит. Напротив, повышение содержания углерода в исходной смеси будет способствовать увеличению количества сульфида в конечных продуктах обжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения существа явлений, происходящих в системе Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}-\text{SO}_2-\text{C}$ при нагревании, был применен метод термографии с привлечением рентгеноструктурного, а в отдельных случаях химического методов анализа. Метод термографического анализа системы твердое тело—газ, фильтрующийся через слой исследуемого материала, описан ранее [14, 15]. Для установления фазового состава продуктов обжиг

пробы на анализ отбирали при температуре, соответствующей максимуму теплового эффекта.

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на установке УРС-70 в камере РКД диаметром 57.3 мм методом порошков. Источником излучения служила трубка с железным анодом. Количественное содержание Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и пирротина (Fe_{1-x}S) определяли по методу, основанному на селективном растворении данных компонентов [16]. В качестве исходных материалов использовали сухие Fe_2O_3 (ч. д. а.), Fe_3O_4 [17] и FeO . Закись железа получали путем нагревания смеси окиси железа с металлическим железом в течение 50 часов при температуре 800° . Рентгеноструктурные исследования полученной закиси железа показали, что FeO — однофазна, а параметр кристаллической решетки соответствует литературным данным. Кроме указанных материалов, использовали SO_2 из баллона. Газ поступал в реакционный сосуд с объемной скоростью 3—3.5 л/час. В качестве восстановителя использовали древесный уголь марки БАУ. В результате комплексного анализа (термографического и рентгеноструктурного) было установлено, что закись железа достаточно интенсивно взаимодействует с сернистым газом. Термограмма системы $\text{FeO}-\text{SO}_2$ * представлена на рис. 2, I. На дифференциальной кривой зарегистрировано два экзотермических эффекта, начало которых отвечает температурам 290 и 575° .

Твердые продукты обжига в конце первого эффекта содержат в основном магнетит и незначительное количество пирротина (табл. 1). Образование этих продуктов можно объяснить одновременным протеканием реакций (5), (11), (6), (12). Выше 570° , когда востит является устойчивым соединением, первостепенную роль играют реакции (5), (6), т. е. идет дальнейший процесс окисления оставшейся в системе закиси железа сернистым газом. В твердых продуктах обжига после экзотермического эффекта $575-645^\circ$ наблюдается увеличение содержания магнетита. При нагревании Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в токе 100%-го сернистого газа между указанными продуктами химические взаимодействия не были обнаружены. Кривая нагревания системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$ в атмосфере инертного газа (рис. 2, II) характеризуется двумя эндотермическими эффектами: $810-873^\circ$ и $973-1018^\circ$. Результаты фазового рентгеновского анализа показали наличие магнетита в образцах, отобранных при температуре выше 810° . Закись железа обнаружена в образцах, полученных нагреванием до температуры 900° и выше, а металлическое железо — выше 973° . Следовательно, эндотермический эффект $810-873^\circ$ соответствует восстановлению окиси железа, а затем магнетита до закиси железа [реакции (1), (2), (13)—(15)]. Появление второго эндотермического эффекта связано с восстановлением закиси железа до металла [реакции (3), (13), (16)].

При взаимодействии сернистого газа с окислами железа в присутствии углерода (рис. 2, III—V) было установлено, что при температурах ниже 600° углерод практически не принимает участия в процессе. Поэтому при

ТАБЛИЦА 1

Состав твердой фазы по эффектам при термографическом анализе системы $\text{FeO}-\text{SO}_2$

Температура ($^\circ\text{C}$)	Состав твердой фазы (%)		Результаты рентгено- структурного анализа
	Fe_{1-x}S	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$	
290—575	4.6	95.8	Fe_3O_4 , FeO , Fe_{1-x}S
575—750	10.7	89.2	Fe_3O_4 , Fe_{1-x}S

* Термограммы везде снимались в токе 100%-го SO_2 .

