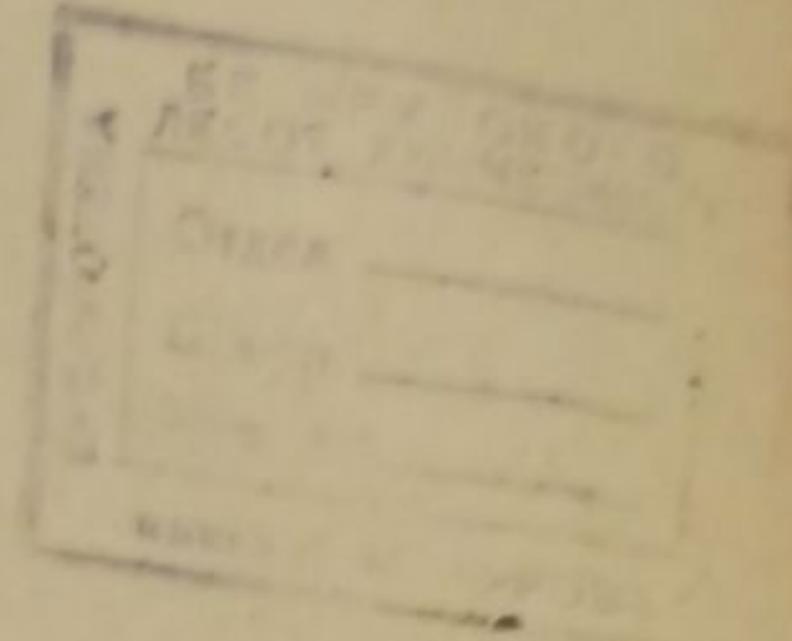


А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р



# ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР  
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА  
Д. И. КУЗНЕЦОВ

ТОМ XII

ВЫП. 5

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1939

ЛЕНИНГРАД



ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЦА

Сообщение II

И. В. Жилотинский и С. А. Зарский\*

Уже в первом<sup>1</sup> нашем сообщении об электролитическом получении марганца отмечалось, что одним из основных условий успешного ведения процесса является высокая степень чистоты солей, применяемых для приготовления марганца. Неоднократно наблюдалось, что электролиты, приготовленные из различных партий химически-чистых хлористого или сервокислого марганца завода им. Карпова, резко отличались по свойствам, если не проводилась предварительная дополнительная очистка солей. Так как в этих опытах все условия были строго одинаковы, то наблюдаемую в ряде случаев быструю порчу осадка можно было отнести только за счет примесей в примененных партиях солей.

А. Влияние примесей в электролите на осаждение марганца

В производственных условиях при приготовлении электролита путем растворения в кислоте предварительно восстановленного пиролюзита в растворе,

ТАБЛИЦА 1

Влияние примесей щелочных и щелочноземельных металлов в электролите на осаждение марганца

Катодит —  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 350 г/л;  
 $NH_4Cl$  — 100 г/л;  
 $HCl$  — 0.02 — 0.04 г-эquiv./л;  
 $D_c$  — 2500 А/м<sup>2</sup>.  
 Катод — медный стержень.  
 Температура — комнатная.

Имяна к катоду	Концентрация		Продолжительность электролиза (в час.)	Выход по току	Вид осадка
	г-эquiv./л	мг/л			
NaCl	0.05	2923	4	88.5	Плотный, металлический
NaCl	0.2	11692	4	86.7	
KCl	0.05	3728	4	87.1	
KCl	0.2	14912	4	83.9	
MgCl <sub>2</sub>	0.05	2381	4	88.3	Светлый, плотный
MgCl <sub>2</sub>	0.2	9524	4	85.7	
CaCl <sub>2</sub>	0.05	2775	4	87.1	
CaCl <sub>2</sub>	0.2	11100	4	86.4	
BaCl <sub>2</sub>	0.02	2084	2.5	79.5	Плотный, темный Темный, плохо пристает к катоду
BaCl <sub>2</sub>	0.05	5210	2.5	30.1	

\* Экспериментальная часть работы выполнена при участии химиков тов. И. А. Богдановой и Р. Л. Лившиц.



естественно, окажутся примеси, имеющиеся в руде и кислоте. По ряду анализов марганцевых руд Чиватурского месторождения<sup>2</sup> наиболее распространенными примесями являются Na, K, Ca, Mg, Ba, Al, Fe, Ni. В некоторых рудах встречались еще As, Co и некоторые другие примеси, но в незначительных количествах. Чтобы определить, как влияет на электролиз различные содержания вышеперечисленных загрязнений, был проведен ряд опытов, результаты которых помещены в табл. 1—5.

Методика работы и условия электролиза были приняты такие же, как описаны в нашем первом сообщении. Электролит приготовлялся из тщательно перекристаллизованного химически чистого хлористого марганца, чистота которого, кроме анализа, была проверена путем проведения электролиза с контрольной партией электролита. Примеси металлов в отмеренном количестве вносились в виде хлористых солей, фосфор в виде фосфорной кислоты.

Каждая точка проверялась по несколько раз; в таблицах везде помещены средние из ряда опытов цифры.

Примеси натрия, калия и кальция не влияют заметно на осаждение марганца, даже при содержании порядка 0.2 г-экв./л. В отличие от этого примесь бария может быть допущена лишь в относительно небольших количествах.

Влияние примесей алюминия, цинка и меди представлено табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Катодит —  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 350 г/л;  $NH_4Cl$  — 100 г/л;  $HCl$  — 0.02—0.04 г-экв./л; Дк — 2500 А/м<sup>2</sup>. Катод — медный стержень. Температура — комнатная

Добавка к катоду	Концентрация		Продолжительность электролиза (в час.)	Выход по току	Вид осадка
	г-экв./л	мг/л			
$AlCl_3$	0.05	2225	4	—	Рыхлый, бурый слой окислов легко растирался пальцами; металла нет То же. Осадок сильно пахнет аммиаком
	0.2	8900	4	—	
$ZnCl_2$	0.000015	1	2	85	Светлый, крупнозернистый То же. Начал темнеть
	0.00022	15	2.25	81	
	0.00073	50	2.33	83.4	
$CuCl_2$	0.0016	50	1.33	38	Черный губчатый налет
	0.0078	250	1.0	—	

Примеси меди и алюминия недопустимы в растворе. Характер влияния алюминия показывает, что, повидимому, непосредственно на катоде устанавливается среда значительно более щелочная, чем во всей массе электролита, и поэтому здесь происходит выпадение гидратов окиси алюминия.

В табл. 3, 4 и 5 помещены данные о влиянии железа, никеля и фосфора. Железо, как более благородное, осаждается на катоде легче марганца и, повидимому, проработкой током могло бы быть удалено из электролита. Но, поскольку условия осаждения, принятые для получения марганца, значительно отличаются от подходящих для осаждения железа, для этого требуется специальный режим. При электролизе же в условиях, выбранных для получения марганца, не удастся получить хороших осадков, не удалив предварительно примесь железа из электролита.

Никель при содержании 0.02 г-экв./л также препятствует осаждению марганца. Влияние малых количеств никеля порядка до 50 мг/л еще почти не заметно.



ТАБЛИЦА 3

Влияние примесей железа в электролите на осаждение марганца  
 Катодит  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 350 г/л;  $NH_4Cl$  — 100 г/л;  $HCl$  — 0.02—0.04 г-экв./л;  
 Дк — 2500 А/м<sup>2</sup>. Катод — медный стержень. Температура — комнатная

Добавка в катодит	Концентрация		Продолжительность электролиза (в час.)	Выход по току	Выход в осадок (%)	Вид осадка
	г-экв./л	мг/л				
$FeCl_2$	0.05	3170	4	9.9	68.5	Темносерый, хрупкий осадок Темный осадок с налетами бурого цвета То же. Отваливается с катода
	0.02	1094	4	52.7	1.02	
$FeCl_3$	0.05	2735	4	30.9	—	

ТАБЛИЦА 4

Влияние примеси никеля в электролите на осаждение марганца  
 Катодит  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 350 г/л;  $NH_4Cl$  — 100 г/л;  $HCl$  — 0.02—0.04 г-экв./л;  
 Дк — 2500 А/м<sup>2</sup>. Катод — медный стержень. Температура — комнатная

Добавка в катодит	Концентрация		Продолжительность электролиза (в час.)	Выход по току (%)	Вид осадка
	г-экв./л	мг/л			
Чистый	—	—	3	85.7	} Металлический, плотный, светлый
	0.000015	1	3	84.5	
	0.000077	5	3	83.1	
	0.00015	10	3	84.5	
	0.0008	20	3	80.0	
$NiCl_2$	0.00077	50	3	79.5	} Плотный. К концу начал темнеть
	0.02	1296	2.5	25.0	
	0.05	3240	2.5	3.6	

ТАБЛИЦА 5

Влияние примеси фосфора в электролите на осаждение марганца  
 Катодит  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 350 г/л;  $NH_4Cl$  — 100 г/л;  $HCl$  — 0.02—0.04 г-экв./л;  
 Дк — 2500 А/м<sup>2</sup>. Катод — медный стержень. Температура — комнатная

Добавка в катодит	Концентрация, считая на $P_2O_5$ (мг/л)	Продолжительность электролиза (в час.)	Выход по току	Вид осадка
$H_3PO_4$	0.5	3	85.8	} Плотный, светлый Светлый. Внизу начал растворяться в электролите Пленка окислов, осыпающихся с катода
	1.0	3	77.5	
	2.0	3	78.1	
	6.0	3	—	



Опыты с примесью фосфора к электролиту представлены в табл. 5. Подробного исследования влияния примеси мышьяка мы не проводили, но ряд качественных опытов показал, что мышьяк может быть допущен в электролите только в количествах того же порядка, что и фосфор.

Таким образом проведенные опыты показали, что из примесей, имеющих в марганцевых рудах, можно допустить в электролите присутствие более или менее значительных количеств только натрия, калия, кальция и магния. Все прочие примеси должны быть удалены.

### Б. Очистка раствора от железа и алюминия

В наибольшем количестве в электролит при растворении руды переходят примеси алюминия и железа. Их удаление возможно благодаря тому, что гидрат закиси марганца выпадает в осадок при значительно более высоких рН (8.5—8.8),<sup>3</sup> чем гидроксид алюминия (рН ~ 4.1—6) и железа (рН ~ 5—7). Таким образом путем подщелачивания раствора алюминий и железо могут быть удалены. Поскольку гидрат окиси железа значительно менее растворим, чем гидрат закиси, необходимо перед осаждением железа в растворе окислить. Последнее мы проводили либо перекисью водорода, либо раствором  $\text{KMnO}_4$ . Подщелачивание электролита производилось нами аммиаком или свежесаждаемым углекислым марганцем при комнатной температуре. В первом случае аммиак приливался до достижения раствором рН = 7—7.5, что контролировалось колориметрическим путем. При подщелачивании  $\text{MnCO}_3$  избыток его оставался в осадке. Проведенные опыты показали, что вышеописанным путем возможно удалить Al и Fe настолько полно, что обычными аналитическими методами обнаружить их в электролите после очистки не удастся.

### В. Очистка раствора от никеля и меди

В ряде литературных источников<sup>4</sup> встречаются указания на то, что из растворов цинковых солей никель может быть после предварительного окисления осажден путем подщелачивания.

Мы попытались применить такой способ удаления никеля для очистки нашего электролита. Окисление проводилось нами перекисью водорода или перманганатом на холоду и при длительном кипячении.

Подщелачивание раствора производилось аммиаком или углекислым аммиаком или содой на холоду и при кипячении. При всех испытанных комбинациях никель в растворе оставался. Для удаления никеля мы воспользовались тем, что он значительно благороднее марганца и поэтому вытесняется последним из раствора. Поскольку металлический марганец является весьма ценным продуктом, мы применили для цементации 80% ферро-марганец. Цементации подвергались нейтральные растворы марганцевых солей. Ферро-марганец, измельченный и просеянный сквозь сито с отверстиями в 1.5 мм, добавлялся в количестве ~ 25 г на литр раствора, подвергаемого очистке. После 2 час. кипячения с ферро-марганцем полученная пульпа отстаивалась в течение 15—18 часов. После декантации и фильтрования никеля в растворе обнаружить не удавалось.

Процесс цементации протекает медленно. После 2 час. кипячения следы никеля в растворе еще остаются и удаляются в течение последующего отстаивания раствора с остатком ферро-марганца.

Цементацию возможно проводить и на холоду при энергичном размешивании раствора, но в этом случае реакция протекает еще медленнее.

Медь, как более благородная, чем никель, вытесняется ферро-марганцем значительно легче и скорее. В электролите после цементации обнаружить ее не удастся. Взамен вытесненных никеля и меди в раствор переходит марганец и железо. Последнее в дальнейшей очистке должно быть удалено.



Г. Очистка растворов от фосфора и мышьяка

Для очистки растворов от фосфора мы воспользовались реакцией, применяемой для удаления фосфора в качественном анализе, а именно, осаждением в виде фосфорно-кислого железа в нейтральной или слабо щелочной среде. Для определения условий осаждения, к раствору, содержащему  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 400 г/л и  $P_2O_5$  — 2.46 г/л, добавлялось в различных количествах хлорное железо. Затем, на холоду или при нагревании, прибавляли аммиак до полного удаления железа из раствора. Осадок гидрата окиси железа отфильтровывался, и присутствие фосфора в растворе определялось по реакции с молибденово-кислым аммонием.

ТАБЛИЦА 6

Влияние избытка  $FeCl_3$  на удаление фосфора из растворов  $MnCl_2$

Количество $FeCl_3$ (в %) в расчетном для образования $FePO_4$	Условия осаждения	Качественная проба на присутствие фосфора
100	При кипячении	Есть
125	На холоду	
125	При кипячении	
320	При кипячении	Мало
640	На холоду	
640	При кипячении	Ничтожные следы
1600	На холоду	
1600	При кипячении	

ТАБЛИЦА 7

Очистка растворов  $MnCl_2$  от мышьяка

Раствор содержит  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 400 г/л и  $As_2O_3$  — 0.731 мг/л

Условия очистки	Качественная проба на As
Цементация ферромарганцем на холоду	Мышьяк остается в растворе
То же, при кипячении	
Осаждение совместно с гидратом окиси железа	
Осаждение совместно с гидратом закиси железа при кипячении	В растворе только следы мышьяка
То же, на холоду	

Полученные результаты приведены в табл. 6.

Как видно из таблицы, для полного удаления фосфора из раствора необходим значительный избыток железа. При шестнадцатикратном избытке последнего, фосфор остается лишь в ничтожных следах, которые уже крайне сложно определить количественно.

Для очистки растворов от мышьяка, мы, на основе имеющихся литературных данных,<sup>5</sup> применили осаждение его совместно с гидратами железа.

Результаты некоторых качественных опытов, проведенных для ориентировочного подбора условий осаждения мышьяка, сведены в табл. 7.

Во всех приведенных в табл. 7 опытах количество железа было взято довольно значительное и, примерно, одинаковое (около 5 г/л считая на Fe). Удовлетворительного удаления мышьяка удалось достичь лишь при осаждении на холоду совместно с гидратом закиси железа.

Д. Схема очистки растворов марганцевых солей от примесей

На основании вышеизложенного полная схема приготовления электролита для получения марганца представляется следующей:

1) Первая операция приготовления из пиролюзита раствора хлористого или сернокислого марганца может быть произведена различными путями. Для растворения в серной кислоте пиролюзит должен быть предварительно восста-



новлен до  $MnO$  или  $Mn_2O_3$  или  $Mn_3O_4$ . (В последних двух случаях в раствор переходит только часть марганца.)

Для приготовления хлористого марганца в соляной кислоте можно растворять либо закись марганца, либо прямо пиролюзит. В последнем случае происходит выделение хлора аналогично одной из стадий известного процесса получения хлора по Вельдону. Растворение оксидов марганца в кислоте протекает значительно быстрее и энергичнее при подогреве, который особенно желателен к концу реакции.

2) Для перевода перешедшего из пиролюзита в раствор железа в окисную форму (с целью последующей очистки от фосфора и мышьяка), к раствору  $MnCl_2$  или  $MnSO_4$  добавляется какой-либо окислитель  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  или  $MnO_2$ . Если анализ показывает, что избыток железа по отношению к фосфору недостаточно велик (см. выше), к раствору приходится добавлять железной соли. Когда качественная проба покажет, что все железо в растворе находится в окисной форме, можно приступить к следующей операции — осаждению гидратов алюминия и железа совместно с фосфором и мышьяком.

3) Для осаждения гидратов алюминия и железа и с последним мышьяка раствор доводится до  $pH = 7 - 7.5$ . Подщелачивание можно проводить либо аммиаком либо углекислым марганцем. Поскольку в дальнейшем для приготовления электролита присутствие хлористого или сернокислого аммония не вредит, подщелачивание аммиаком является вполне допустимым и более простым.

Контролировать осаждение можно также качественной пробой на присутствие железа в растворе.

4) Осадки гидратов алюминия и железа, содержащие мышьяк, отфильтровываются.

5) Отфильтрованный раствор поступает на цементацию ферро-марганцем. С этой целью к раствору добавляется приблизительно 25 г/л мелко измельченного ферро-марганца, и пульпа в течение 2 часов нагревается до кипения. После отстаивания с остатком ферро-марганца в течение 15—18 час. электролит поступает на очистку от фосфора и железа, перешедшего в раствор из ферро-марганца.

6) Раствор, после цементации ферро-марганцем, содержащий железо предварительно окисленное, подщелачивается аммиаком. Дается небольшой избыток аммиака для выпадения совместно с гидратом железа небольшого осадка гидрата марганца. Было замечено, что без такой обработки раствора осаждение марганца из него не происходит. Повидимому выпадающие гидраты железа и марганца адсорбируют и переводят в осадок неподдающиеся определению обычным качественным анализом следы примесей которые, однако, мешают осаждению марганца.

7) Осадки гидратов марганца и железа отфильтровываются от раствора, и последний поступает на приготовление электролита.

Как примесь к соли марганца после вышеописанной очистки могут остаться только соли щелочных металлов, магния и кальция, если они находились в исходном сырье — пиролюзите.

Как выше указано, эти примеси даже в довольно значительных количествах не вредят процессу электролитического получения марганца.

Если в пиролюзите имеется барий, то в случае приготовления раствора  $MnCl_2$  барий удаляют, прибавляя при растворении пиролюзита вычисленное количество серной кислоты.

### Е. Заключение

По вышеописанной схеме с некоторыми вариантами из Чиатурского пиролюзита были получены очищенные растворы хлористого и сернокислого марганца. Изготовленные из них электролиты были испытаны при электролизе и показали хорошие результаты.

Так, напр., из растворов  $MnCl_2$  были получены осадки марганца весьма высокой степени чистоты, толщиной около 2 мм, при выходе по току около 85%/ч



Выводы

1. Показано влияние на электролитическое получение марганца примесей различных количеств соединений Na, K, Mg, Ca, Ba, Al, Fe, Ni, Cu, P.
2. Найденны способы очистки растворов солей марганца от Al, Fe, Ni, Cu, P и As.
3. Предложена и проверена на практике схема приготовления и очистки электролита для получения марганца из пиролюзита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Пр. X., XII, 2 (1939). — 2. Минеральные ресурсы ССР Грузии. Изд. „Техника да Прома“ (1933). — 3. Б р и т т о н. Водородные ионы. Химтеорет, Лгр. (1936) — 4. O. V a l s t o n e. Zinkelektrolyse (1928), изд. Knapp. — 5. Biltz. Ber., 37, III, 3138—3150 (1904).

Поступило в Редакцию  
21 января 1939 г.

L'OBTENTION ÉLECTROLYTIQUE DU MANGANÈSE

Communication II

P. B. Životinskij et S. A. Zareckij

On a étudié l'influence des additions à l'électrolyte sur le procès de l'obtention du manganèse. On a démontré que la présence dans l'électrolyte de l'aluminium, du fer, du nickel, du cuivre, du phosphore et de quelques autres additions empêche l'obtention du manganèse. On a trouvé une méthode pour purifier l'électrolyte préparé au moyen de la dissolution de la pyrolusite naturelle. L'électrolyte purifié permet d'obtenir le manganèse par l'électrolyse, avec de bons rendements d'après le courant.



## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА ТИТАНА

СООБЩЕНИЕ III. ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА И КИСЛОТНОСТИ  
РАСТВОРОВ НА ВЫХОД ПО ТОКУ

К. Я. Грачев

Лаборатория технической электрохимии Уральского индустриального института  
им. С. М. Кирова. Свердловск

### Введение

До сих пор в качестве катодного материала нами<sup>4, 5</sup> (сообщение I и II) применялся свинец, выбранный из соображений стойкости его в сернокислых растворах и высокого перенапряжения на нем водорода.

Для выбора катодных материалов необходимо выяснить, как они влияют на выход по току, так как электродный материал имеет большое значение для осуществления электролитических окислительных<sup>1</sup> и восстановительных процессов.<sup>2, 3</sup>

Изучение влияния кислотности растворов на выход по току также представляет теоретический и практический интерес, поскольку главным побочным (нежелательным) процессом здесь является разряд и выделение водорода.

Условие обратимого совместного разряда ионов водорода с ионами Fe<sup>+++</sup> (при комнатной температуре) дается уравнением:

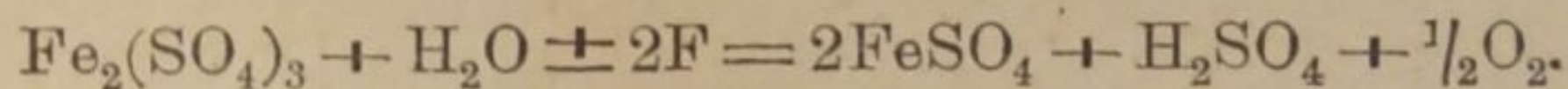
$$\frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} = 10^{13},$$

т. е. в обратимых условиях разряд ионов водорода практически невозможен.

При практических плотностях тока совместное выделение водорода имеет место тем больше (при прочих равных условиях), чем выше плотность тока.<sup>4, 5</sup> Еще в большем количестве выделяется водород, если электролизу подвергаются растворы сульфата трех- и двухвалентного железа, не содержащие сульфата титана.<sup>6</sup>

Повышение кислотности делает более электроположительным потенциал разряда водорода; его разряд может начаться раньше и сильнее понижать выход по току на перезарядку Fe<sup>+++</sup> → Fe<sup>2+</sup>.