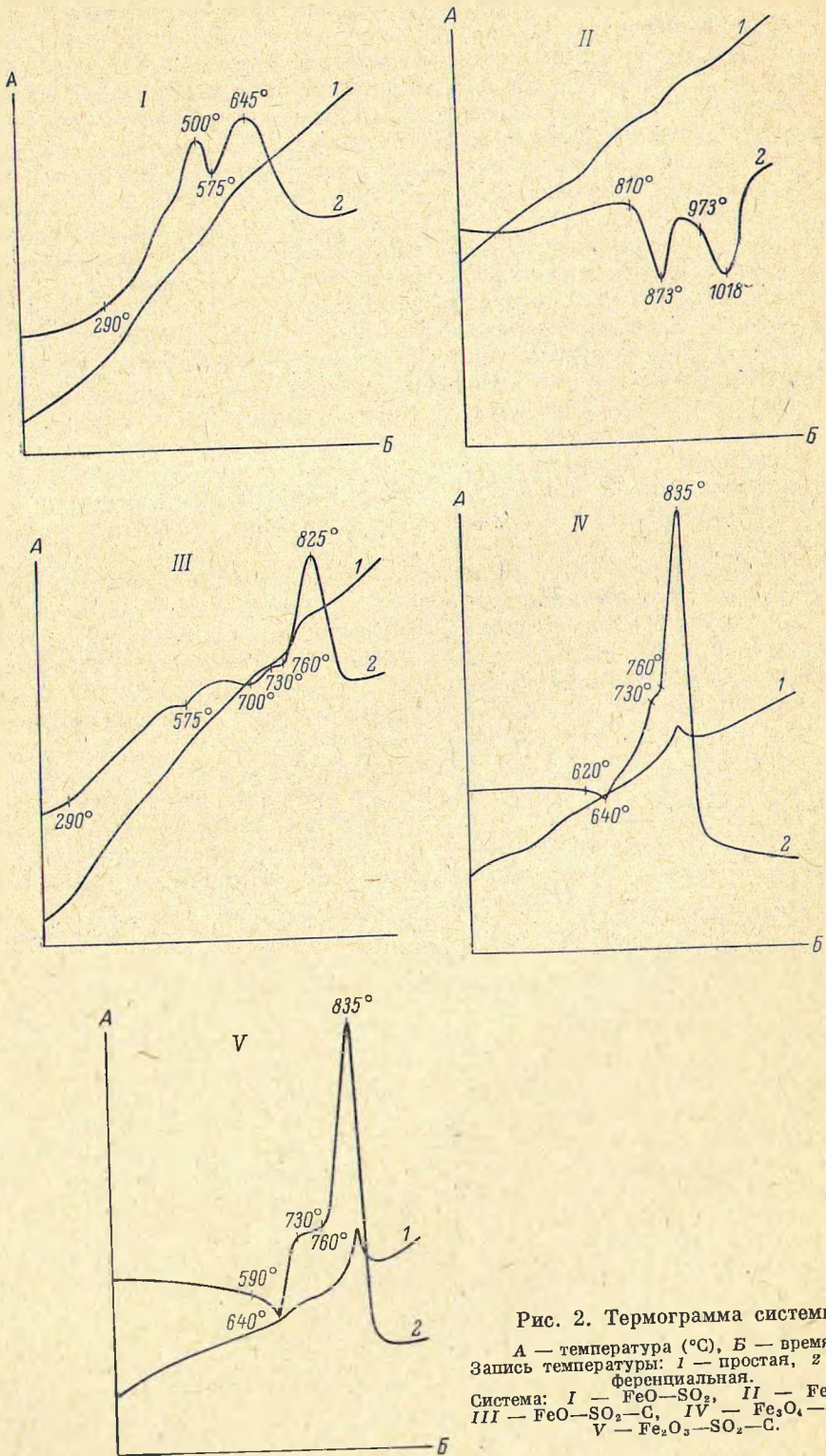


Рис. 2. Термограмма системы.

А — температура (°С), Б — время.
 Запись температуры: 1 — простая, 2 — дифференциальная.
 Система: I — $\text{FeO}-\text{SO}_2$, II — $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{C}$,
 III — $\text{FeO}-\text{SO}_2-\text{C}$, IV — $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SO}_2-\text{C}$,
 V — $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SO}_2-\text{C}$.