В настоящем сообщении описываются результаты опытов по изучению влияния катодных материалов и кислотности растворов на выход по току для изучаемого процесса:



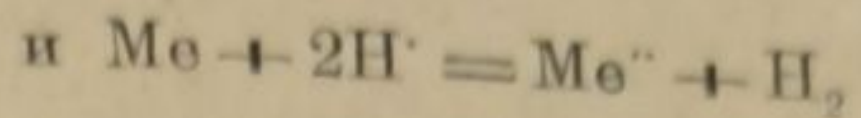
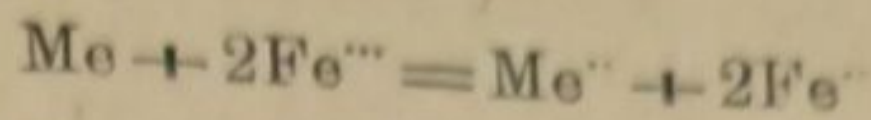
### Влияние катодных материалов]

#### Экспериментальная часть

В качестве катодных материалов испытывались свинец, медь, никель, железо и хром (железо, покрытое 0.5—1 мм слоем хрома) как недорогие и употребительные в технике металлы.



При испытании мы учитывали возможность их взаимодействия с электролитом, напр. по реакциям типа:



Поэтому экспериментальная часть строилась в двух направлениях: а) выявление металлов, наиболее подходящих для целей нашего электролиза, и б) более обстоятельное исследование поведения отобранных (наиболее подходящих) металлов при различных температурах.

Применялась обычная электрохимическая схема с кулонометром и переменными амперметром и вольтметром.

Электролит приготовлялся так же, как и ранее,<sup>6, 7</sup> и содержал для первой серии опытов (а):  $TiO_2$  — 20;  $Fe^{+++}$  — 37.2;  $Fe^{++}$  — 30.4 и свободной  $H_2SO_4$  68.6 г/л, а для второй серии опытов (б):  $TiO$  — 20;  $Fe^{+++}$  — 45—52;  $Fe^{++}$  — 40.8 и свободной  $H_2SO_4$  22—24 г/л. Содержание сульфата титана, соответствующее 20 г/л  $TiO_2$  принято из тех соображений, что уже при этой концентрации оно оказывает значительное благоприятное влияние.<sup>7</sup> Большее содержание  $Fe^{+++}$  во второй серии опытов принято для создания более жестких условий в смысле коррозии катодных металлов.

Электролизерами служили стеклянные батарейные стаканы прямоугольной формы, емкостью 250 мл. Объем электролита составлял 200—220 мл. Уровень электролита в течение опыта поддерживался постоянным доливанием дистиллированной воды.

Поверхность катодов = 0.3 дм<sup>2</sup>, свинцовых анодов — 0.36 дм<sup>2</sup> (а для 1 серии опытов — 0.525 дм<sup>2</sup>). Катодная плотность тока 4 А/дм<sup>2</sup> (выбрана как близкая к возможной заводской). Поверхность всех катодов была неполирована (начищена стеклянной шкуркой). Неработающие участки электродов покрывались целлулоидным лаком. Расстояние между катодом и анодом равнялось 3 см; продолжительность всех опытов — 4 часа.

Для уменьшения окислительного действия анода на электролит, анод плотно обертывался слоем размоченного асбестового картона и асбестовым шнуром. Получалась диафрагма толщиной 3—5 мм. Такое диафрагмирование избрано из соображений меньшего изменения концентрации кислоты в течение электролиза и удобства работы. Все опыты производились в открытом термостате с терморегулятором, позволявшим регулировать температуру с точностью  $\pm 1^\circ$ . Температура электролита в первой серии опытов поддерживалась равной 50°, во второй — 30, 50 и 70°.

В первой серии опытов анализ на  $Fe^{+++}$  производился через каждый час,<sup>6</sup> и по результатам анализа вычислялся промежуточный выход по току. Ток включался тотчас же после опускания катода в электролит. Катод вынимался из раствора немедленно после выключения тока.

Во второй серии опытов ток включался опусканием катода в раствор и выключался его подниманием. Катод взвешивался до опыта; после опыта он промывался, сушился протиранием фильтровальной бумагой и вновь взвешивался. По разности веса катода определялась его коррозия. Анализ электролита производился до и после опыта (при комнатной температуре). По данным анализа вычислялся средний за весь опыт выход по току.

### Обсуждение результатов опытов

Результаты первой серии опытов сведены в табл. 1. Если сравнить данные о среднем выходе по току за 4 часа, то мы имеем различные результаты для всех испытанных катодных материалов (медь 81.5; никель 79.2; свинец 76.3; железо 74.7), но различие в выходах по току не превышает 10%.



ТАБЛИЦА 1

Сравнительные данные об электролизе на различных катодных материалах при 50°

## Железо

Время электролиза (в часах) . . . . .	1	2	3	4
Средний выход по току $\eta_{\text{ср.}}$ (в %) . . . . .	91.4	88.7	82.1	74.7
Выход по току за час $\eta_i$ (в %) . . . . .	91.4	83.7	72.2	58.7
% восстановления $\text{Fe}^{+++}$ . . . . .	27.7	52.5	73.9	89.9

## Никель

Время электролиза (в часах) . . . . .	1	2	3	4
Средний выход по току $\eta_{\text{ср.}}$ (в %) . . . . .	91.8	88.5	86.2	79.2
Выход по току за час $\eta_i$ (в %) . . . . .	91.8	85.5	83.0	58.0
% восстановления $\text{Fe}^{+++}$ . . . . .	27.9	54.1	79.3	97.1

## Медь

Время электролиза (в часах) . . . . .	1	2	3	4
Средний выход по току $\eta_{\text{ср.}}$ (в %) . . . . .	91.4	88.0	89.3	81.8
Выход по току за час $\eta_i$ (в %) . . . . .	91.4	86.0	82.5	55.3
% восстановления $\text{Fe}^{+++}$ . . . . .	27.8	54.1	82.2	99.8

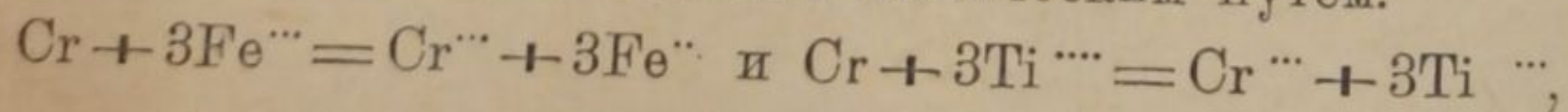
## Медь

Время электролиза (в часах) . . . . .	1	2.17	3	4
Средний выход по току $\eta_{\text{ср.}}$ (в %) . . . . .	90.9	92.3	88.9	81.2
Выход по току за час $\eta_i$ (в %) . . . . .	90.9	94.5	80.3	58.2
% восстановления $\text{Fe}^{+++}$ . . . . .	27.7	—	81.7	99.5

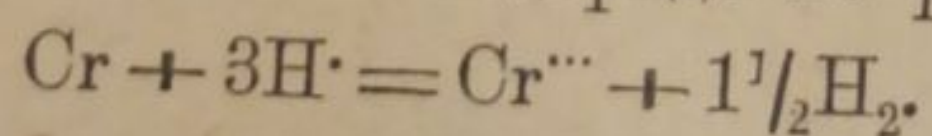
## Свинец

Время электролиза (в часах) . . . . .	1	2	3	4
Средний выход по току $\eta_{\text{ср.}}$ (в %) . . . . .	96.5	91.4	84.1	76.3
Выход по току за час $\eta_i$ (в %) . . . . .	96.5	87.3	69.5	52.8
% восстановления $\text{Fe}^{+++}$ . . . . .	29.5	55.4	75.6	91.6

Электролитическое восстановление с применением хромового катода (железо, покрытое 0.5—1 мм слесем хрома) происходило при высоком выходе по току (более 200%); при погружении хромированного катода в раствор начиналось быстрое восстановление железа и титана химическим путем:



с одновременным бурным выделением водорода по реакции:



Таким образом хром сразу же оказался неподходящим катодным металлом, и в дальнейшем опыты с хромом не производились.

Кривые зависимости выхода по току и процент восстановления трехвалентного железа с течением времени опыта оказались такого же характера, как и в случае электролиза того же раствора на свинцовых электродах.<sup>7</sup> Поэтому мы их здесь не приводим.



Ориентировочные опыты первой серии показали, что в качестве катодного материала для технического электролиза возможно применить медь на ряду со свинцом. Неплохие результаты дают также никель и железо. Результаты второй серии опытов представлены в табл. 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2

Температура	Свинец			Медь			Никель			Железо		
	Чер.	Убыль катода (в г)	Среднее напряжение	Чер.	Убыль катода (в г)	Среднее напряжение	Чер.	Убыль катода (в г)	Среднее напряжение	Чер.	Убыль катода (в г)	Среднее напряжение
30	77.5	0.00	3.15	77.5	0.00	3.11	71.5	0.00	3.2	69.2	0.03	3.17
	75.9	0.00	3.28	75.5	0.00	3.15	73.5	0.00	3.13	75.0	0.02	3.13
							77.2	0.01	3.17	73.8	0.02	3.2
Среднее . .	76.7		3.21	76.5		3.13	74.1		3.17	72.7		3.17
50	82.25	0.00	3.3									
	78.2		3.1	83.8		3.0	82.5		2.97	90.0		2.9
	81.5	0.00	3.01	82.5	0.02	2.91	85.0	0.04	2.99	88.7	0.42	3.0
Среднее . .	80.6		3.14	83.1		2.95	83.7		2.98	89.3		2.95
70	88.5	0.00	2.91	95.0	0.02	2.7	87.7	0.05	2.82	90.1	0.29	2.73
	88.6	0.00	2.95	93.9	0.05	2.74	84.8	0.00	2.79	100*	0.98	2.71
				94.2*	0.06	2.68	86.8	0.02	2.75			
Среднее . .	88.5	0.00	2.93	94.4	0.037	2.71	86.4	0.023	2.79	95.0	0.63	2.72

Примечание. \* Электрод — новый.

ТАБЛИЦА 3

Температура	Свинец		Медь		Никель		Железо	
	кв-ч/кг Fe <sup>+++</sup>	коррозия (в г/кг Fe <sup>+++</sup> )	кв-ч/кг Fe <sup>+++</sup>	коррозия (в г/кг Fe <sup>+++</sup> )	кв-ч/кг Fe <sup>+++</sup>	коррозия (в г/кг Fe <sup>+++</sup> )	кв-ч/кг Fe <sup>+++</sup>	коррозия (в г/кг Fe <sup>+++</sup> )
30	2.01	0.00	1.97	0.00	2.06	0.45	2.1	3.17
60	1.87	0.00	1.71	2.41	1.71		1.59	47.0
70	1.60	0.00	1.38	3.92	1.55	2.66	1.38	66.4

Увеличение выхода по току на 12—23% с повышением температуры с 30 до 70° объясняется, повидимому, повышением диффузии, развитием, в силу коррозии, поверхности катодов и, возможно, уменьшением электродной поляризации при разряде ионов Fe<sup>+++</sup>.

Коррозия электродных материалов (табл. 2 и 3) — различна. Свинец — наиболее устойчив; заметной коррозии его не наблюдалось. Мало корродируют никель и медь, железо корродирует довольно сильно. Убыль катодного материала может происходить за счет химического восстановления ионов Fe<sup>+++</sup> растворяющимся металлом и частично за счет реакции с кислотой по типу  $Me + 2H^+ + Me^{++} + H_2$ , т. е. без восстановления Fe<sup>+++</sup>.



Если предположить, что медный катод убывает за счет реакции типа  $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{2+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}$  и вычислить соответствующую поправку к выходу по току, то она, в случае наибольшей убыли меди, при  $70^\circ$  равна  $0.2\%$  т. е. очень мала. Подобным образом вычисленная поправка для железа составляет, от  $1.1$  до  $4\%$  (при  $70^\circ$ ).

Очевидно, убылью веса медного электрода и возможным за этот счет химическим восстановлением  $\text{Fe}^{2+}$  невозможно объяснить повышенный выход по току при применении медных катодов сравнительно со свинцовыми (табл. 2).

Из данных о коррозии вычислены следующие расходные коэффициенты. Расход меди в пересчете на  $1$  кг восстановленного  $\text{Fe}^{2+}$  при  $70^\circ$  составляет  $3.92$  г, или, если взять медный лист толщиной  $1$  мм, то при равномерной коррозии он растворится в течение  $13.3$  мес., никелевый —  $20$  мес. и железный —  $0.7$  мес. Таким образом можно считать медь (на ряду со свинцом) одним из наиболее стойких под током катодных материалов.

Напряжение на клеммах (вольтаж) электролитной ванны при повышении температуры с  $30$  до  $70^\circ$  понижалось (табл. 2) на  $0.28$ — $0.45$  вольта, что объясняется уменьшением поляризации электродов и внутреннего сопротивления ванны. Отметим, что напряжение при медном катоде (при всех температурах) было ниже чем при железном и никелевом, а при свинцовом оно было самым высоким.

Как видно из табл. 3, расход электроэнергии меньше всего на меди и железе и больше всего на свинце. Отсюда следует, что применение меди в качестве катодного материала позволяет вести электролиз при значительно меньшем ( $\sim$  на  $20\%$ ) расходе электроэнергии (за счет более высокого выхода по току и более низкого напряжения). То же можно было бы сказать и о железе, но последнее сильно корродирует даже под током, что затрудняет его использование.

Для окончательного суждения о пригодности меди для катодов промышленной ванны были выяснены размеры коррозии меди без тока (см. следующие сообщения).

Повышенный выход по току при применении медных катодов можно объяснить развитием действительной поверхности медных катодов в процессе электролиза и различной химической поляризацией.

Если коррозия медного катода протекает с увеличением его фактической поверхности, то средние выходы по току ( $\eta_{\text{ср.}}$ ) должны зависеть от коррозии. При отсутствии ее  $\eta_{\text{ср.}}$  на различных катодных материалах должны сближаться, а при значительной коррозии какого-либо из катодных материалов  $\eta_{\text{ср.}}$  на нем должен быть соответственно выше.<sup>4,5</sup> Выход по току в данный момент ( $\eta_1$ ) также должен был бы (при прочих равных условиях) в первые моменты электролиза быть равным на всех электродных материалах, а затем (по мере развития поверхности катода коррозией) понижаться на корродирующих катодных металлах меньше, чем на некорродирующих (напр. на свинце).

При  $30^\circ$ , когда нет еще заметной коррозии на свинце, меди, никеле и железе (табл. 2), выходы по току соответственно равны  $76.7$ ;  $76.5$ ;  $74.1$  и  $72.7\%$ . При  $70^\circ$  наибольшая коррозия и выход по току наблюдаются на железе ( $\eta_{\text{ср.}} = 95\%$ ), затем на меди ( $\eta_{\text{ср.}} = 94.4$ ). Исключение составляет никель, на котором выход по току на  $2\%$  ниже, чем на свинце, несмотря на некоторое наличие коррозии.

Выходы по току в данный момент ( $\eta_1$ ) на меди, никеле и железе за первый час электролиза (табл. 1), т. е. когда коррозия почти не изменила поверхности катодов, равны между собой, а в дальнейшем они понижаются меньше, чем это наблюдается на свинце.

Все это подтверждает, что увеличенный выход по току на меди (и железе) может быть качественно объяснен развитием поверхности электрода в процессе электролиза и уменьшением действительной плотности тока.

Далее, если свинцовый катод обладает химической поляризацией по отношению к данным восстановительным процессам, а медный ее не имеет,



то это также могло объяснить и увеличенный выход по току (и более низкое напряжение) на меди.

Большое различие (до 0,2 V) в напряжении при применении свинцового и медного катода невозможно объяснить одним фактом развития поверхности медного катода. Значительно большее влияние имеет различие перенапряжения водорода на меди и свинце, так как электролиз велся при плотностях тока выше предельных (см. следующие сообщения).

## Влияние кислотности электролита

### Экспериментальная часть

Для установления влияния концентрации свободной серной кислоты на выход по току были поставлены две серии опытов: а) с растворами чистых сульфатов железа без сульфата титана и в его присутствии при применении свинцовых электродов и б) с растворами сульфата железа в присутствии сульфата титана при применении свинцовых и медных электродов (см. выше). В последнем случае имелось в виду также выяснить химическую стойкость меди и свинца в растворах различной кислотности.

Условия электролиза серий опытов (а) и (б) были аналогичны условиям, описанным выше, но отличались в деталях.

В серии опытов (а) поверхность катода была равной 0,65 дм<sup>2</sup>, анодов — 0,35 дм<sup>2</sup>. Катоды и аноды — из листового 1 мм свинца. Объем электролита — 200 мл. Температура —  $50 \pm 1^\circ$  (близкая к оптимальным условиям). Продолжительность опытов — 2 часа. Растворы для электролиза изготовлялись: а) смешением рассчитанного объема химически-чистой серной кислоты с раствором, содержащим Fe<sup>+++</sup> — 56,2, Fe<sup>++</sup> — 42,3 и SO<sub>4</sub><sup>''</sup> — 218 г/л; б) смешением рассчитанного объема химически чистой серной кислоты и титанового раствора, содержащего TiO<sub>2</sub> — 130,2; Fe<sup>+++</sup> 27,9; Fe<sup>++</sup> — 22,5 и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 181 г/л с тем же раствором сульфата железа, что и в „а“. Порядок смешения растворов: вливалось в мерную 250 мл колбу небольшое количество раствора, затем отмеренное количество H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d — 1,84), затем при перемешивании объем раствора доводился до 250 мл доливанием основного (рабочего или титанового) раствора. Кислотность раствора контролировалась двояко: расчетом по данным весового анализа на SO<sub>4</sub><sup>''</sup> и расчетом по количеству введенной кислоты.

В серии опытов (б) электролит приготавливался с таким расчетом, чтобы начальная концентрация Fe<sup>+++</sup> и Fe<sup>++</sup> была постоянной, а концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — различной. Для этого отмеренный объем исходного рабочего раствора концентрировался нагреванием на электрической плитке, в него вливался раствор сульфата титана, перемешивался, затем вливалось отмеренное количество серной кислоты с удельным весом 1,84. Приготовленные растворы содержали Fe<sup>+++</sup> от 56,1 до 58,7; Fe<sup>++</sup> от 42,5 до 42,6, TiO<sub>2</sub> — 20 и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 45,5 до 350 г/л.\* Температура электролиза —  $50 \pm 1^\circ$ . Поверхность катода — 0,3 дм<sup>2</sup>, анода — 0,25. Длительность опыта — 4 часа. Ток включался опусканием и выключался подниманием катода. После опыта электролит охлаждался, объем его доводился до 250 мл доливанием воды и анализировался. По данным анализа вычислялся средний выход по току за опыт. Катоды сразу же после опыта промывались дистиллированной водой, сушились протиранием фильтровальной бумагой и взвешивались.

Прочие условия опытов серии (а) и (б) (катодная и анодная плотность тока и т. п.) описаны в разделе „Влияние катодных материалов“.

\* Получить растворы с большей концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не удалось, так как при вливании H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,84) в сильно сконцентрированные растворы сульфата железа образовывался осадок и раствор загустевал. Концентрация свободной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в заводских растворах значительно ниже — 350 г/л.



## Результаты опытов

Данные первой серии опытов (а) по электролизу чистых растворов сульфата железа, а также с добавкой 20 г/л  $TiO_2$  приведены в табл. 4 и представлены кривыми I и II (рис. 1).

При электролизе сульфата железа, не содержащего  $TiO_2$  (кривая I), повышение кислотности до 100 г/л  $H_2SO_4$  очень мало понижает средние выходы по току. При содержании серной кислоты более чем 100 г/л выход по току падает более значительно (при  $C_{H_2SO_4}$  в 130 г/л он равен 63,2%). Для электролиза сульфата железа в присутствии 20 г/л  $TiO_2$  (кривая II) выходы по току выше и повышение кислотности до 160 г/л очень мало понижает выход по току, что объясняется благоприятным влиянием титана.<sup>7</sup>

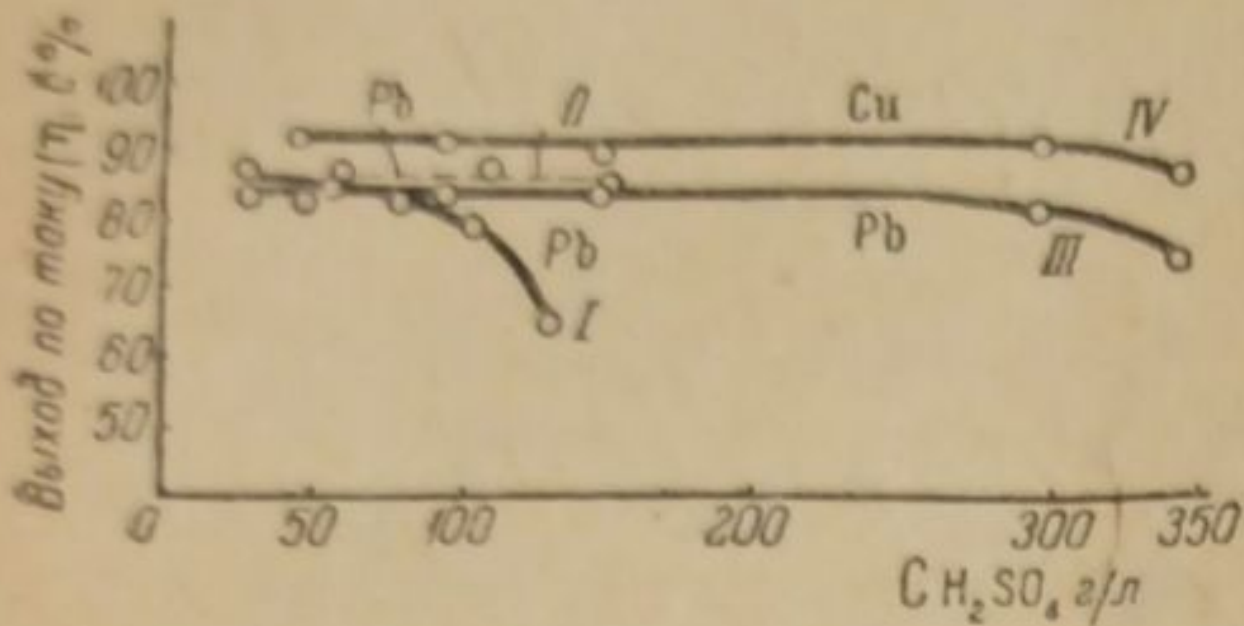


Рис. 1. Данные серии опытов по электролизу сульфата железа.

I — без добавки  $TiO_2$ ; II — в присутствии 20 г/л  $TiO_2$ ; III — с применением свинцового катода; IV — с применением медного катода.

Чтобы проследить, как влияет на выход по току и на коррозионную стойкость высокая концентрация кислоты в электролите, была поставлена вторая серия опытов (б) с применением свинцовых и медных катодов.<sup>4</sup>

Результаты опытов представлены в табл. 5 и кривыми III и IV (рис. 1).

При увеличении содержания свободной серной кислоты от 46 до 300 г/л выход по току как на меди, так и на свинце понижается очень мало. Лишь при содержании серной кислоты свыше 300 г/л обнаруживается заметное понижение выхода по току.

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Начальная концентрация (в г/л)					$C_{Fe...}$ в конце опыта (в г/л)	$\eta_{ср.}$ за 2 часа (в %)
	Fe...	Fe..	$TiO_2$	$H_2SO_4$ по расчету	$H_2SO_4$ по весовому анализу		
57	56.2	42.3				11.05	83.7
58	56.3	42.3				8.25	88.3
59	52.1					8.34	81.0
63	56.3	42.3				12.5	81.1
60	55.5	41.5		31.7	31.2	2.05	85.8
61	54.2	40.7		81.2	77.9	10.25	81.4
62	52.4	39.4		130.3	123.3	18.25	63.2
64	52.9	39.8		106.3	99.8	10.4	78.6
65	54.2	40.8		55.4	52.7	10.6	80.3
66	54.9	41.3		31.7	31.5	10.7	81.7
67	47.8	36.4	20.3	159.0	159	2.6	83.6
68	49.7	37.5	20.3	109.3	108	2.99	86.5
69	51.1	39.1	20.3	60.0	60.1	5.1	85.2

Выход по току на меди на 8—10% выше, чем на свинце (см. сообщение III). Точки кривой II (рис. 1) лежат выше, чем кривая III, на 3—5%, что объясняется различной продолжительностью опытов и частично различной объемной плотностью тока.

Напряжение на клеммах электролизера с увеличением концентрации свободной серной кислоты до 150 г/л уменьшается, затем медленно увеличивается. Аналогичный ход имеет удельное сопротивление растворов серной кислоты, причем минимум сопротивления<sup>8</sup> соответствует удельному весу  $H_2SO_4 = 1.224$ , или концентрации в 370 г/л  $H_2SO_4$ . В данном случае, когда кислота добавляется в концентрированные растворы сульфатов, минимум сопротивления, повидимому,



обращают в сторону меньшей концентрации  $H_2SO_4$ . Напряжение на клеммах электролизера при применении медного катода и при концентрации  $H_2SO_4$  от 45 до 300 г/л ~ на 0,2V ниже, чем при применении свинцового.

ТАБЛИЦА 5

Концентрация серной кислоты (в г/л)	Катодный материал	$C_{Fe^{2+}}$ до опыта (в г/л)	$C_{Fe^{2+}}$ после опыта (в г/л)	Средний выход по току за опыт (в %)	Среднее напряжение (в V)	Убыль катода за опыт (в г)	Расход энергии (в квт-ч) на 1 кг восстановленного $Fe^{2+}$
45.5	Pb	56.1	15.1	81.3	3.08	Нет	1.82
45.5	Свинец	56.1	10.4	91.1	2.89	0.05	1.50
95.5	Свинец	58.7	18.0	82.3	2.93	Нет	1.68
95.5	Свинец	58.7	15.15	89.7	2.72	0.01	1.43
146.0	Свинец	56.6	15.5	82.2	2.88	Нет	1.65
146.0	Свинец	56.6	11.97	88.8	2.71		1.44
296	Свинец	58.7	18.83	80.0	2.90	Нет	1.71
296	Свинец	58.7	13.56	90.6	2.71		1.41
346	Свинец	57.7	20.0	74.4	2.92	Нет	1.85
346	Свинец	57.7	17.05	85.5	2.95		1.63

Взвешивание катодов до и после опытов показало, что свинец очень устойчив. Убыли веса свинцового электрода не отмечено ни в одном опыте. В некоторых опытах наблюдалось увеличение веса свинцового катода на 0,01—0,03 г, что, по видимому, можно отнести за счет образования некоторого количества сульфата свинца.

Коррозионная стойкость меди под током с увеличением кислотности повышается (табл. 5), и при концентрации свободной кислоты в 150 г/л и выше убыли меди в течение 4 час. электролиза не наблюдается.

Таким образом в лабораторных условиях выяснена полная возможность применения меди и свинца в качестве катодных материалов при практически возможных концентрациях серной кислоты. При этом расход энергии на меди значительно меньше (~ на 20%) за счет более высокого выхода по току и пониженного напряжения.

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы д-ру проф. И. Г. Щербакову, а также проф. О. А. Есину за ценные советы и постоянное внимание.

### Выводы

Экспериментально изучалось электролитическое восстановление растворов сульфата железа в присутствии сульфата титана и свободной серной кислоты при применении свинцового анода, обернутого асбестовой диафрагмой при катодной плотности тока в 4 А/дм<sup>2</sup> и при катодах из свинца, меди, железа, никеля и хрома.

1. Показана возможность применения для данного электролиза в качестве катодных материалов меди, никеля и железа, на ряду со свинцом. Хром оказался неподходящим, и дальнейшие опыты с ним не производились, так как (даже под током) он сильно реагировал с электролитом, сам переходя в раствор.



2. Выход по току для процесса  $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$  с повышением температуры с 30 до 70° увеличивается различно у всех испытанных материалов (у свинца и никеля на 12, у меди на 18 и у железа на 23%).

3. Расход электроэнергии при 70° меньше всего на меди и железе (1,38 кв-ч на 1 кг восстановленного  $Fe^{+++}$ ) вследствие высокого выхода по току и минимального напряжения. На свинце и никеле он соответственно равен 1,5 и 1,55 кв-ч на 1 кг  $Fe^{+++}$ .

4. Коррозия под током при 50 и 70° практически не подвергается только свинцовый катод. Расход металлической меди на коррозию при 70° составляет 3,92; никеля 2,66 и железа 66,4 г на 1 кг восстановленного  $Fe^{+++}$ . Коррозия меди под током заметна при концентрации серной кислоты до 100 г/л. Далее заметной коррозии меди не наблюдается.

5. Как по причине малого расхода электроэнергии, так и по химической стойкости под током медь, на ряду со свинцом, является одним из лучших катодных материалов.

6. Изложены соображения о причинах увеличенного выхода по току при применении медного катода, сравнительно со свинцовым.

7. Увеличение концентрации свободной серной кислоты до 100 г/л почти не изменяет выхода по току (81%) в растворах сульфата железа без титана. При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты выход по току сильно понижается (при концентрации  $H_2SO_4$  в 130 г/л  $\eta_{ср.} = 63.2\%$ ).

8. Увеличение концентрации свободной серной кислоты до 300 г/л в тех же растворах с добавкой 20 г/л  $TiO_2$  почти не уменьшает выход по току как при применении медного, так и свинцового катода; при дальнейшем увеличении кислотности выход по току заметно понижается.

9. Вольтаж электролизера с увеличением концентрации серной кислоты сначала уменьшается, затем достигает (при 150—300 г/л  $H_2SO_4$ ) минимума и далее медленно повышается. Такое изменение напряжения объясняется наличием максимума проводимости раствора при определенном содержании серной кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Löb und Schmitt. Z. Elektroch., 10, 756 (1904). — 2. F. Foerster. Elektrochemie wässriger Lösungen. Leipzig (1922). — 3. S. Glasstone and A. Hickling. Electrolytic oxidation and reduction. London (1935). — 4. И. Г. Щербakov и К. Я. Грачев. Ж. Пр. X., 10, 607 (1937); Сборник трудов Уральского индустриального института, № 2, 19 (1937). — 5. К. Я. Грачев и С. И. Ремпель. Ж. Пр. X., 10, 1355 (1937); Сборник трудов Уральского индустриального института, № 6 (1938). — 6. К. Я. Грачев. Сборник трудов Уральского индустриального института, № 5 (1938). — 7. К. Я. Грачев. Ж. Пр. X., 11 (1938). — 8. Техническая энциклопедия, 1, 469, М. (1937).

Поступило в Редакцию  
27 ноября 1938 г.

### RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DU SULFATE DE FER EN PRÉSENCE DE SULFATE DE TITANE

#### III. L'INFLUENCE DE LA MATIÈRE DES CATHODES ET DE L'ACIDITÉ DES SOLUTIONS SUR LE RENDEMENT D'APRÈS LE COURANT

K. J. Grachev

On a étudié expérimentalement la réduction électrolytique des solutions de sulfate de fer en présence de sulfate de titane et d'acide sulfurique lors de l'emploi d'un anode de plomb enveloppé d'un diaphragme en asbeste, la densité cathodique du courant étant de 4 A/dm<sup>2</sup>, et les cathodes étant en plomb, en cuivre, en fer, en nickel et en chrome.



ФАЗЫ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 

Ф. И. Вассин

Лаборатория минеральных исследований Института цемента

При поисках стойких футеровок для вращающихся цементных печей последнее время обращено внимание на изготовление хромитового и других видов футеровочного кирпича на связке из глиноземистого цемента, одним из основных минералов которого является однокальциевый алюминат. Поэтому бинарная система  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  может претендовать на начальное исследование.

Из имеющихся литературных данных об исследовании трехвалентных окислов нами обращено внимание на исследования взаимодействия окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при высоких температурах, проведенные Passerini,<sup>1</sup> который нашел ионные радиусы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  близкими и указал на образование твердых растворов в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе нагревания до высоких температур. Годом позже E. Bunting<sup>2</sup> опубликовал статью об изучении фаз равновесия системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Согласно его данным указанная система образует непрерывный ряд твердых растворов. Кривая изгиба системы не имеет ни минимума, ни максимума.

При изучении системы  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  W. Hansen, L. Braunmiller, R. Vogue<sup>3</sup> нашли, что алюминат кальция может растворить в себе до 15%  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , повышая при этом показатели светопреломления  $N_x$  от 1.663 до 1.72, а  $N_p$  от 1.643 до 1.70. Они также указали на растворимость  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , достигающую до 10%.

Принимая во внимание данные Passerini, согласно которым ионные радиусы  $\text{Al}^{3+}$  у  $\text{Cr}^{3+}$  более близки, чем  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , вполне естественно было ожидать, что система  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  также относится к образующим твердые растворы и притом с большей взаимной растворимостью. Конечно, такие предположения могут оправдаться только в том случае: 1) если окислы и соединения одинаковым образом относятся к среде обжига; 2) если они кристаллизуются в одинаковой или родственной форме кристаллов и имеют практически одинаковую скорость кристаллизации; 3) если они имеют близкие коэффициенты теплового расширения во всем интервале температур от 0° до их плавления.

В данном случае этого полностью сказать нельзя, так как в процессе исследования системы  $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>4</sup> нами было выяснено, что взаимодействие  $\text{CaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при нагревании на воздухе проходит через образование хроматов в интервале 600—800° и последующее их восстановление при температурах выше 1015° в хромиты. Процесс же взаимодействия  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как известно, проходит без окисления. Вторым отличием являются более высокая температура плавления  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (2090°) и ряд других свойств, указывающих на различное поведение этих окислов в процессе нагревания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили моноалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированный из чистых реактивов путем многократного спекания при 1400° в селитровой печи, и монохромат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , синтезированный из химически чистых  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  повторным спеканием при 1200°.

Просмотр под микроскопом показал однородный морфологический облик как первого, так и второго исходного минерала. Показатели светопреломления



их, определенные в иммерсионных жидкостях и сплавах, даны следующие результаты:

$$\begin{aligned} \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad N_g &= 1.683 \pm 0.004; \quad N_p = 1.663 \pm 0.004; \quad N_g - N_p = 0.02; \\ \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad N_g &= 2.33 \pm 0.02; \quad N_p = 2.18 \pm 0.02; \quad N_g - N_p = 0.15. \end{aligned}$$

Определение температуры плавления смесей производилось методом плавления конусов и путем замера оптическим пирометром Кольборна-Курабаума, сверенным с температурой плавления конусов Зегера, температуры плавления палочек — в пламени кислородо-водородной горелки. При этом нить оптического пирометра наводилась на оплавливающиеся части образца. Из многих кратных измерений каждой смеси брались близко сходящиеся и многократных измерений. Результаты измерений приводятся в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№ п. обн.	Весовые %		Температура плавления	Примечание
	CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1		100.0	1600°	Среднее из 3 замеров
2	1.0	99.0	1605	
3	5.0	95.0	1650	
4	10.0	90.0	1675	
5	15.0	85.0	1705	
6	20.0	80.0	1770	
7	25.0	76.0	1833	
8	30.0	70.0	1850	
9	50.0	50.0	2000	
10	75.0	25.0	2040	
11	85.0	15.0	2070	
12	100.0	—	2090	

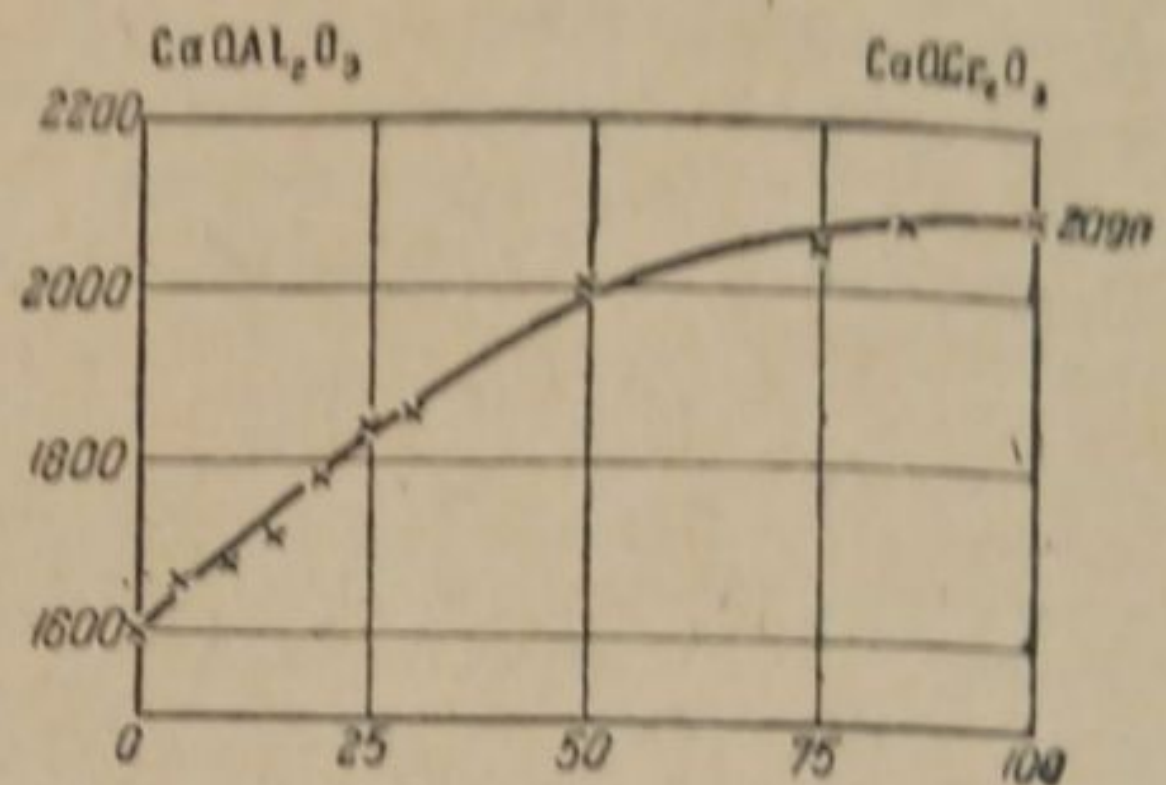


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы.

Необходимо отметить, что смеси с высоким содержанием хромита окрашивали пламя горелки в зеленый цвет. Это указывает на увеличение части хрома или его соединений при плавлении.

На основании данных, приведенных в табл. 1, построена диаграмма плавкости (см. рис. 1).

Как видно из рис. 1, диаграмма плавкости имеет вид кривой непрерывных твердых растворов без минимума и максимума. С увеличением процентного содержания алюмината в смесях температура плавления плавно снижается до 1600°, т. е. до температуры плавления чистого алюмината кальция.

Исследование быстроохлажденных капель расплавов под микроскопом в иммерсионных жидкостях и сплавах показало неоднородность капель, в которых, на ряду с окрашенными в интенсивный зеленый цвет алюминатами, имелись зеленые призматические кристаллы хромита кальция с пониженными показателями светопреломления. Чрезвычайно мелкая величина кристаллов затрудняла точное определение показателей светопреломления получающихся твердых растворов. Поэтому для определения изменений показателей светопреломления спеки и сплавы изготовлялись специально путем повторного прокалывания в криптоловой и платиновой печах.

Исследование показало, что твердые растворы алюмината в хромите получаются сравнительно легко как в платиновой, так и в криптоловой печи. Наоборот, получение твердых растворов хромита кальция в алюминате затрудняется окислением хромита в процессе нагревания в присутствии кислорода воздуха в хроматы и восстановлением окиси хрома до более низких степеней окисления хрома в криптоловой печи. Комбинированным обжигом и длительной экспозицией при 1500—1550° удавалось достигнуть увеличения интенсивности зеленой окраски кристаллов алюмината. Увеличивающиеся показатели светопреломления алюмината замерять не удалось вследствие наличия в теле кристал-



лов равномерных сетчатых прорастаний, состоящих из весьма мелких, темных точек — кристаллов хромита, видимых при больших увеличениях.

Результаты микроскопических исследований, проведенных петрографом К. К. Хазановичем, даны в табл. 2.

Как видно из таблицы, постепенное изменение показателей светопреломления спеков со стороны монохромита кальция подтверждает наличие твердых растворов в системе. С другой стороны, хотя расплавов и спеков хромита в алюминате, состоящих из кристаллов с одинаковыми показателями светопреломления, получить и не удалось, в виду чрезвычайной экспериментальной трудности, все же увеличение показателей светопреломления указывает на растворимость хромита кальция в алюминате. Это дает основание считать систему образующей твердые растворы.

ТАБЛИЦА 2

№ проб	Весовых %/о		Показатели светопреломления			Морфологический облик кристаллов	Условия получения спеков и сплавов
	$\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$N_g$	$N_p$	$N_g - N_p$		
1	100	—	$2.33 \pm 0.02$	$2.18 \pm 0.02$	0.15	Однородны	Прокаливанием в платиновой печи при $1200-1500^\circ$ В криптоловой печи и на горелке В криптоловой печи при $1600-1700^\circ$
2	85	15	$2.12 \pm 0.01$	$2.08 \pm 0.01$	0.04		
3	80	20	$2.10 \pm 0.01$	$2.06 \pm 0.01$	0.04		
4	75	25	$2.08 \pm 0.01$	$2.04 \pm 0.01$	0.04		
5	70	30	$2.01 \pm 0.02$	$1.84 \pm 0.02$	0.17		
6	50	50	$1.89 \pm 0.02$	$1.87 \pm 0.02$	0.02		
7	30	70	Показатели светопреломления определить не удалось, в виду образования в зеленых кристаллах алюмината темнозеленых сетчатых прорастаний				
8	25	75					
9	20	80					
10	10	90					
11	5	95	$1.663 \pm 0.004$	$1.643 \pm 0.004$	0.02	Однородны	В платиновой печи
12	0	100					

Окраска спеков в зависимости от состава изменялась от белой до темнозеленой (черной в плотном спеке); при воздействии  $\text{CO}_2$  во влажной среде окраска остается постоянной.

## Выводы

1. Изучение плавкости системы  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  показало образование ряда твердых растворов.
2. Диаграмма плавкости представляет кривую без минимума и максимума.
3. Растворы  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  получаются легко при доступе воздуха.

Получение же растворов  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  сопряжено с большими экспериментальными трудностями, так как хромиты в присутствии больших количеств  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  окисляются в хроматы желтого цвета.

4. Окраска твердых растворов постепенно изменяется от белой до темнозеленой (черной в плотном спеке). Окраска по отношению к  $\text{CO}_2$  во влажной среде устойчива.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Passerini, Cass., 69, 456, Juli (1930). — 2. E. Bunting, Bl. Bur. Stand., 6 (8), 947 (1934). — 3. W. Hansen, L. Braunmiller, R. Vogue, J. Chem. Soc., 396 (1936). — 4. Ф. Н. Вассин, Сборник трудов ВНИИЦ, вып. 17, стр. 40—51 (1937).

Поступило в Редакцию

14 декабря 1938 г.

PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

*F. J. Wassenin*

1. Study of the melting of the system shows the formation of a series of solid solutions.
2. The diagram of fusibility represents the curve without minimum and maximum.
3. The solutions of  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  are received in any stove with inlet for air. The receipt of the solutions of  $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  represents the greatest experimental difficulties, because chromites oxidize in yellow chromates in the presence of great quantities of  $\text{CaO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
4. The colour of solid solutions gradually changes from white to dark-green (black in the compact piece). This colour in relation to  $\text{CO}_2$  in the moist medium is stable.



ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ВОЗДУХОМ, ОБОГАЩЕННЫМ  
КИСЛОРОДОМ

## IV. ОКИСЛЕНИЕ МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА

Н. П. Диев и Ю. В. Карякин\*

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова. Свердловск

Практически в промышленности приходится иметь дело не с чистыми сульфидами, а с материалами значительно более сложного характера. В связи с этим при проведении окисления таких материалов процессы окисления идут несколько иначе, так как при этом на поведение отдельных компонентов влияют другие компоненты, находящиеся с первыми в тесном контакте. С целью получения некоторого опытного материала, дающего представление о скорости процесса окисления и о возможной степени десульфуризации при применении воздуха, обогащенного кислородом, в практике, а также для выяснения хотя бы отчасти вопроса о влиянии на процесс сульфидов, входящих в тот или иной материал, проведен ряд исследований с применяемым в производстве цветных металлов сырьем — медным и цинковым концентратами и сульфидной медной рудой.

Вопрос о поведении медного концентрата при окислении его имеет огромное значение для металлургии меди.

Окисление медных концентратов производится при широко применяемом в медеплавильной промышленности процессе обжига в шахтной полочной механической печи и, вероятно, будет осуществляться в сравнительно недавно предложенном инж. Лейзеровичем и Гут аном процессе обжига и плавки во взвешенном состоянии и может быть осуществлено путем простого обжига без плавления во взвешенном состоянии. Особенно большое значение, конечно, должно иметь применение воздуха, обогащенного кислородом, для обжига и плавки, либо только для обжига без плавления во взвешенном состоянии, так как при этом процессе осуществляется наиболее тесный контакт между окисляющими газами и твердыми или расплавленными сульфидами. Этот процесс имеет еще преимущество в том отношении, что дает возможность довести окисление до необходимого предела без опасения его замедления, либо прекращения вследствие спекания и образования крупных комков шихты.

В результате при обжиге получается огарок, содержащий при значительной степени десульфуризации большое количество окислов железа. Это, в свою очередь, создает в дальнейшем при проведении плавки в отражательной печи благоприятные условия для достижения за счет реакций между окислами железа и сульфидами степени десульфуризации, нужной для получения в достаточной мере богатого штейна.