сравнении кривых нагревания, представленных на рис. 2, IV и V, наблюдается сходство в характере дифференциальных кривых в области температур до 600°. Состав продуктов обжига в обоих случаях также оказался одинаковым. На кривых нагревания, приведенных на рис. 2, IV и V, при температуре ниже 620° в первом случае и 590° — во втором случае не наблюдается тепловых эффектов и состав продуктов обжига при этом не изменяется (табл. 2, 3). А при температурах выше 600° значительную роль начинает играть реакция восстановления сернистого газа углеродом, которая, как известно [18], с заметной скоростью осуществляется уже при 600°. Рентгеноструктурные исследования и химические анализы проб, взятых в интервале температур 600—700°, дали возможность установить ясную картину превращений в изучаемых системах. Было установлено, что при сульфидировании закиси железа и магнетита сернистым газом в присутствии углерода наблюдается заметное образование пирротина (табл. 2). При сульфидировании окиси железа при этих же условиях образуются магнетит и пирротин. Образование указанных продуктов (табл. 3) возможно путем восстановления окислов железа до закиси либо газообразной серой [реакции (9), (10)], либо углеродом [реакции (1), (2)]. Появление пирротина обусловлено протеканием реакции (6). Однако выше было установлено (рис. 2, II), что в присутствии твердого углерода восстановление окислов железа осуществляется при более высокой температуре. Возможность восстановления окислов железа элементарной серой была подтверждена следующим опытом. Смесь окиси железа и тщательно очищенной серы обжигали в инертной атмосфере в течение 30 минут при 400°. Результаты рентгеноструктурного анализа полученного продукта подтвердили переход окиси железа в магнетит и пирротин. При этом в газовую фазу выделилось соответствующее количество сернистого газа.

ТАБЛИЦА 2

Состав твердой фазы по эффектам
при термографическом анализе
системы FeO—SO₂—C
FeO : C = 1 : 3.5*

Температура (°C)	Состав твердой фазы (%)			Результаты рентгеноструктурного анализа
	Fe _{1-x} S	Fe ₃ O ₄ + FeO	уголь	
290—575	4.8	75	20.0	Fe ₃ O ₄ , FeO, Fe _{1-x} S
575—700	17.6	70.9	11.3	Fe ₃ O ₄ , Fe _{1-x} S
700—825	35.6	64.3	0.0	Fe ₃ O ₄ , Fe _{1-x} S

ТАБЛИЦА 3

Состав твердой фазы по эффектам
при термографическом анализе
системы Fe₂O₃—SO₂—C
Fe₂O₃ : C = 1 : 5

Температура (°C)	Состав твердой фазы (%)				Результаты рентгеноструктурного анализа
	Fe _{1-x} S	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	уголь	
590—640	—	69.6	10.2	20.1	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
640—730	6.8	51.3	27.5	14.3	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe _{1-x} S
730—760	17.3	28.1	45.6	9.1	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe _{1-x} S
760—835	35.4	0.0	64.4	0.0	Fe ₃ O ₄ , Fe _{1-x} S

* Содержание в молях.

Появление этих продуктов обусловлено последовательным восстановлением окиси железа до закиси железа элементарной серой [реакции (6), (9), (10)]. Полученные данные позволяют утверждать, что в данной системе роль восстановителя окислов железа может выполнять элементарная сера. В исследуемых системах (рис. 2, III—V) при температурах 600—700°

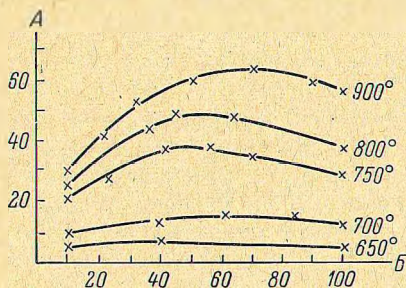


Рис. 3. Зависимость степени сульфидирования FeO от концентрации SO₂.

FeO : C = 1 : 3.5, время 1 час, объемная скорость газа 2 л/час.
А — степень сульфидирования (%), Б — объемная концентрация SO₂ (%).

одновременно имеют место процессы, описываемые реакциями (4), (9), (10), (6), (5), сопровождающиеся различными по знаку тепловыми эффектами. На термограммах (рис. 2, IV и V) эти взаимодействия выражены суммарными отрицательными эффектами при температурах 620—640° (рис. 2, IV) и 590—640° (рис. 2, V).