Для исследования процесса окисления медного концентрата в зависимости от концентрации кислорода в газовой фазе был употреблен красноуральский мелкий концентрат, так как в настоящее время только на одном медеплавильном заводе применяется окисление концентратов кислородом воздуха при проведении процесса обжига в печах Никольс-Герресгоффа. Другие заводы применяют плавку сырых концентратов в отражательных печах.

\* В экспериментальной части работы принимал участие аспирант А. Г. Лошкарев



Анализ полученного для исследования медного концентрата дал следующие результаты:

Cu . . . . .	8.42%
Zn . . . . .	10.19
Fe . . . . .	33.81
S . . . . .	42.63
SiO <sub>2</sub> . . . . .	3.84
Прочие . . . . .	1.11
<hr/>	
Всего . . . . .	100.0 %

Расчет рационального состава его показал, что в состав концентрата входят следующие компоненты:

Халькопирит . . . . .	24.23%
Сфалерит . . . . .	15.17
Пирит . . . . .	54.58
Окись железа . . . . .	1.50
Прочие . . . . .	4.52

Как видно из этих данных, главную массу в концентрате составляет пирит. Поэтому на процесс окисления данного медного концентрата должно оказывать значительное влияние поведение пирита.

Наличие большого количества пирита должно способствовать ускорению процесса окисления, так как, вследствие диссоциации пирита и халькопирита, шихта в этом случае получается, по указаниям Гофмана,<sup>1</sup> воздреватой формы и, следовательно, значительно более доступной влиянию кислорода.

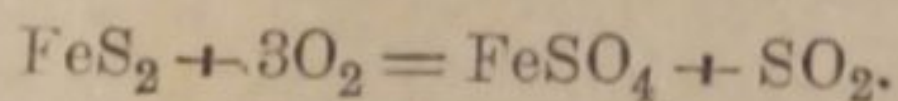
Как показал ряд исследований, диссоциация пирита начинается при сравнительно низкой температуре.

По данным Котни<sup>2</sup> диссоциация пирита с отщеплением серы без доступа воздуха начинается уже при 200°. Это находится в противоречии с данными В. Ф. де-Ионга и Уилемса,<sup>3</sup> которые отмечают, что даже в вакууме потеря серы пиритом начинается только при температуре 525°, значительно ускоряясь при 550°. Другие авторы — Аллен,<sup>4</sup> Аллен и Ломбард,<sup>5</sup> Е. Т. Аллен,<sup>6</sup> Грантоу и Джонстон, Е. С. Ларсен<sup>7</sup> — считают, что в атмосфере серы диссоциация пирита начинается при 575° ( $P_{S_2} = 0.75$  мм), значительно ускоряется при 665—680° ( $P_{S_2} = 518$  мм), и при 700° упругость паров серы достигает одной атмосферы (Фридрих).

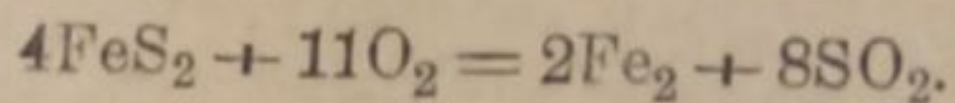
Проф. Мостович,<sup>8</sup> проф. Смирнов,<sup>9</sup> Ф. С. Тонсон и Норман Тиллинг<sup>10</sup> придерживаются мнения, что процесс диссоциации пирита начинается при температуре 250—300° и заканчивается при 700°. По исследованиям М. Циглера,<sup>11</sup> частично выполненным с Ле-Шателье, диссоциация пирита происходит в две стадии: при 175° начинается едва заметное выделение серы, достигающее максимума при 215°, но в общем при этом серы выделяется весьма мало, и вторично выделение серы начинается при 625°, с максимумом при 665°. Последняя температура принята им за температуру диссоциации FeS<sub>2</sub>. Причину слабого выделения серы вблизи 215° он считает неясной, предполагая, что здесь, возможно, происходит выделение S<sub>2</sub>, находящейся в виде механической примеси. Канжи Вани<sup>12</sup> отмечает, что в нейтральной атмосфере пирит теряет меньше 6% элементарной серы при 608°, 12% при 800° и даже при 1000° — 45%.

Процесс диссоциации пирита ускоряется при доступе кислорода, вследствие окисления элементарной парообразной серы до SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>, благодаря чему понижается упругость паров S.

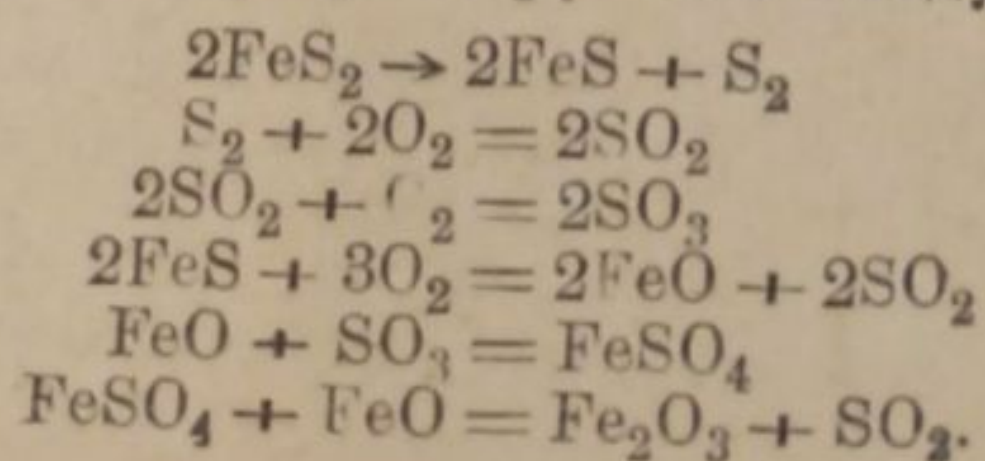
При нагревании пирита при доступе воздуха до 250—290°, по исследованиям Котни, происходит окисление его по уравнению



При температурах, лежащих между 290 и 500°, преобладающее значение, по мнению Гофмана,<sup>1</sup> имеет реакция.

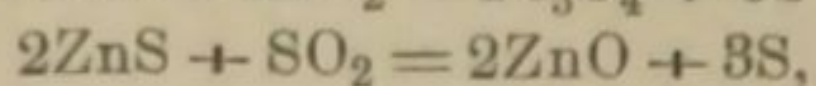
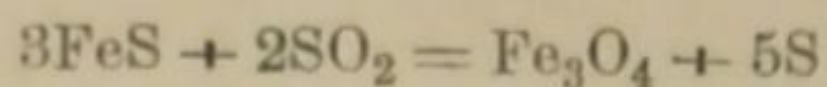


Эта же реакция, как суммарная, указывается проф. П. М. Лукьяновым<sup>13</sup> и К. М. Мелиным<sup>14</sup> и является, по их мнению, результирующей следующих реакций:





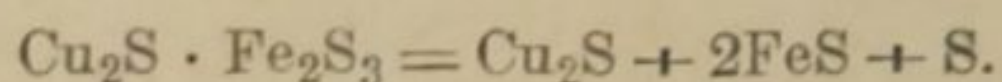
По исследованиям Велера, Мартина и Шмидта<sup>15</sup> можно сказать, что скорость диссоциации пирита является наиболее значительной по сравнению со скоростями ряда других процессов. В дальнейшем полученное сернистое железо и имеющийся в концентрате сульфид железа окисляются, по их мнению, частично за счет кислорода воздуха, а частично за счет FeS по реакциям:



сульфид цинка при этом покрывается корочкой сульфата, образующегося при взаимодействии  $\text{SO}_2$  на окись цинка, и реакция с  $\text{SO}_2$  поэтому протекает весьма медленно даже при  $600^\circ$ . Реакция  $\text{SO}_2$  с FeS протекает полностью и в короткое время. Дальнейшее поведение FeS при окислении воздухом, содержащим кислород в различной концентрации, описано в нашем сообщении I.

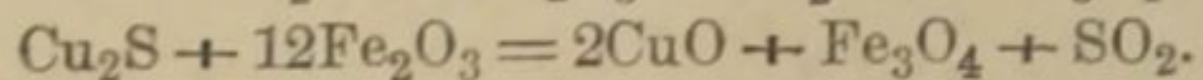
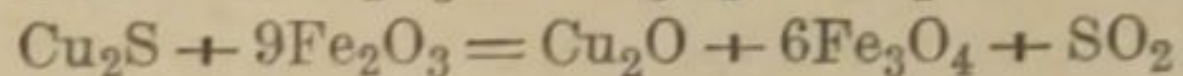
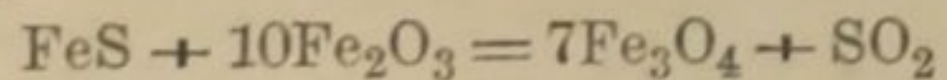
Немаловажным является также вопрос о поведении халькопирита, в особенности для концентрата.

По данным проф. Мостовича, а также других авторов, халькопирит при температуре  $550^\circ$  в нейтральной атмосфере разлагается по реакции:



По данным Канжи Вани<sup>12</sup> халькопирит теряет 5.7% элементарной серы при  $600^\circ$  и 6% при  $1000^\circ$ .

Кроме того, известно, что с достаточно большой скоростью (особенно при температуре выше  $900^\circ$ ) протекают реакции окисления сульфидов меди и железа окисью железа, образующейся при окислении FeS, напр.:



С другой стороны, индифферентные компоненты руды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), препятствуя тесному контакту сульфидов с окислами и сульфатами, должны понижать скорость окисления во всяком случае при низких температурах. При температуре же порядка  $1100^\circ$  должно наблюдаться плавление металлических окислов кремнекислотой, и представляется затруднительным априори сделать вывод о замедлении или ускорении реакции в этом случае. (Вопрос о влиянии  $\text{SiO}_2$  детально изучен нами в другой работе.<sup>16</sup>)

Представлялось, во всяком случае, интересным экспериментально проверить скорость окисления естественных полиметаллических сульфидов, задавшись целью решить, базируясь на рациональном составе исследуемого материала, является ли скорость окисления их, хотя бы приблизительно, средней величиной из скоростей окисления простых сульфидов, либо здесь необходимо учитывать дополнительные реакции взаимодействия различных элементов.

Однако, поскольку нами не исследовалось поведение пирита и халькопирита при окислении, выводы наши должны относиться, главным образом, к высоким температурам, при которых скорости диссоциации этих полисульфидов, очевидно, значительно больше скоростей их окисления. Некоторое различие в полученных нами данных объясняется также различием в физическом состоянии искусственных и естественных сульфидов.

#### А. Окисление медного концентрата при $500^\circ$

Изучение процесса окисления медного концентрата при  $500^\circ$  дало следующие результаты, сведенные в табл. 1 и изображенные на рис. 1.

Из этих данных видно, что при  $500^\circ$  процесс окисления медного концентрата идет со значительной скоростью, зависящей от концентрации кислорода в газовой фазе, до степени десульфуризации в 81—81.5%.

На основании приведенных нами данных, относящихся к окислению простых сульфидов, а также вышеизложенных литературных данных, относящихся к вопросу диссоциации и окисления пирита и халькопирита, можно предположить, что процесс при окислении медного концентрата при этой температуре идет следующим образом. Вначале имеют место процессы диссоциации пирита и халькопирита и частично процессы окисления этих

\* А также, вероятно, и сульфид меди.



сульфидов. Атомарная сера, выделяющаяся при диссоциации, быстро окисляется с образованием SO<sub>2</sub>. При этом частицы сульфидов, как указывает Гофман, делаются поадреватными и весьма легко доступными воздействию кислорода поступающих в печь газов.

Дальнейшее окисление простых сульфидов проходит по реакциям, рассмотренным в наших предыдущих сообщениях, и приводит к быстрому окислению сульфида железа до окиси либо магнитной окиси, сульфида меди до закиси или окиси меди и сульфата. Сульфид цинка практически при температуре 500° не окисляется.

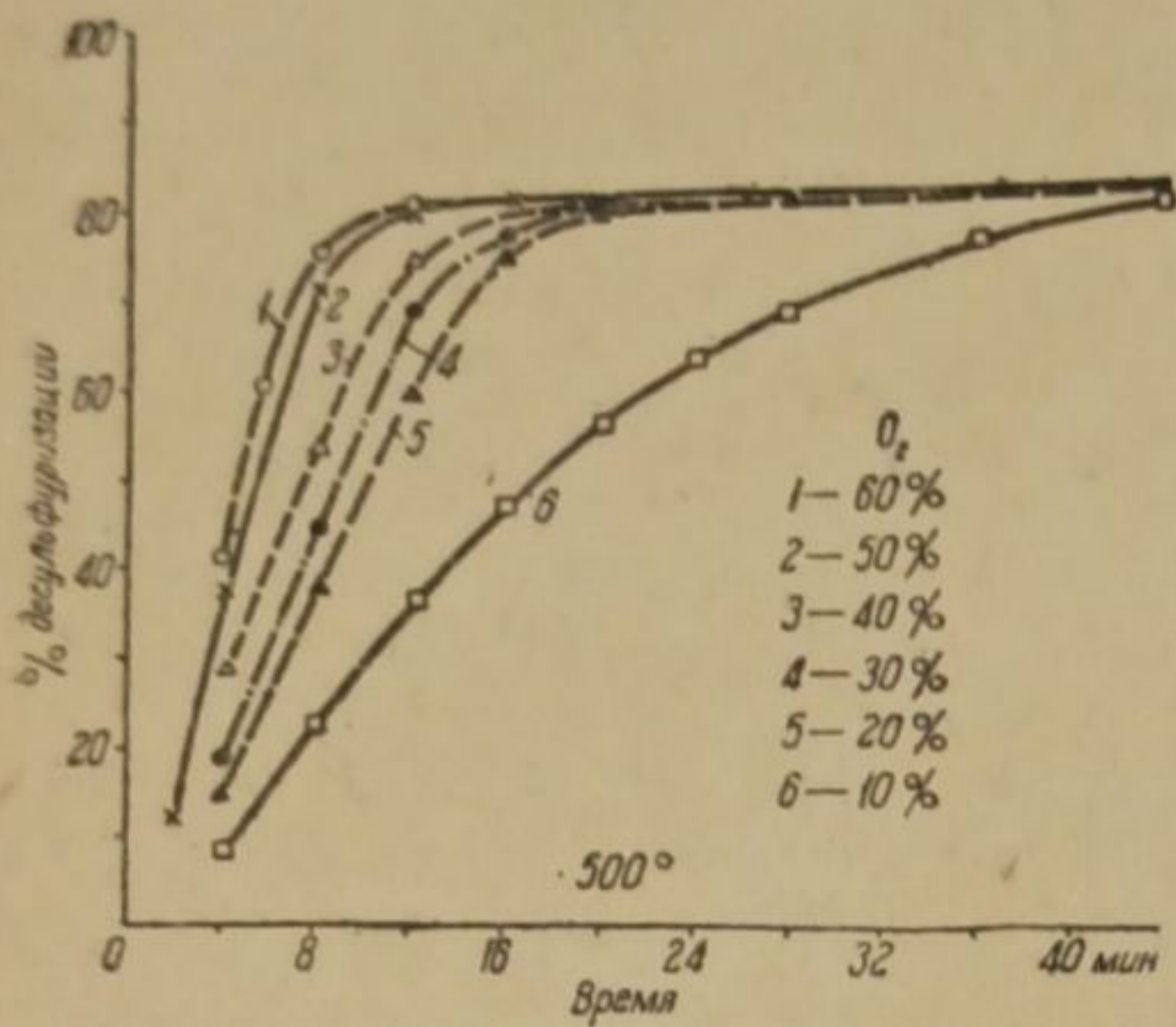


Рис. 1. Окисление медного концентрата при 500°.

ТАБЛИЦА 1  
Окисление медного концентрата при 500°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	100%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	—	—	—	—	12.5	—
4	8.5	14.4	18.7	28.1	37.7	—
8	22.5	38.7	43.9	53.3	71.5	41
12	36.0	59.0	63.7	73.7	79.8	75.0
16	46.5	74.0	—	—	—	80
20	55.0	78.0	78.9	78.9	80.5	—
28	67.5	79.7	79.6	79.5	—	—
36	76.0	80.0	—	80.3	—	—
44	79.6	—	79.9	—	—	—
52	80.5	80.2	—	80.7	81.0	—
68	81.0	—	—	—	—	81.5

Расчет степени десульфуризации, проведенный исходя из этих предположений, с достаточной очевидностью доказывает, что в основном наши предположения отвечают действительности.

Степень десульфуризации равна  $\frac{36.52 \cdot 100}{42.63} = 85.7\%$ . Вес огарка при этом колеблется по расчету между 75.1 и 77.5%. Фактически вес огарка колеблется в пределах 74—84%.

ТАБЛИЦА 2  
Расчет количества десульфуризирующейся серы в медном концентрате (на 100 г)

Реакция	Количество серы в исходном материале (в г)	Десульфуризирует серы (в г)
1. $2\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{S}$ . . . . .	8.47	2.12
2. $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$ . . . . .	29.18	14.59
3. $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ . . . . .	18.75	18.75
или $3\text{FeS} + 2\text{SO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SS}$ . . . . .		
4. $8\text{Cu}_2\text{S} + 12\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cu}_2\text{OCuSO}_4 + \text{SO}_2$ . . . . .	2.12	1.06
или $2\text{Cu}_2\text{S} + 4.5\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{CuOCuSO}_4 + \text{SO}_2$ . . . . .		
5. ZnS без изменения . . . . .	4.98	0
6. Прочие . . . . .	—	—
Всего . . . . .		36.52



Оба эти факта могут быть объяснены тем, что все же небольшое количество  $ZnS$  концентрата окисляется при  $500^\circ$ , причем процесс идет главным образом с образованием сульфата.

**Б. Окисление медного концентрата при  $700^\circ$**

При температуре  $700^\circ$ , как уже указывалось неоднократно, многие образующиеся в процессе обжига сульфаты уже диссоциируют. При этой температуре с достаточной скоростью проходит реакция между окислами железа и сульфидами, поэтому мы вправе ожи-

ТАБЛИЦА 3

Окисление медного концентрата при  $700^\circ$

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
15	11.0	—	—	27.7	—	—
4	20.0	32.0	40.0	46.0	57.3	66.2
8	34.1	60.0	73.1	79.6	85.8	91.4
12	46.8	80.5	89.0	95.4	95.8	96.4
16	—	92.1	94.5	—	—	—
20	67.5	96.4	96.8	97.6	—	97.3
28	81.5	—	—	98.5	98.4	98.3
32	—	98.2	—	—	—	—
36	91.5	—	—	—	—	—
44	97.0	—	—	—	—	—
52	97.7	—	—	—	—	—
60	—	—	99.0	99.0	99.8	99.2
80	98.8	99.2	—	—	—	—

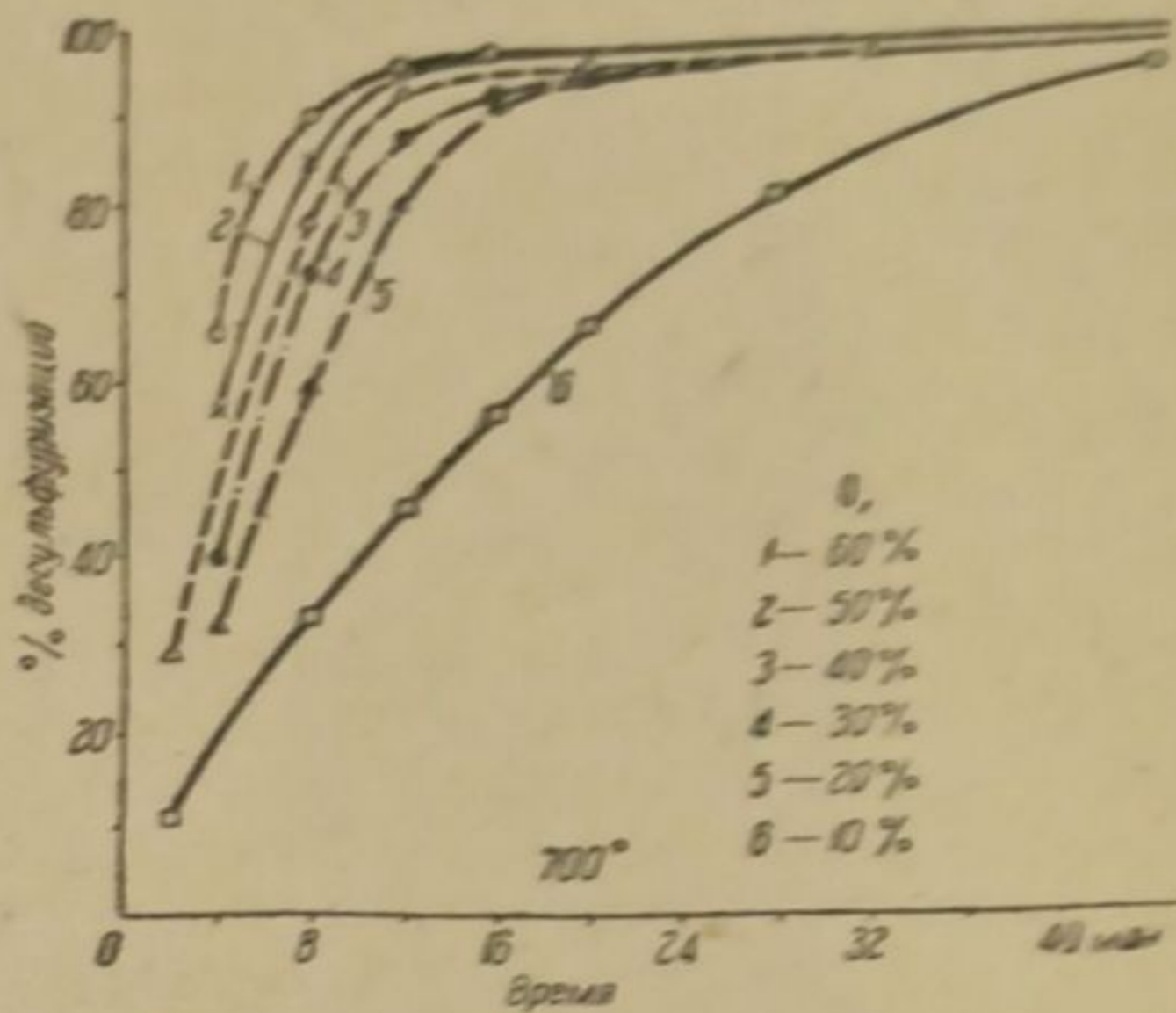


Рис. 2. Окисление медного концентрата при  $700^\circ$

дать, что окисление медного концентрата при  $700^\circ$  будет идти достаточно энергично и будет достигнута достаточно высокая степень десульфуризации. Опыт эти предположения подтверждает.

Быстрому прохождению процесса окисления, вероятно, способствовал некоторый местный перегрев шихты, вызванный выделением тепла при окислении.

**В. Окисление медного концентрата при  $900^\circ$**

При температуре  $900^\circ$  процесс окисления значительно ускоряется в согласии со всеми нашими предыдущими опытами (табл. 4, рис. 3).

ТАБЛИЦА 4

Окисление медного концентрата при  $900^\circ$

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	—	—	25.0	33.4	46.1	—
4	22.75	35.0	46.5	51.3	73.0	76.6
8	37.5	64.0	79.4	87.5	93.5	95.6
12	61.0	84.0	93.0	95.9	97.0	97.4
16	64.0	—	—	—	—	—
20	74.5	96.5	98.0	98.5	99	99.1
28	90.8	97.1	99.4	99.2	99.3	99.5
36	97.2	98.3	—	99.5	—	—
44	99.4	99.5	99.7	99.9	—	—

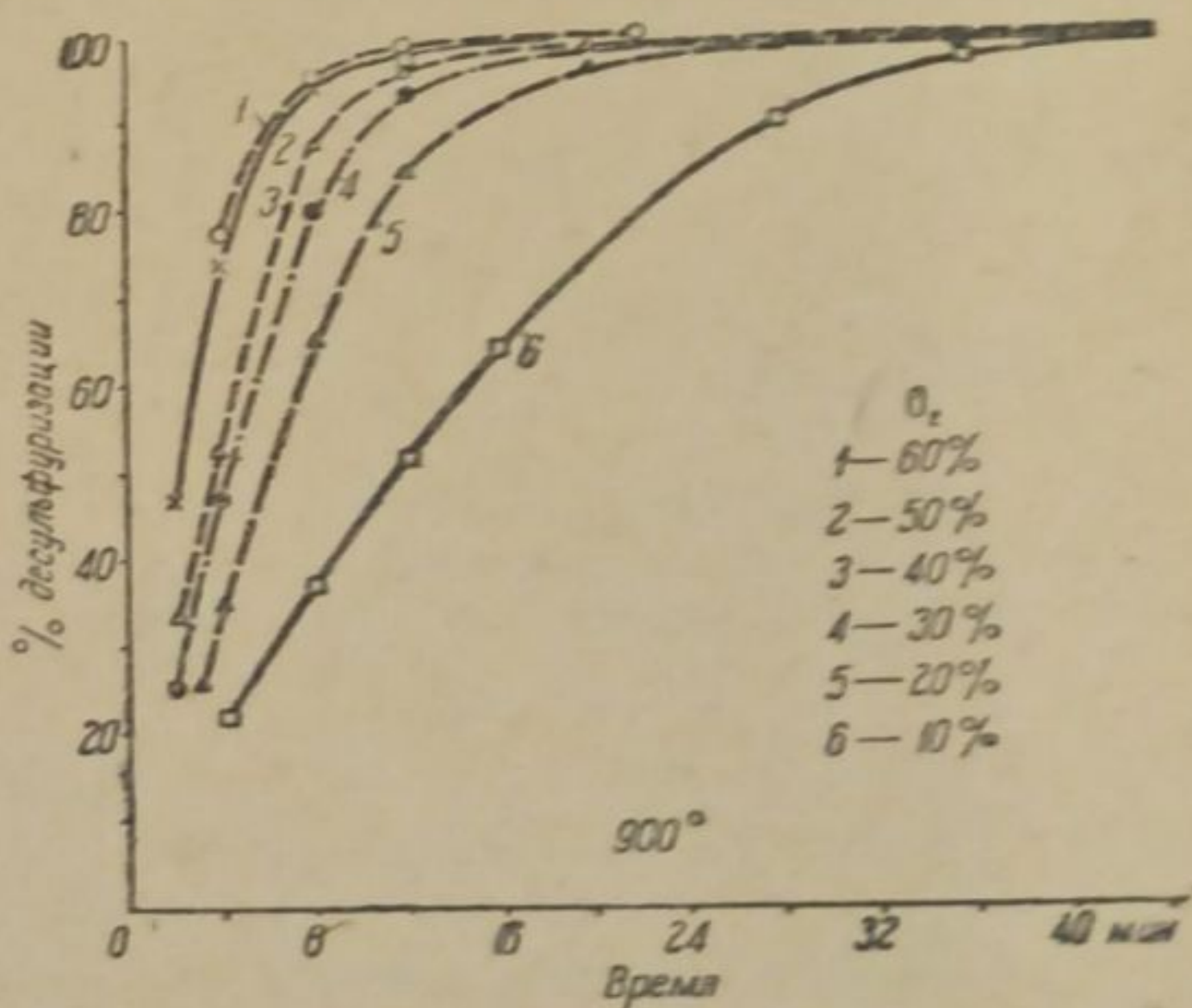


Рис. 3. Окисление медного концентрата при  $900^\circ$ .



Г. Окисление медного концентрата при 1100°

Процесс характеризуется данными табл. 5 и рис. 4. При 1100° все сульфиды диссоциируют, процессы окисления идут быстро, и возможно сравнительно быстрое удаление полностью серы.

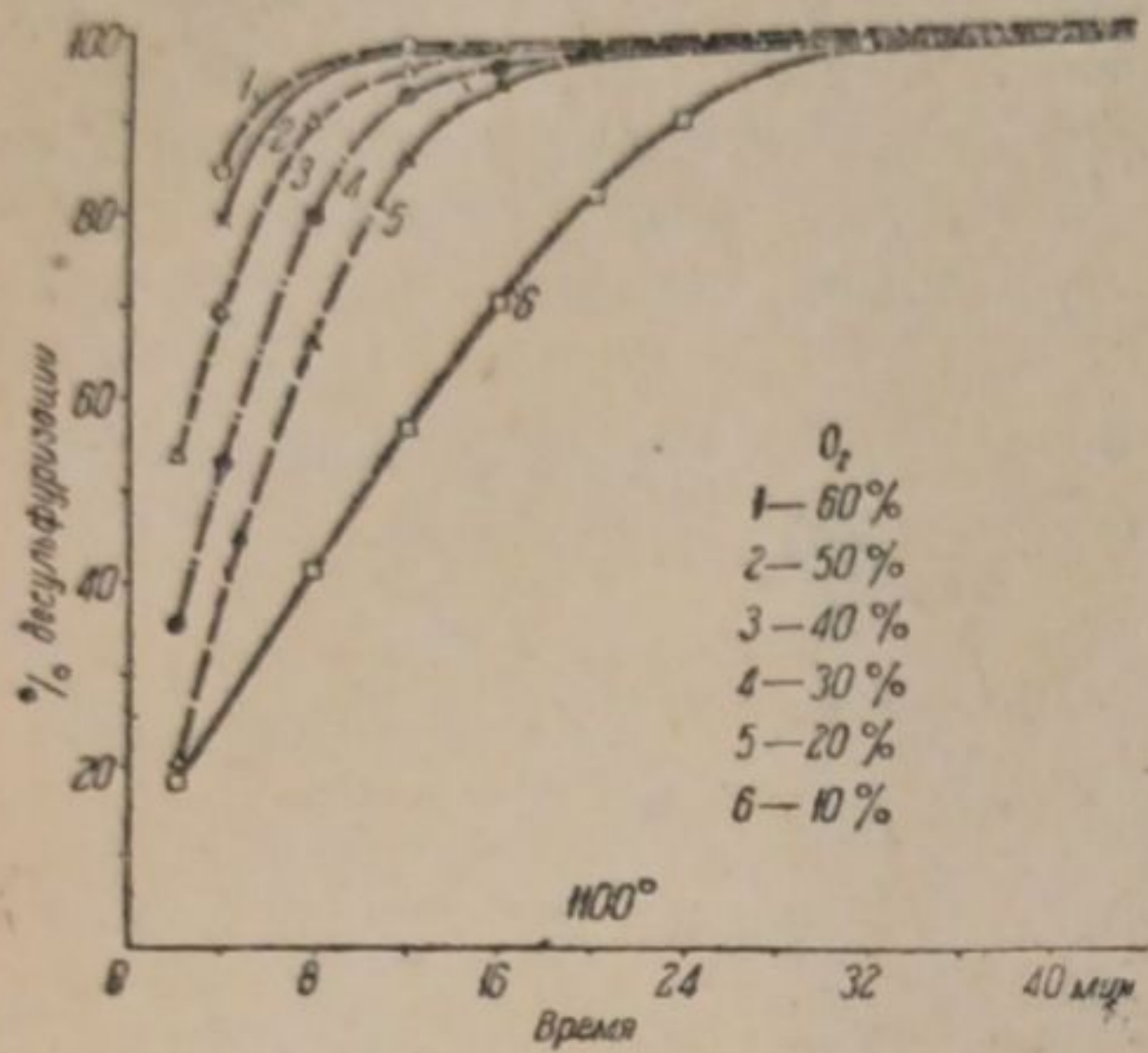


Рис. 4. Окисление медного концентрата при 1100°.

ТАБЛИЦА 5

Окисление медного концентрата при 1100°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	100%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	18.5	19.8	35.0	51.0	—	—
4	26.0	40.4	56.0	69.0	79.5	—
8	41.0	66.3	86.5	90.5	95.0	84.5
12	56.5	86.0	93.2	96.0	97.0	96.0
20	82.5	97.0	97.5	—	—	97.0
28	97.0	97.8	98.4	—	—	98.1
36	99.0	99.2	99.4	—	99.4	—
44	100.0	99.9	99.7	99.6	—	99.5

Д. Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой процесса

Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой процесса при постоянном содержании кислорода в газовой фазе представляют рис. 5—7.

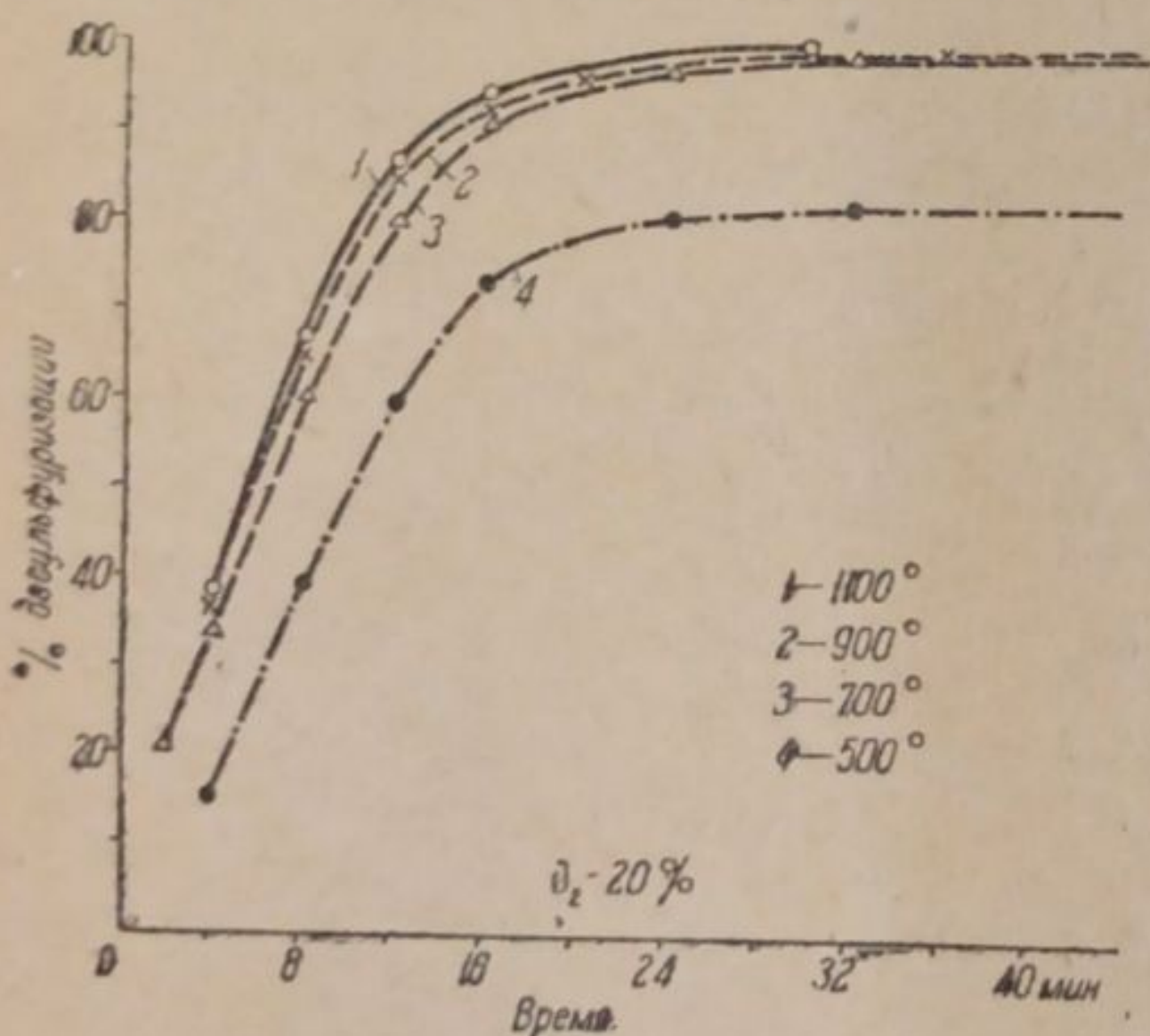


Рис. 5. Зависимость между степенью десульфуризации медного концентрата, временем и температурой процесса.

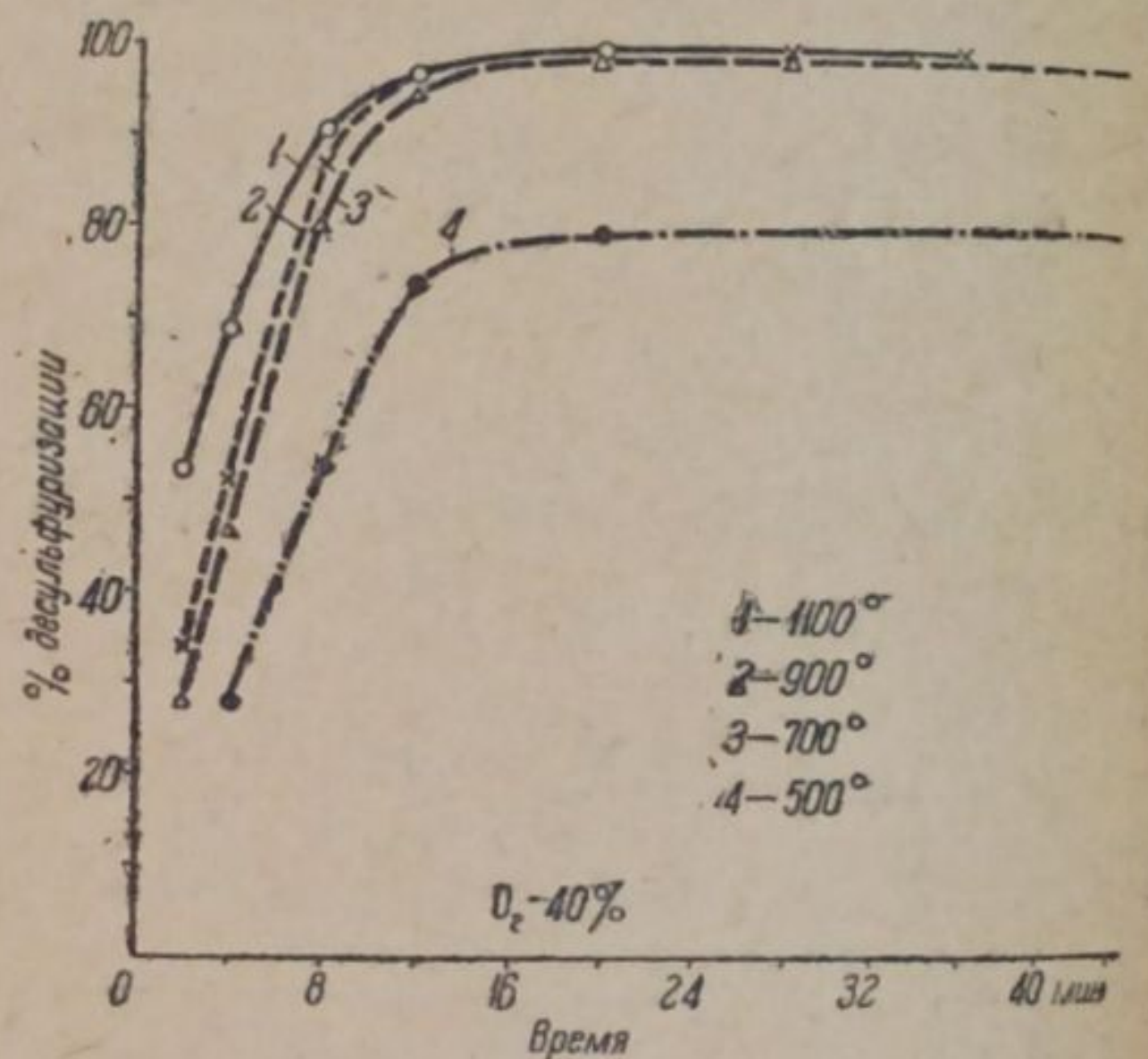


Рис. 6. Зависимость между степенью десульфуризации медного концентрата, временем и температурой процесса.

Эти данные так же, как и в предыдущих случаях, подтверждают большое влияние температуры на скорость процесса, в особенности до 900°.

Для более удобного сопоставления результатов опытов по окислению красноуральского медного концентрата можно воспользоваться данными табл. 6

В ней степени десульфуризации выражены в процентах к степени десульфуризации при окислении воздухом.



Интересно, что скорость процесса практически не зависит от температуры; для данного случая это может быть объяснено тем, что скорость окисления главной составной части изучавшегося медного концентрата — пирита (54.58%) — достигает своего максимума уже при температуре ниже 500°.

ТАБЛИЦА 6

Влияние концентрации кислорода на степень десульфуризации при окислении медного концентрата через 8 мин.

Температура	Сравнительная степень десульфуризации при концентрации O <sub>2</sub>					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
500°	58.0	100	113	137.5	185	194
700	57.0	100	122	132.5	142.5	152
800	58.7	100	124	136.5	146.0	150
1100	62.0	100	130	136.5	143.5	145

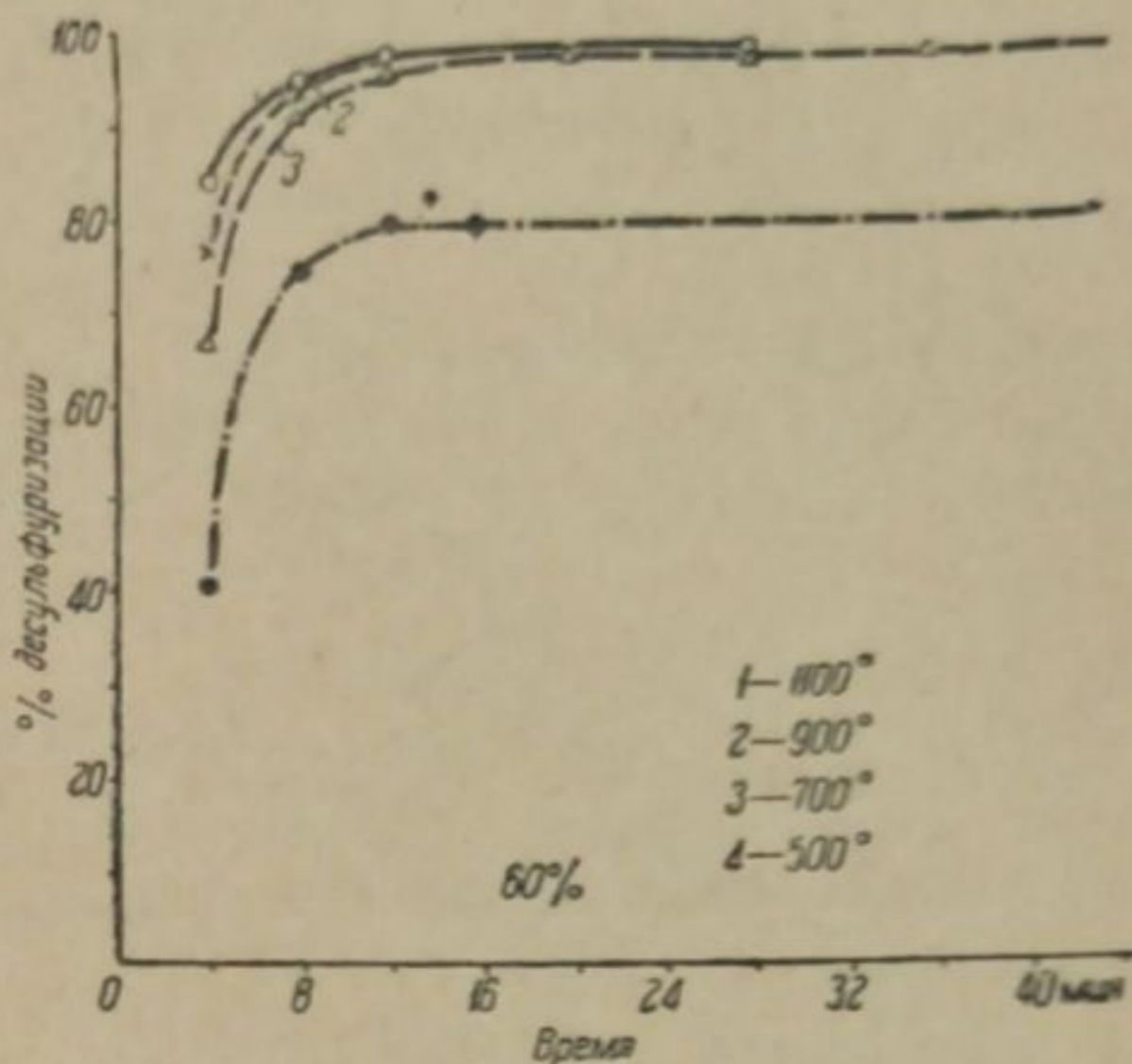


Рис. 7. Зависимость между степенью десульфуризации медного концентрата, временем и температурой процесса.

Выводы

Изучение окисления медного концентрата воздухом, обогащенным кислородом, показало:

1. Процесс окисления медного концентрата, представляющего сложный комплекс сульфидов, идет при 500° по схемам, относящимся к окислению отдельных сульфидов; это косвенно подтверждается совпадением расчетных и опытных данных.

2. При 500° десульфуризация протекает со значительной скоростью и достигает 81—81.5% через 52—78 мин.