При сульфидировании закиси железа на термограмме (рис. 2, III) зарегистрирован экзотермический эффект 575—700°, который является следствием одновременно протекающих реакций (5), (6), а также (4), (10). При отсутствии избытка закиси железа в системе первостепенную роль начинает приобретать реакция восстановления магнетита газообразной серой (10), сопровождающаяся значительным поглощением тепла. На термограмме, представленной на рис. 2, III это явление выражено суммарным тепловым эффектом с минимумом при 700°. При дальнейшем повышении температуры на кривых нагревания исследуемых систем наблюдается резкий подъем дифференциальной записи при температурах 700—825° (рис. 2, III) и 640—835° (рис. 2, IV и V). При этом в продуктах обжига во всех случаях увеличивается содержание пирротина, причем магнетит остается основным продуктом взаимодействия при использовании 100%-го сернистого ангидрида. Образование этих продуктов возможно только при наличии достаточного количества закиси железа, способной, с одной стороны, сульфидироваться элементарной серой [реакция (6)], с другой стороны, окисляться избытком сернистого газа [реакция (5)]. Необходимо отметить, что выше 700° в исследуемой системе существенное значение может приобретать реакция (13). Методом термографического анализа ранее было установлено [19], что газификация древесного угля протекает с заметной скоростью при температуре выше 700°. Образовавшаяся при этом окись углерода восстанавливает окислы железа [реакции (14), (15)]. В газовой фазе при этих условиях была обнаружена окись углерода. О наличии в системах химических взаимодействий, сопровождающихся поглощением тепла, свидетельствуют зарегистрированные на дифференциальных кривых ступени при 730—760° (рис. 2, III—V).

Следует отметить, что состав конечных продуктов взаимодействия окислов железа с сернистым газом в присутствии углерода определяется следующими факторами: содержанием углерода в исходной смеси, концентрацией SO₂ в газовой фазе и температурой. Благоприятными условиями для сульфидообразования, как было установлено, являются условия, при которых с максимальной скоростью протекает реакция (4),

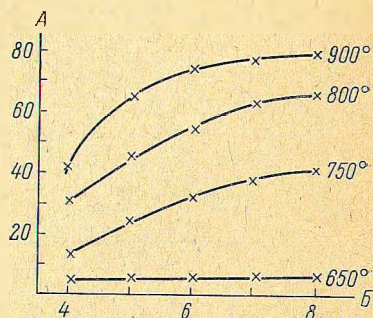


Рис. 4. Зависимость сульфидирования Fe₂O₃ 100%-м сернистым газом от содержания углерода в исходной смеси при времени 1 час.

А — степень сульфидирования (%), Б — содержание углерода (мол.).

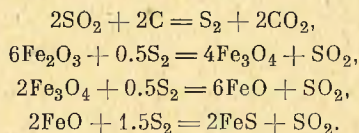
что достигается при повышении температуры (800—900°), увеличении содержания углерода в исходной смеси и концентрации SO₂ в газовой фазе.

Значительный избыток сернистого газа по отношению к содержанию углерода при наличии закиси железа будет способствовать окислению последней (5). Твердые продукты обжига в этом случае содержат, кроме пирротина, магнетит. Наглядным подтверждением вышесказанного служат данные, представленные на рис. 3 и 4.

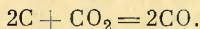
В ы в о д ы

1. Установлены характер и последовательность термохимических превращений в системе Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO—SO₂—C. В отсутствие углерода не обнаружено продуктов взаимодействия Fe₂O₃ и Fe₃O₄ со 100%-м сернистым газом. Закись железа окисляется сернистым газом до магнетита и одновременно незначительно сульфидируется. В присутствии углерода окислы железа при взаимодействии с сернистым газом переходят в пирротин (Fe_{1-x}S).

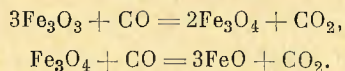
2. На основании проведенных исследований химиз сульфидирования окислов железа можно представить следующей схемой. В интервале 600—700° преимущественную роль играют реакции:



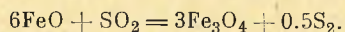
Выше 700° заметное влияние на описываемый процесс оказывает реакция газификации углерода:



Образующаяся окись углерода при этом восстанавливает окислы железа по реакциям



3. В присутствии избытка SO₂ создаются благоприятные условия для протекания реакции