3. Относительное ускорение (замедление) процесса окисления при различных концентрациях кислорода в газовой фазе выражается, примерно, в одинаковых величинах, независимо от температуры. В среднем оно составляет, по сравнению с воздухом, для 10% O<sub>2</sub> — 59%; для 30% O<sub>2</sub> — 123%; для 40% O<sub>2</sub> — 136%; для 50% O<sub>2</sub> — 144%; для 66% O<sub>2</sub> — 149%. Исключениями являются величины для 50 и 60% O<sub>2</sub> и 500°.

Сообщение V

ОКИСЛЕНИЕ ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Для опытов был взят цинковый концентрат, полученный нами с Кировградской обогатительной фабрики.

Анализ его дал следующие результаты:

Cu . . . . .	1.87%
Zn . . . . .	43.54
Fe . . . . .	11.87
S . . . . .	36.2
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2.44
Прочие . . . . .	4.08
Всего . . . . .	100.0%







тура образования феррита цинка, по их мнению, лежит в интервале 600—700°. Большинство исследователей отмечает, что большее значение для процесса ферритообразования имеет достаточно тесный контакт образующихся в процессе обжига окислов железа и окиси цинка. Поэтому при малых количествах пирита в концентрате обычно вся окись железа связывается в феррит, при больших, при правильном регулировании процесса, возможно, до некоторой степени, ферритообразование предотвратить.

Во всех случаях обжига цинковых концентратов желательно получение газов с высоким содержанием (6—8%) SO<sub>2</sub>, что дает возможность их утилизации химической промышленностью, а также желательную интенсификацию процесса обжига и уменьшение расхода топлива.

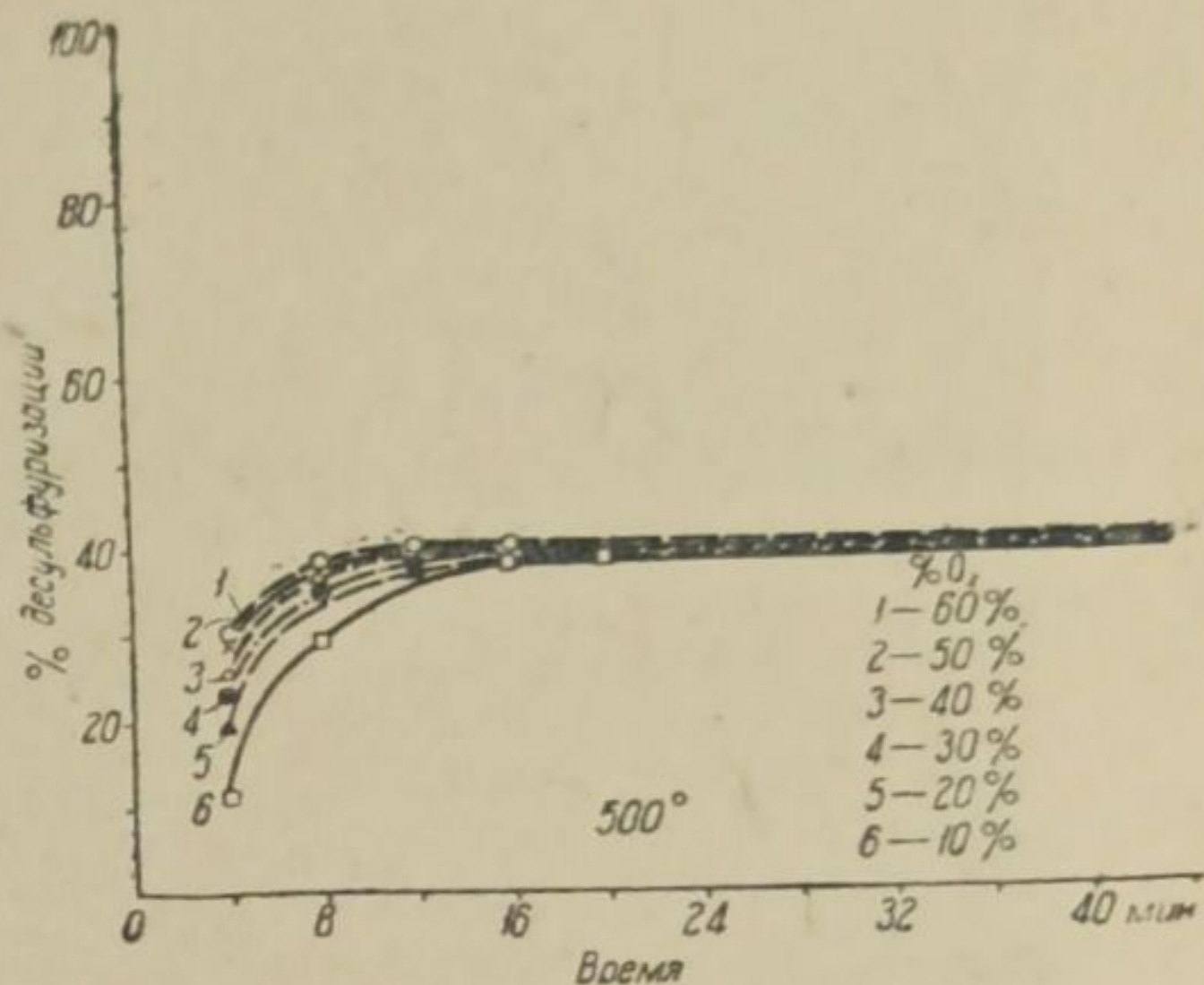
Все указанные условия могут быть в различной степени осуществлены при применении воздуха, обогащенного кислородом.

### А. Окисление цинкового концентрата при 500°

Изучение процесса окисления цинкового концентрата Кировградской обогатительной фабрики при 500° показало, что процесс десульфуризации зависит от концентрации кислорода в газовой фазе в первый период окисления и заканчивается в 6—20 мин., в зависимости от степени обогащения кислородом воздуха, достигая 39.2—40.5%.

ТАБЛИЦА 8  
Окисление цинкового концентрата при 500°

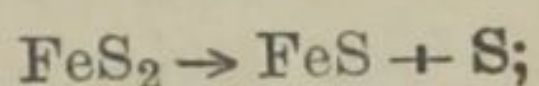
Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	—	—	—	—	23.7	—
4	11.2	18.2	23	25.3	28.0	30.0
8	29.9	34.6	36.2	37.0	37.5	38.4
12	36.5	37.7	37.0	39.5	39.1	39.6
16	—	—	—	39.7	—	—
20	38.9	38.2	38.1	—	—	—
28	39.3	—	—	—	—	—
56	—	—	39.0	—	40.4	40.5
72	—	—	40.9	40.5	—	—
84	39.9	39.2	—	—	—	—



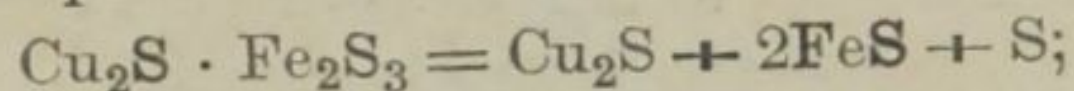
В дальнейшем, вне зависимости от продолжительности операции, степень десульфуризации не изменяется. Результаты этого исследования приведены в табл. 8 и на рис. 8.

По вопросу о происходящих процессах при обжиге цинкового концентрата, содержащего ряд минералов, можно говорить только предположительно. На основании данных, изложенных при разборе вопроса окисления медного концентрата и поведения отдельных компонентов, входящих в него, можно предполагать, что при окислении цинкового концентрата при 500° протекают следующие процессы:

1. Диссоциация пирита

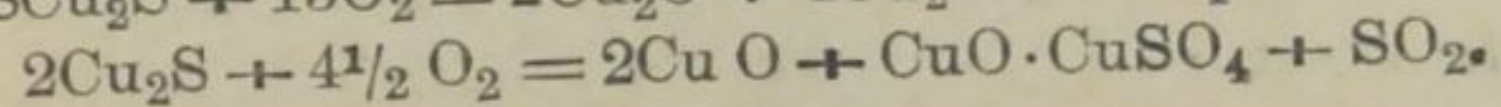
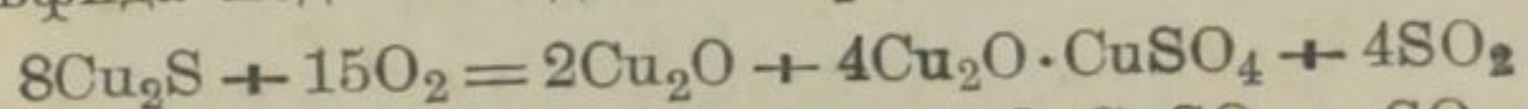


2. Диссоциация халькопирита



3. Дальнейшее окисление FeS за счет кислорода воздуха и SO<sub>2</sub>;

4. Окисление сульфида меди по одной из реакций





Если предположить, что сульфид цинка, согласно нашим опытам с ним, остается при 500° практически неизменным, и предположить, что реакции 1, 2, 3 и 4 протекают полностью, то степень десульфуризации для цинкового концентрата получается равной

$$\frac{13.97 \times 100}{96 \times 20} = 38.6\% \text{ (табл. 9),}$$

что вполне согласуется с опытными данными, так как очевидно, что, несмотря на весьма слабое окисление сфалерита, все же эта величина сказывается на десульфуризации вследствие весьма значительного количества ZnS в концентрате.

ТАБЛИЦА 9

Расчет количества десульфуризирующей серы при окислении цинкового концентрата (на 100 г)

Реакция	Количество серы в исходном материале	Десульфуризирует серы (в г)	Примечание
$2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{S}$ . . . . .	1.88	0.47	Предполагаем что S, связанная с прочими элементами, выгорает на 50%
$\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$ . . . . .	11.72	5.86	
$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ . . . . .	} 6.8	6.8	
или: $3\text{FeS} + 2\text{SO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{S}$ . . . . .			
$8\text{Cu}_2\text{S} + 15\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4 + 4\text{SO}_2$ . . . . .	} 0.47	0.23	
или: $2\text{Cu}_2\text{S} + 4\frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2$ . . . . .			
ZnS без изменения . . . . .	21.38	0	
Прочие . . . . .	1.22	0.61	
Всего . . . . .		13.97	

Если, исходя из этих предположений, подсчитать вес огарка, то (табл. 10) получается, что вес огарка должен составлять от 91.2 до 91.98% веса окисляемого концентрата.

ТАБЛИЦА 10

Рациональный состав и вес огарка (на 100 г)

Составные части огарка	Вес	
	минимум	максимум
ZnS . . . . .	64.92	64.92
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ . . . . .	16.4	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	—	17.0
$\text{Cu}_2\text{O}$ . . . . .	0.527	—
$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4$ . . . . .	2.223	—
CuO . . . . .	—	1.17
$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ . . . . .	—	1.76
Прочие . . . . .	7.13	7.13
Всего . . . . .	91.21	91.98

По опытным данным вес огарка, по сравнению с взятой первоначально навеской, составляет 91.3—95.7%.

Полученные результаты вполне согласуются с расчетными данными. Некоторое превышение расчетного минимума в опытных данных объясняется, по нашему мнению, тем, что, как мы уже указывали выше, происходит весьма незначительное окисление сфалерита с образованием сульфата цинка. По расчету количество сфалерита, переходящее в сульфат, составляет 8.7% от имеющегося в концентрате.

Б. Окисление цинкового концентрата при 700°

При температуре 700° сульфаты цинка, а также и основные сульфаты меди частично диссоциируют.

Диссоциация их, вероятно, вызывает частичное разрыхление корочки, образующейся

на поверхности зерен сульфида цинка, и начинается быстрое окисление сульфида цинка. Образование в продуктах обжига  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в достаточной мере



энергичного катализатора для реакции  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$  очевидно, все же до некоторой степени способствует реакции сульфатизации окиси цинка. Кроме того, некоторое количество серы может быть связано достаточно прочно при этой температуре с кальцием в  $CaSO_4$ .

Поэтому вполне понятно, что при окислении цинкового концентрата при температуре  $700^\circ$  удалось достигнуть степени десульфуризации только в  $96\%$  (табл. 11 и рис. 9.)

Если принять, на основании наших исследований по сульфиду цинка, что при температуре  $700^\circ$  сфалерит теряет  $99\%$  своей серы и что дальнейшей потери серы, связанной с прочими элементами, при этой температуре не происходит, то расчетная степень десульфуризации составит  $97.66\%$ . Однако опыт-

ТАБЛИЦА 11

Окисление цинкового концентрата при  $700^\circ$

Время в часах опыта (в экв.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
12	—	18.3	24.2	—	—	41.3
4	22.2	25.0	32.9	41.9	48.7	63.8
2	32.8	47.0	53.2	63.5	75.4	81.1
12	43.7	64.0	69.5	75.5	85.5	87.5
16	—	78.0	—	—	89.7	90.0
20	60.4	86.0	85.0	90.0	—	92.3
28	73.4	91.8	90.0	92.0	—	—
32	—	—	—	—	91.7	—
36	81.1	92.5	92.1	93.2	—	—
44	86.5	93.1	—	93.8	—	—
52	89.1	93.7	94.2	94.3	—	—
56	—	—	—	—	93.5	—
60	91.5	94.5	—	—	—	—
72	—	95.3	—	95.6	94.6	95.1
84	—	96.0	—	—	95.5	—

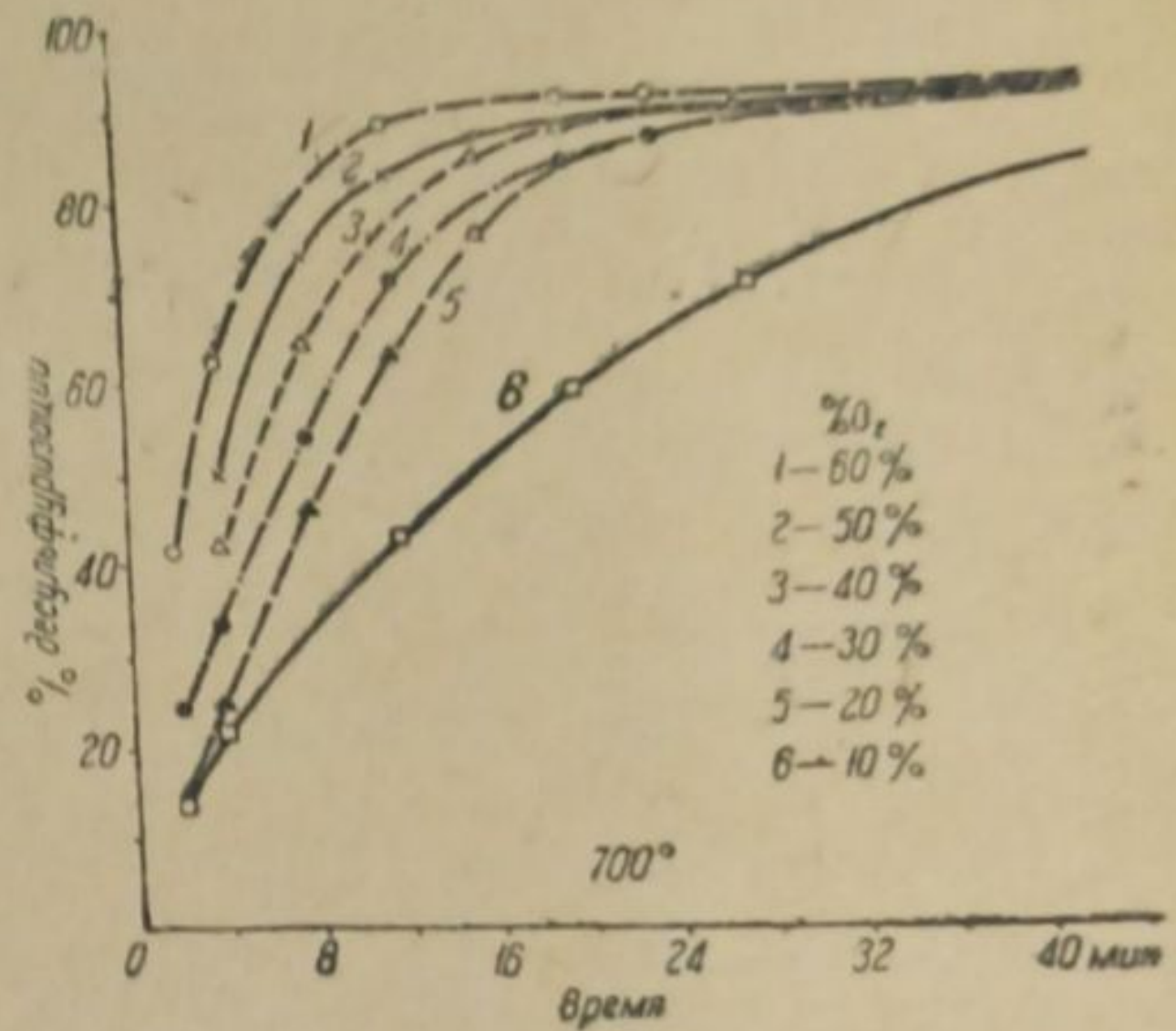


Рис. 9. Окисление цинкового концентрата при  $700^\circ$ .

ные данные дают максимум степени десульфуризации в  $96\%$ . Это объясняется тем, что количество полученного в огарке сульфата цинка, в случае обжига концентрата, будет, конечно, значительно большим, так как в этом случае в шихте присутствует  $Fe_2O_3$ , достаточно энергичный катализатор для перехода  $SO_2$  в  $SO_3$ , что способствует образованию сульфата.

При условии, что разность в степенях десульфуризации расчетной и фактической зависит от образования основных сульфатов цинка  $3ZnO \cdot 2SO_3$ , получается, что вес огарка должен составлять  $84.5-86\%$  от веса навески; практически достигается уменьшение веса до  $83.7-87.6\%$ , что дает вполне удовлетворительное совпадение.

### В. Окисление цинкового концентрата при $900^\circ$

При температуре  $900^\circ$  все сульфаты, образующиеся при окислении концентрата, за исключением сульфатов кальция и магния, диссоциируют. Поэтому при проведении опытов при этой температуре достигнута степень десульфуризации в  $99.8\%$ .

Данные, относящиеся к этим исследованиям, приведены в табл. 12 и на рис. 10.



ТАБЛИЦА 12

Окисление цинкового концентрата при 900°

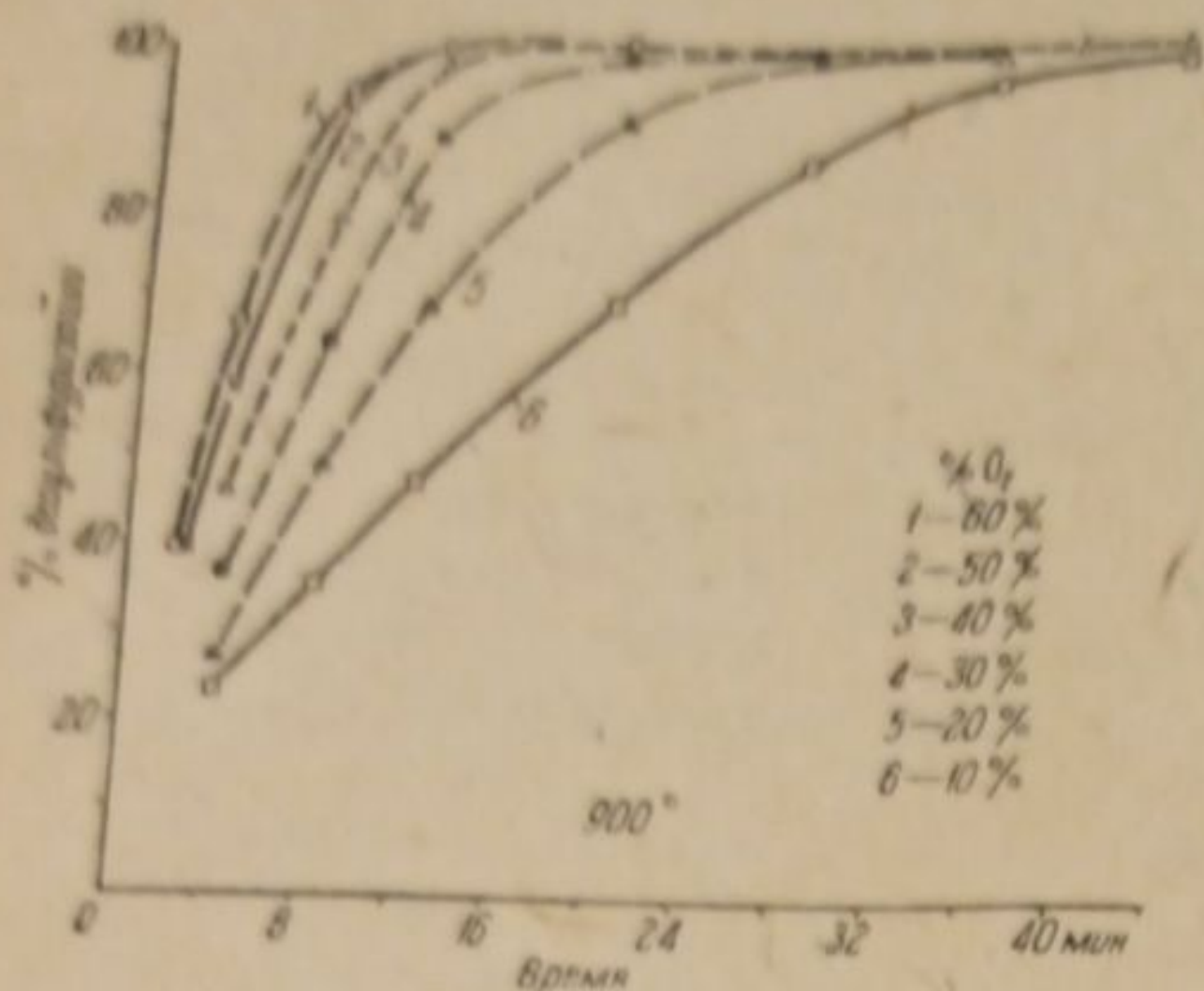


Рис. 10. Окисление цинкового концентрата при 900°.

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	100%	воздух	300%	400%	500%	600%
2	—	—	—	—	—	—
4	23.7	27.0	37.7	46.8	—	—
8	36.4	48.8	62.5	78.0	58.0	—
12	48.7	68.0	88.7	97.0	93.5	66.0
20	69.0	90.6	98.0	98.9	98.8	94.0
28	86.4	98.0	99.1	99.2	99.4	96.2
36	96.4	99.1	99.4	99.6	—	98.2
44	98.8	—	99.6	—	—	—
52	99.5	99.8	99.8	99.8	99.8	99.4

Г. Окисление цинкового концентрата при 1100°

При температуре 1100° скорость процесса окисления всех сульфидов должна быть весьма значительна, а также может быть достигнуто полное удаление серы из шихты. Однако, как показали наши опыты с чистыми сульфидами, полное удаление серы возможно только при достаточно длительном ведении процесса.

Результаты исследования приведены в табл. 13 и на рис. 11.

ТАБЛИЦА 13

Окисление цинкового концентрата при 1100°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при концентрации кислорода в газовой фазе					
	100%	воздух	300%	400%	500%	600%
2	—	—	—	—	—	38.5
4	26.0	28.5	38.0	53.0	60.4	67.0
8	47.1	49.2	71.3	79.8	93.2	94.0
12	64.3	72.5	90.6	97.1	97.0	98.3
20	82.5	95.0	97.5	99.0	98.6	98.7
28	90.1	99.0	99.0	99.6	99.5	—
36	97.0	99.6	99.54	99.75	99.9	100
44	99.5	99.75	—	—	—	—

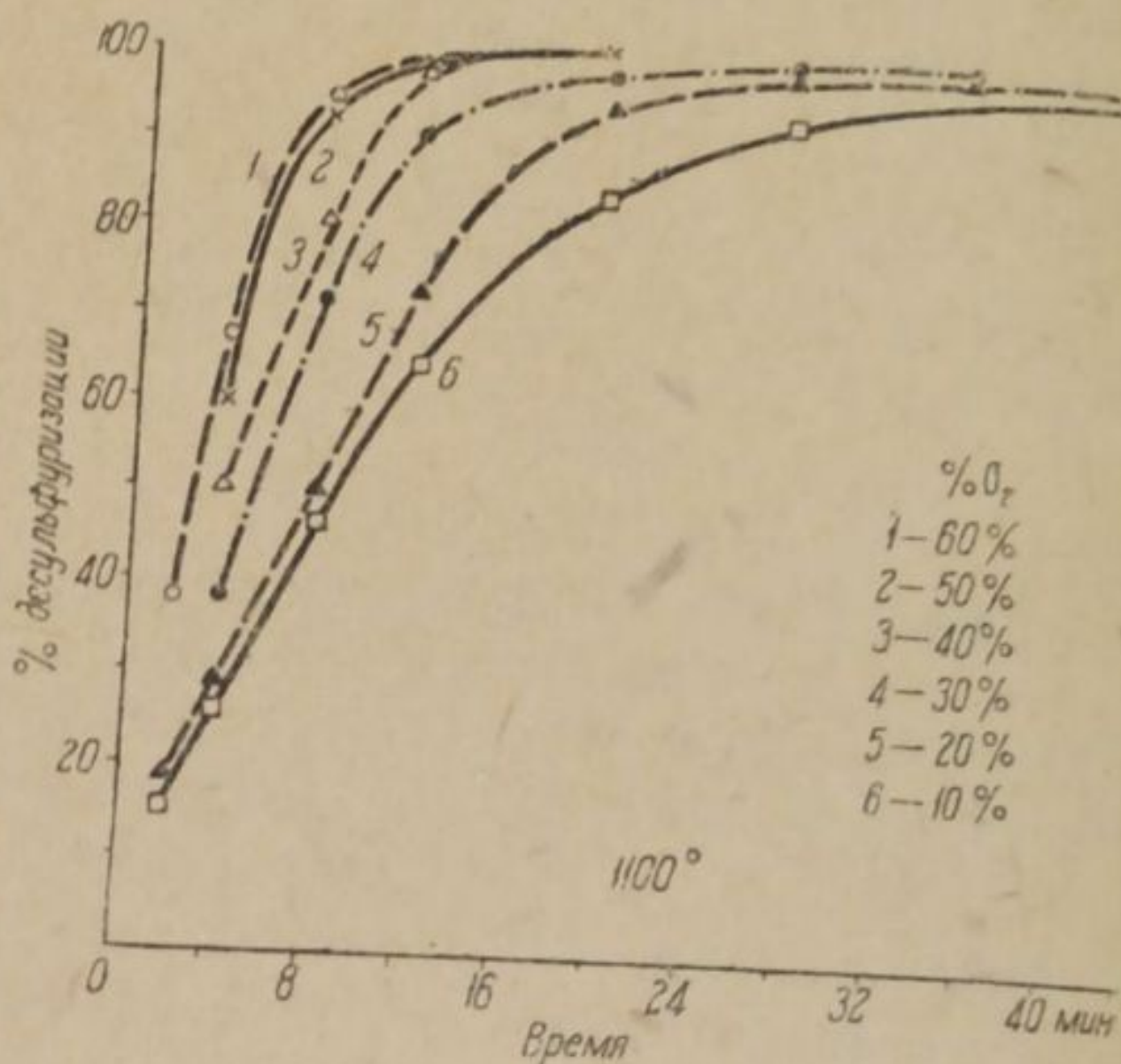
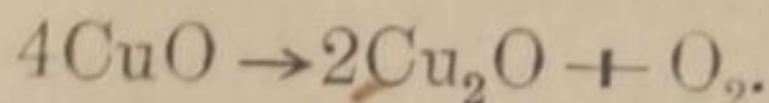


Рис. 11. Окисление цинкового концентрата при 1100°.

При этой температуре должна иметь место также диссоциация некоторых окислов, напр.:



Д. Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой процесса

Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой процесса при постоянном содержании кислорода в газовой фазе представлена на рис. 12, 13 и 14.



Как видно из этих данных, для быстрейшего достижения определенной степени десульфуризации большое значение имеет повышение температуры ведения процесса с 500° до 700 и 900°, и весьма незначительно сказывается на скорости процесса повышение температуры от 900 до 1100°.

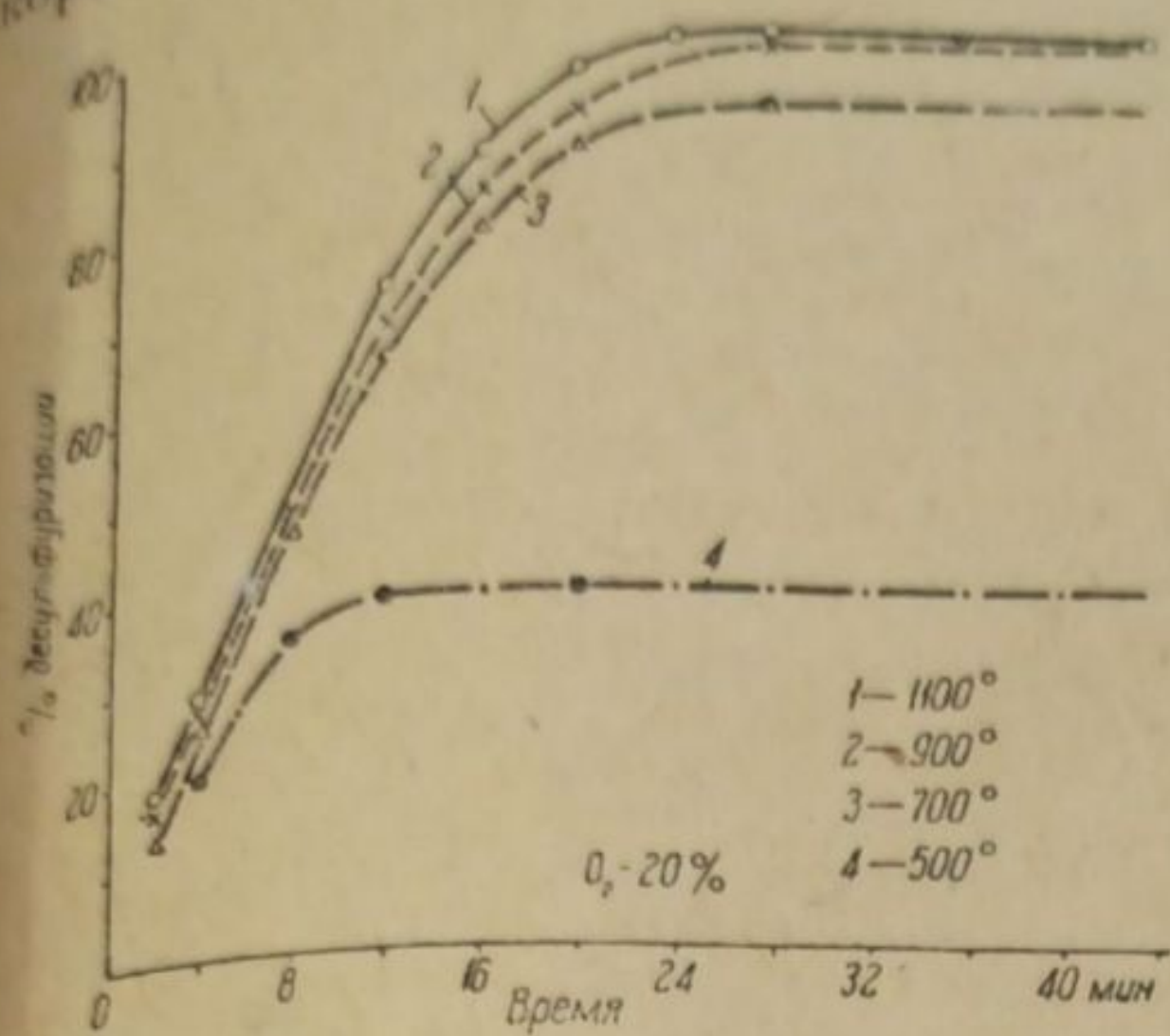


Рис. 12. Зависимость между степенью десульфуризации цинкового концентрата, временем и температурой процесса.

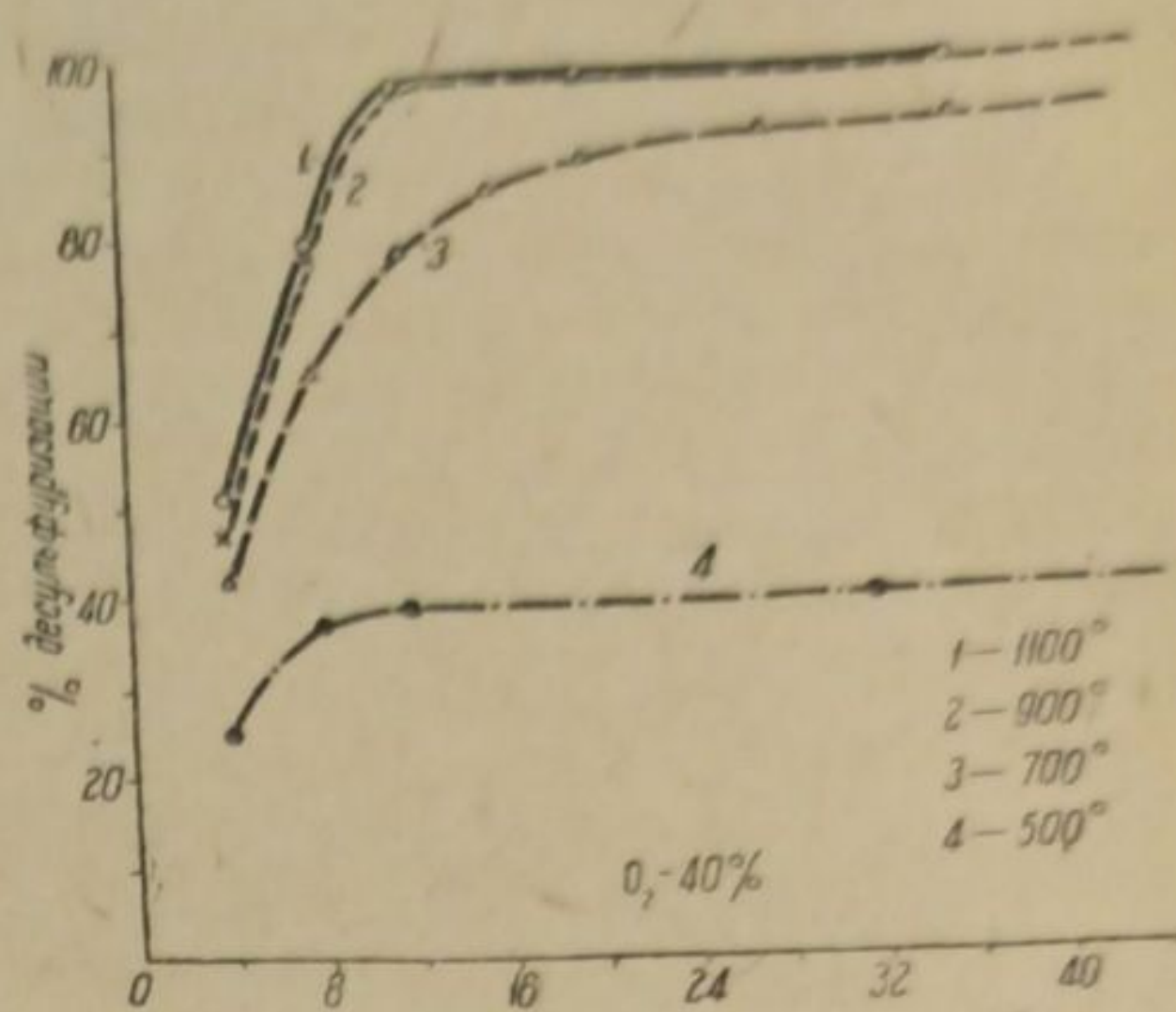


Рис. 13. Зависимость между степенью десульфуризации цинкового концентрата, временем и температурой процесса.

Сравнение полученных результатов приводится в табл. 14, где степени десульфуризации выражены в процентах к степени десульфуризации при окислении воздухом.

Как видно из этих данных, наибольшее значение в смысле изменения скорости десульфуризации имеет применение воздуха, обогащенного кислородом, при 700 и 900°

ТАБЛИЦА 14

Влияние концентрации кислорода на степень десульфуризации при окислении цинкового концентрата через 8 мин.

Температура	Сравнительная степень десульфуризации при концентрации кислорода					
	100%	воздух	30%	40%	50%	60%
500	86.6	100	101.6	106.9	102.4	111.0
700	69.8	100	113.2	135.1	160.2	172.6
900	74.6	100	128.1	159.8	191.3	192.5
1100	95.8	100	145.0	162.0	189.5	190.9

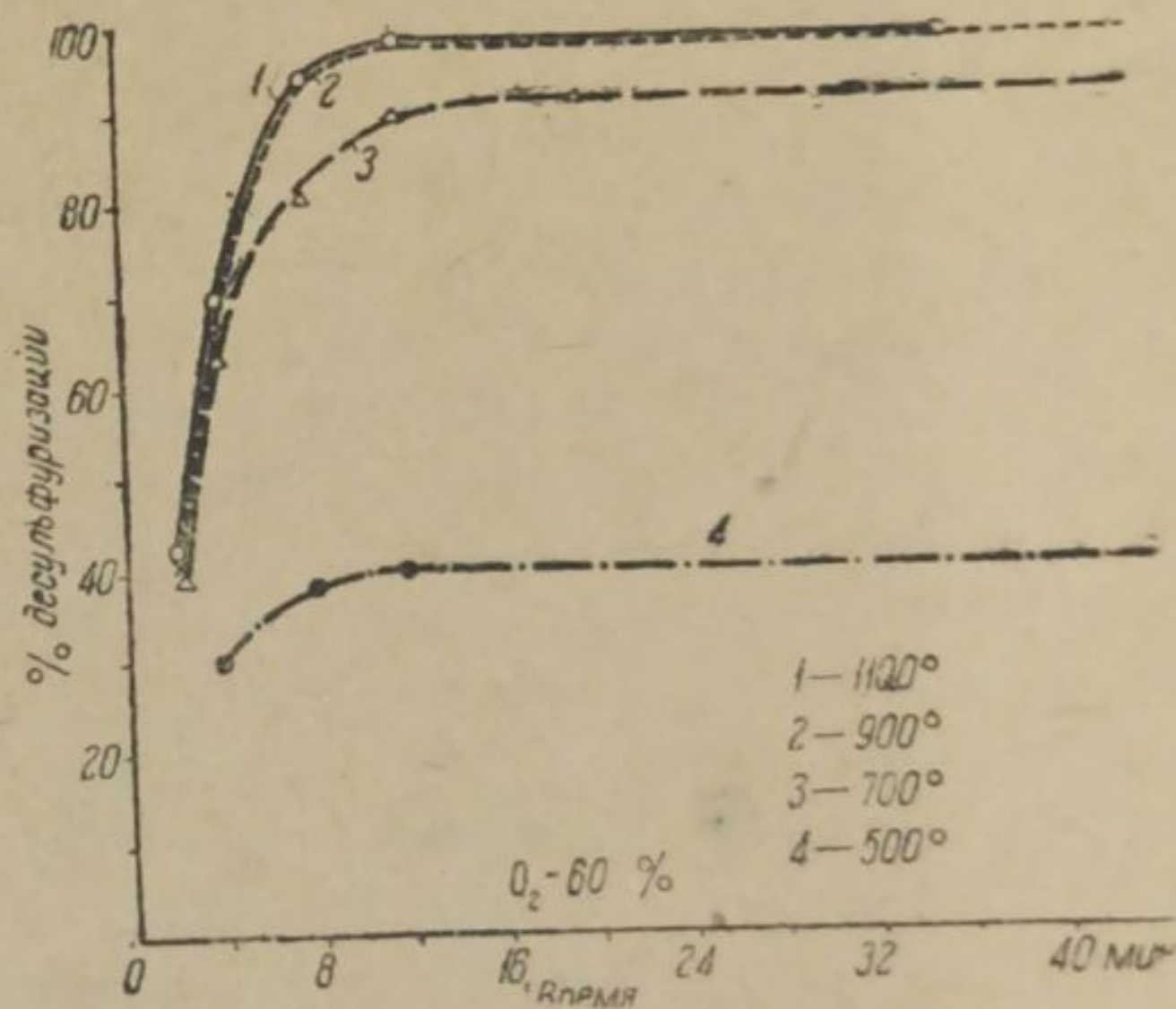


Рис. 14. Зависимость между степенью десульфуризации цинкового концентрата, временем и температурой процесса.

Выводы

Изучение окисления цинкового концентрата воздухом, обогащенным кислородом, показало:

1. Скорость процесса окисления во всех случаях зависит от концентрации кислорода в газовой фазе и возрастает на 11—93% с увеличением концентрации кислорода до 60%.



2. При 500° конечная степень десульфуризации для цинкового концентрата не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе, достигая 33,5—40,5% и может быть определена, так же как и вес огарка, на основании данных по минералогическому составу концентрата.

3. Для температур 700—1100° также возможен расчет степени десульфуризации и веса огарка с небольшой погрешностью, зависящей от большой сульфатизации ZnS, вследствие нахождения в огарке окислов железа.

4. Данные по десульфуризации и весу полученного огарка позволяют сделать заключение, что химическое превращение минералов, входящих в цинковый концентрат, происходит, в основном, по схемам, относящимся к каждому отдельному сульфиду, с незначительной (в 8—10%) поправкой, причина которой указана в п. 3.

5. При температуре 1100° возможно почти полное удаление серы в сравнительно короткий срок 44—36 мин. (для случаев окисления в неподвижном слое).

### Сообщение VI

#### ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ

При постановке этой части работы мы желали выяснить, хотя бы ориентировочно, чего можно ожидать при применении воздуха, обогащенного кислородом, к ватер-жакетной пиритной и полупиритной плавке, т. е. к случаю окисления сульфидных руд.

Нами взята такая сульфидная руда количество которой, идущее в шихту ватер-жакетных печей Кировградского завода, составляет довольно значительный процент (около 30—40% от рудной части шихты) и взята руда именно Кировградского завода в связи с тем, что ИТР и стахановцы этого завода наиболее энергично ставят вопрос о применении воздуха, обогащенного кислородом, к ватер-жакетной плавке. На последнем слете стахановцев ватер-жакетных печей заводов цветной промышленности Урала и Башкирии в марте 1937 г. принято „Поставить вопрос перед Наркомтяжпромом, Главцветметом о переводе ватер-жакетных печей на дутье воздухом, обогащенным кислородом, для чего предварительно поставить опытную установку на одной из печей Кировградского завода“.

Как указывалось в сообщении I, при применении к ватер-жакетной пиритной и полупиритной плавке дутья на воздухе, обогащенном кислородом, следует ожидать значительного увеличения в надфурменной зоне скорости процесса окисления поступающих в печь сульфидов, повышения степени десульфуризации в печи, обогащения газов SO<sub>2</sub>, обогащения штейнов медью, улучшения теплового баланса плавки и уменьшения расхода горючего, а также значительного увеличения проплава шихты. Кроме того, в связи с уменьшением количества газов, поступающих в печь или покидающих ее, должно произойти уменьшение количества пыли, получающейся при плавке и т. д. Некоторые возражения, указывающие на возможность увеличения процесса спекания шихты в верхних горизонтах печи, вследствие преждевременного начала окисления сульфидов и повышения из-за этого температуры в этих участках печи, нам кажутся недостаточно обоснованными, так как наличие значительных количеств SO<sub>2</sub> и элементарной серы в газах в верхних горизонтах печи предохранит сульфиды от быстрого их окисления.

Образец руды, исследуемый нами, имел следующий состав:

Cu . . . . .	3.19%
Fe . . . . .	34.72
Zn . . . . .	9.39
S . . . . .	44.30
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4.24
Прочие . . . . .	4.16

100 %

Расчет рационального состава этой руды дал следующие результаты

Халькопирит . . . . .	9.20%
Сфалерит . . . . .	14.0
Пирит . . . . .	68.4
Прочие . . . . .	8.4

100 %

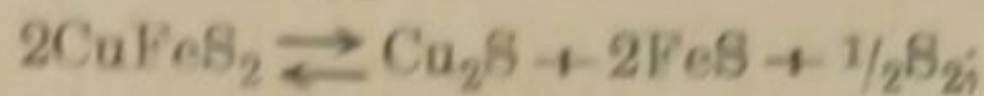


Для описанных ниже опытов применялась руда с диаметром зерна 0.5—1 мм. При применении более грубого измельчения ( $d = 3$  мм) скорость реакций практически не изменялась.

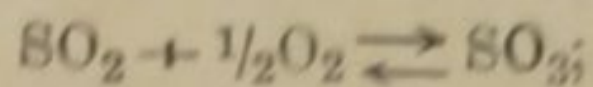
Окисление руды при 500°

В соответствии с разобранными ранее (сообщения I—V) теоретическими предпосылками окисление руды при 500° должно складываться из следующих процессов:

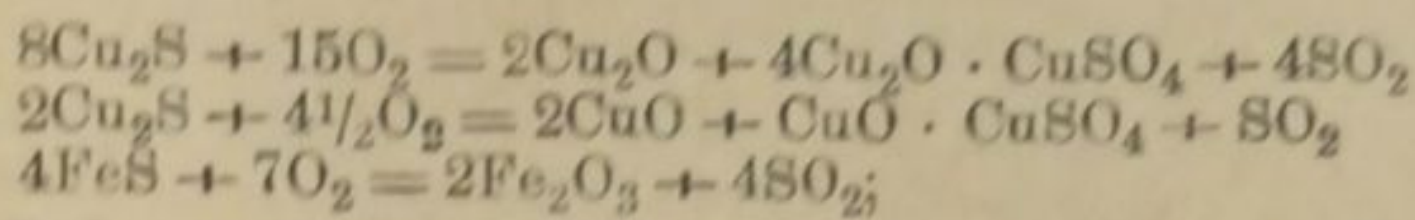
1. Диссоциация пирита на FeS и S;
2. Диссоциация халькопирита по уравнению



3. Сгорание выделяющейся при реакциях 1 и 2 элементарной серы до SO<sub>2</sub> с частичным образованием SO<sub>3</sub> за счет контакта с окислами железа отарка



4. Окисление Cu<sub>2</sub>S и FeS как непосредственно кислородом, так и окислами, сульфатами и SO<sub>2</sub>, напр.:



5. Окисление ZnS по опытам, приведенным нами в соответствующем разделе, не должно иметь места в сколько-нибудь заметном количестве.