4. Фазовый состав продуктов взаимодействия окислов железа с сернистым газом в присутствии углерода зависит от условий проведения опыта, а именно: от концентрации SO₂ в газовой фазе, содержания углерода в исходной смеси и температуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. А. Павлов. *Металлургия чугуна*. Metallurgizdat, т. II (1949). — [2] В. И. Смирнов. *Металлургия меди и никеля*. Metallurgizdat (1950). — [3] М. Е. Позин. *Технология минеральных солей*. Госхимиздат (1961). — [4] А. В. Авдеева. *Газовая сера*. Госхимиздат (1950). — [5] *Металлургия кобальта*. Главникелькобальт, Л. (1950). — [6] В. А. Ванюков, А. В. Ванюков и А. Н. Кудрин, *Цвет. мет.*, 3, 17 (1954). — [7] И. С. Куликов. *Десульфурзация чугуна*. М. (1962). — [8] В. И. Смирнов, М. С. Архипова, *Тр. Уральского индустр. инст. им. Кирова*, 21, 38 (1945). — [9] Г. А. Шахов, М. М. Марголина, Г. П. Гладков, *Цвет. мет.*, 7, 21 (1931). — [10] В. В. Печковский, *ЖПХ*, XXX, 6, 825 (1957). — [11] Н. С. Крысенко, Д. И. Лисовский, *Изв. вузов, Цвет. металлург.*, 5, 50 (1959). — [12] Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. *Термические константы неорганических веществ*. Изд. АН СССР (1949). — [13] О. Кубашевский и Э. Эванс. *Термохимия в металлургии*. ИЛ (1954). — [14] В. В. Печковский и А. Н. Кетов, *ЖПХ*, XXXIII, 1719 (1960). — [15] В. В. Печковский, А. Кетов, *Уч. зап. Перм.*

ского гос. универс., XVII, 1, 15 (1960). — [16] Н. Х. Пинчук, Г. Е. Назарова. Фазовый химический анализ руд и минералов. Изд. ЛГУ, 123 (1962). — [17] Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат (1955). — [18] R. Lерsoe, Ind. Eng. Ch., 30, 92 (1938); 32, 910 (1940). — [19] А. Н. Кетов, В. В. Печковский, Сб. научн. тр. Пермского политехн. инст., 10, 65 (1961).

Поступило в Редакцию
13 апреля 1963 г.

№ 6, 1965 г.

УДК 542.943+54-143+546.763

О РОЛИ РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРОКАЛКИ ХРОМИТОВЫХ ШИХТ

Ю. И. Кротов и Я. Е. Вильнянский

Уральский политехнический институт имени С. М. Кирова

При окислительной прокалке шихт хромпикового производства образуется содо-хроматный расплав, очевидно, принимающий участие в механизме окисления окиси хрома.

Вильнянский и Пудовкина [1] объяснили изменение состава этого расплава в зависимости от температуры прокалки на основе изученной ими диаграммы плавкости системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3$. Объяснения этих авторов базировались на том, что, во-первых, хромат и сода образуют плавкие смеси в интервале температур прокалки 700—1200°; во-вторых, степень превращения соды больше, чем степень превращения окиси хрома в этом процессе; в-третьих, содержание других компонентов в этом расплаве незначительно. Исходя из этих предпосылок, авторы полагают, что при низких температурах прокалки появляется жидкая фаза, обогащенная содой. По мере повышения температуры, т. е. с развитием реакции, сначала расплав обогащается содой, которая «исчезает» из реакционной массы задолго до достижения температуры плавления чистой соды, так что к концу прокалки жидкая фаза состоит из почти чистого хромата натрия. В другой работе этих авторов [2] было высказано предположение о механизме окисления Cr^{III} при участии расплава путем транспорта кислорода через расплав; этот процесс сопровождается образованием перекиси и натриевого феррата (VI). Образование этих соединений, по-видимому, способствует перескокам ионов кислорода в расплаве; такой «эстафетный» механизм создает направленный поток кислорода в зону реакции. Следовательно, по представлениям авторов [2], присутствие расплава не тормозит процесса окисления, что согласуется с общим положением об ускоряющей роли расплава на кинетику реакций между твердыми телами. Напротив, Климович и Усатенко [3] объяснили обнаруженное ими замедление в ходе этой реакции в интервале температур 800—900° тормозящим действием расплава по отношению к стадии окисления.

Таким образом, действие расплава при различных температурах его образования на ход этой реакции, в особенности на стадию окисления, оставалось невыясненным. Поэтому в настоящей работе прежде всего было исследовано действие расплава на развитие процесса окисления трехвалентного хрома в этой реакции при различных температурах.

В качестве меры такого действия мы использовали эдс обратимого гальванического элемента, в одном из электродных пространств которого протекало образование хромата натрия в расплаве как продукта окислительной прокалки хромита при его взаимодействии с кальцинированной содой. Электродвижущая сила такого элемента, как будет показано ниже, прямо пропорциональна энергии образования хромата натрия в расплаве.