ТАБЛИЦА 15

Расчет количества десульфуризирующей серы при окислении сульфидной руды (на 100 г руды)

Вещество и реакция	Количество серы в исходном веществе (в г)	Десульфуризирует серы (в г)
$2CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeS + 1/2S_2$ . . . . .	3.21	0.80
$FeS_2 \rightarrow FeS + 1/2S_2$ . . . . .	36.45	18.22
$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2$ . . . . .	19.80	19.80
или $3FeS + 2SO_2 = Fe_3O_4 + 3S$ . . . . .		
$8Cu_2S + 15O_2 = 2Cu_2O + 4Cu_2O \cdot CuSO_4 + 4SO_2$ . . . . .	0.77	0.39
или $2Cu_2S + 4 1/2 O_2 = 2CuO + CuO \cdot CuSO_4 + SO_2$ . . . . .		
ZnS . . . . .	4.60	0
Всего . . . . .	—	39.21

ТАБЛИЦА 16

Окисление сульфидной руды при 500°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при содержании кислорода в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	—	5.6	—	—	—	—
4	7.5	18.0	15.0	21.8	26.4	36.5
8	20.0	32.0	43.4	54.8	71.1	80.0
12	31.0	49.7	66.9	78.0	80.0	82.7
20	49.0	75.3	82.0	83.0	81.8	83.4
28	62.0	82.6	84.4	—	—	—
36	72.5	84.0	—	84.1	—	—
44	81.0	84.6	—	—	—	84.1
52	82.5	84.65	85.0	85.1	85.2	—

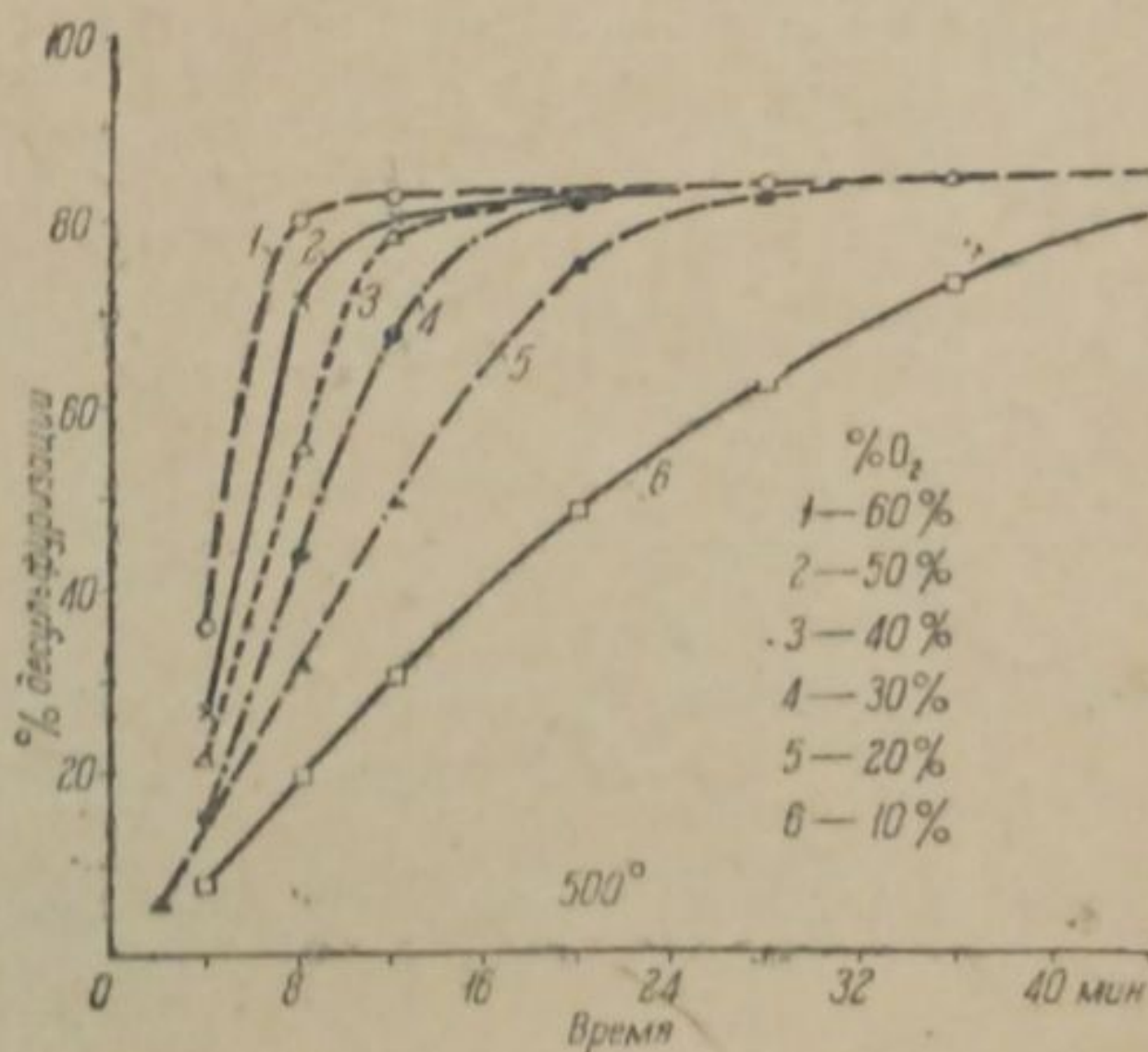


Рис. 15. Окисление руды при 500°.



Приведенные ниже расчеты степени десульфуризации при таком предположении механизма окисления (табл. 15), данные по практическому окислению руды при 500° (табл. 16, рис. 15), и расчетные и опытные данные по весу полученного огарка (табл. 17) в основном подтверждают приведенные схемы.

ТАБЛИЦА 17

Рациональный состав и вес огарка на 100 г руды

Составные части огарка	Минимальн. вес (в г)	Минимальн. вес (в г)
ZnS . . . . .	14.0	14.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	47.85	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	49.60
Cu <sub>2</sub> O . . . . .	0.90	—
Cu <sub>2</sub> O·CuSO <sub>4</sub> . . . . .	3.65	—
CuO . . . . .	—	2.0
CuO·CuSO <sub>4</sub> . . . . .	—	3.0
Прочие . . . . .	8.4	8.4
Итого . . . . .	74.8	77.0

Это составляет от общего содержания в руде:

$$\frac{39.21}{44.26} 100 = 88.5\%$$

Таким образом практическая степень десульфуризации составляет около 85%. Несколько пониженная величина опытных данных, по сравнению с вычисленной, может быть объяснена тем, что процесс десульфуризации не доводился до конца и применение руды в кусках обусловило замедленное окисление сульфидов в середине куска (на что указывает, напр., Циглер<sup>11</sup>, Канжи Вани<sup>12</sup> и др.).

Таким образом выход огарка должен составлять 74.8—77%; практически наблюдаемый в большом числе опытов выход составлял 75.3—80.2%. Это также подтверждает, что процесс десульфуризации не заканчивался в течение опыта.

Окисление руды при 700°

Как указывалось ранее (сообщение V), десульфуризация сфалерита при 700° достигает 99%; следовало ожидать для сульфидной руды достижения высокой степени десульфуризации, ибо сульфиды железа и меди окисляются значительно легче. Однако результаты опытов показывают противное (табл. 18, рис. 16).

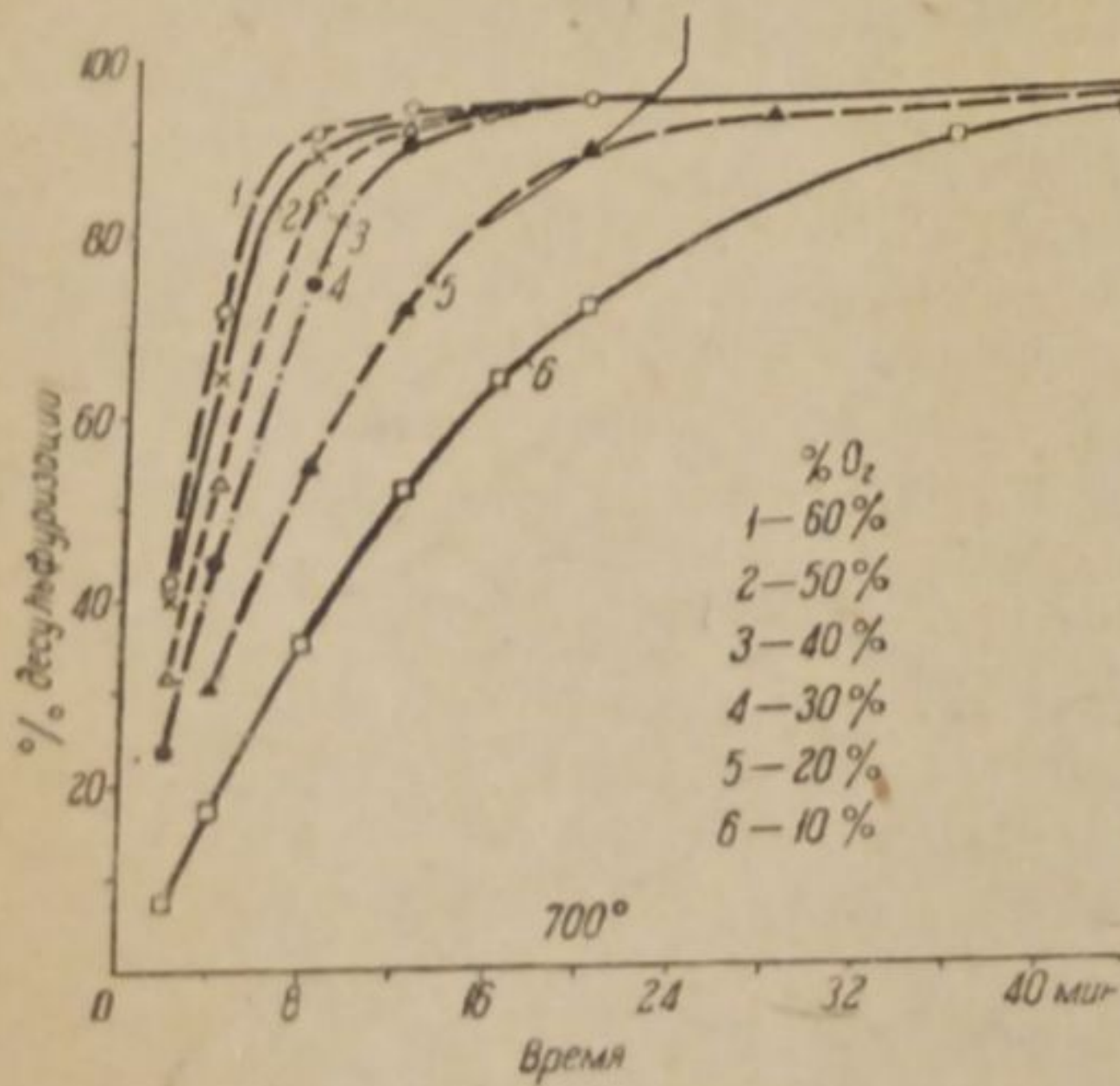


Рис. 16. Окисление руды при 700°.

ТАБЛИЦА 18

Окисление руды при 700°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при содержании O <sub>2</sub> в газовой фазе					
	100%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	7.6	—	23.6	31.2	40.1	41.4
4	17.6	30.4	44.0	52.5	64.0	71.8
8	35.7	54.0	74.5	84.2	88.2	91.0
12	52.5	71.1	89.5	91.0	91.5	93.5
26	64.4	—	—	—	92.8	—
10	72.0	88.5	93.5	93.0	93.0	—
28	83.5	92.0	94.0	—	—	94.0
36	90.2	93.5	—	—	—	—
44	92.9	—	—	—	94.0	94.4
52	94.0	—	94.25	95.1	—	—
60	95.0	95.0	—	—	—	—

Это объясняется тем, что при окислении руды образуются MgSO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub>, диссоциирующие при высокой температуре, а также, вероятно, и более значительным, чем при окислении чистого ZnS, количеством основного сульфата цинка 3ZnO·2SO<sub>3</sub> (упругость диссоциации его ~ I атм. при 750°)



Окисление руды при 900°

Температура 900° обеспечивает полную диссоциацию сульфатов. Поэтому можно ожидать полной десульфуризации руды в сравнительно короткое время. Это предположение подтверждается результатами опытов (табл. 19, рис. 17).

ТАБЛИЦА 19

Окисление руды при 900°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при содержании O <sub>2</sub> в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	24.2	26.2	30.8	40.0	47.5	56.2
4	29.0	37.5	49.4	65.1	74.0	87.3
8	42.0	60.1	84.0	90.9	95.2	97.7
12	54.0	77.9	93.5	95.1	98.2	99.4
16	77.5	91.8	97.0	97.5	99.0	—
20	91.1	96.2	99.5	98.5	—	—
24	97.5	98.8	—	—	—	99.9
28	99.0	99.9	99.9	99.9	99.9	—
32	99.2	—	—	—	—	—

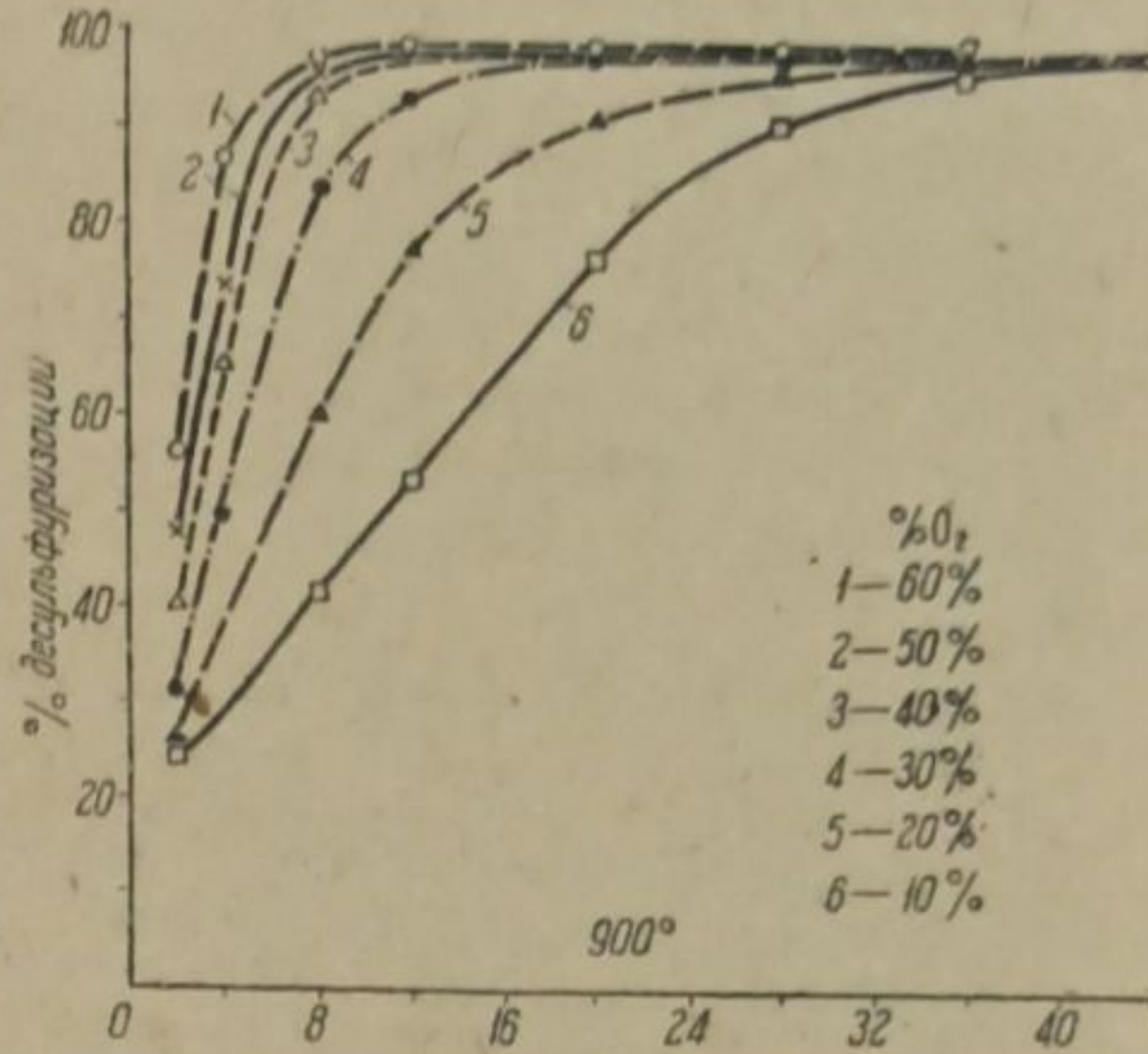


Рис. 17. Окисление руды при 900°.

Окисление руды при 1100°

Окисление при 1100°, естественно, протекает так же полно, как и при 900°, но с несколько большей скоростью (табл. 20, рис. 18).

ТАБЛИЦА 20

Окисление руды при 1100°

Время с начала опыта (в мин.)	Степень десульфуризации (в %) при содержании O <sub>2</sub> в газовой фазе					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	25.2	30.3	38.0	41.5	50.0	60.1
4	32.0	42.5	65.0	66.5	80.5	91.9
8	52.0	63.0	87.1	92.5	96.5	98.9
12	68.5	80.1	93.9	95.5	98.7	—
16	—	90.6	96.5	97.5	—	—
20	90.4	94.5	97.5	98.1	99.0	99.5
24	96.0	98.7	99.1	99.3	99.5	99.6
28	—	—	99.7	—	—	—
32	98.8	99.6	—	100.0	—	—
36	—	—	—	—	—	—
44	100.0	—	—	—	—	—

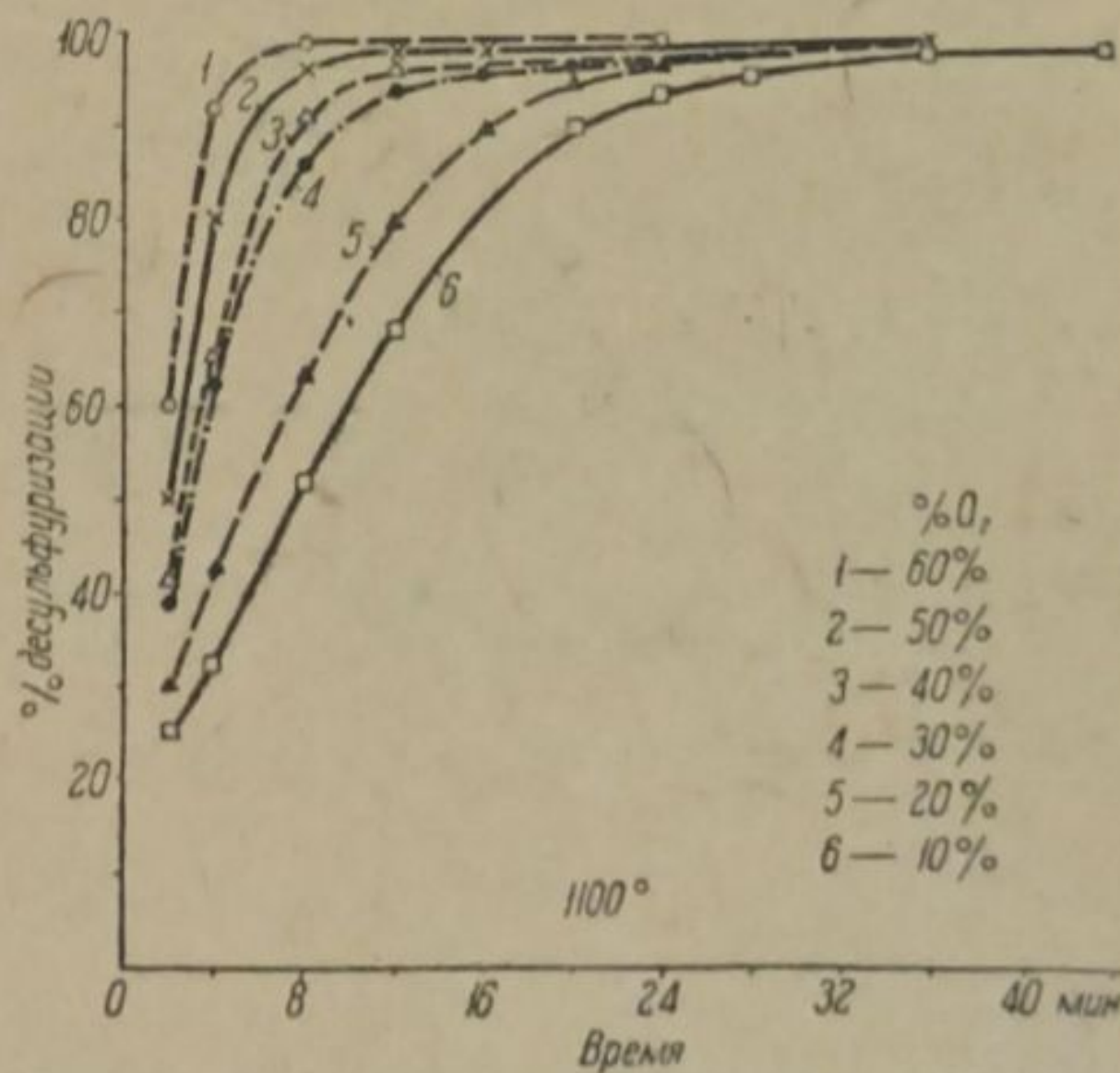


Рис. 18. Окисление руды при 1100°.

Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой процесса

Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой при постоянном содержании кислорода представлена на рис. 19—21.

Как и в других случаях, особенно сильно влияет изменение температуры от 500 до 700° и значительно меньшее повышение до 900 и в особенности до 1100°.



Более ясно зависимость степени десульфуризации от концентрации кислорода в газовой фазе для сульфидной руды видна из табл. 21.

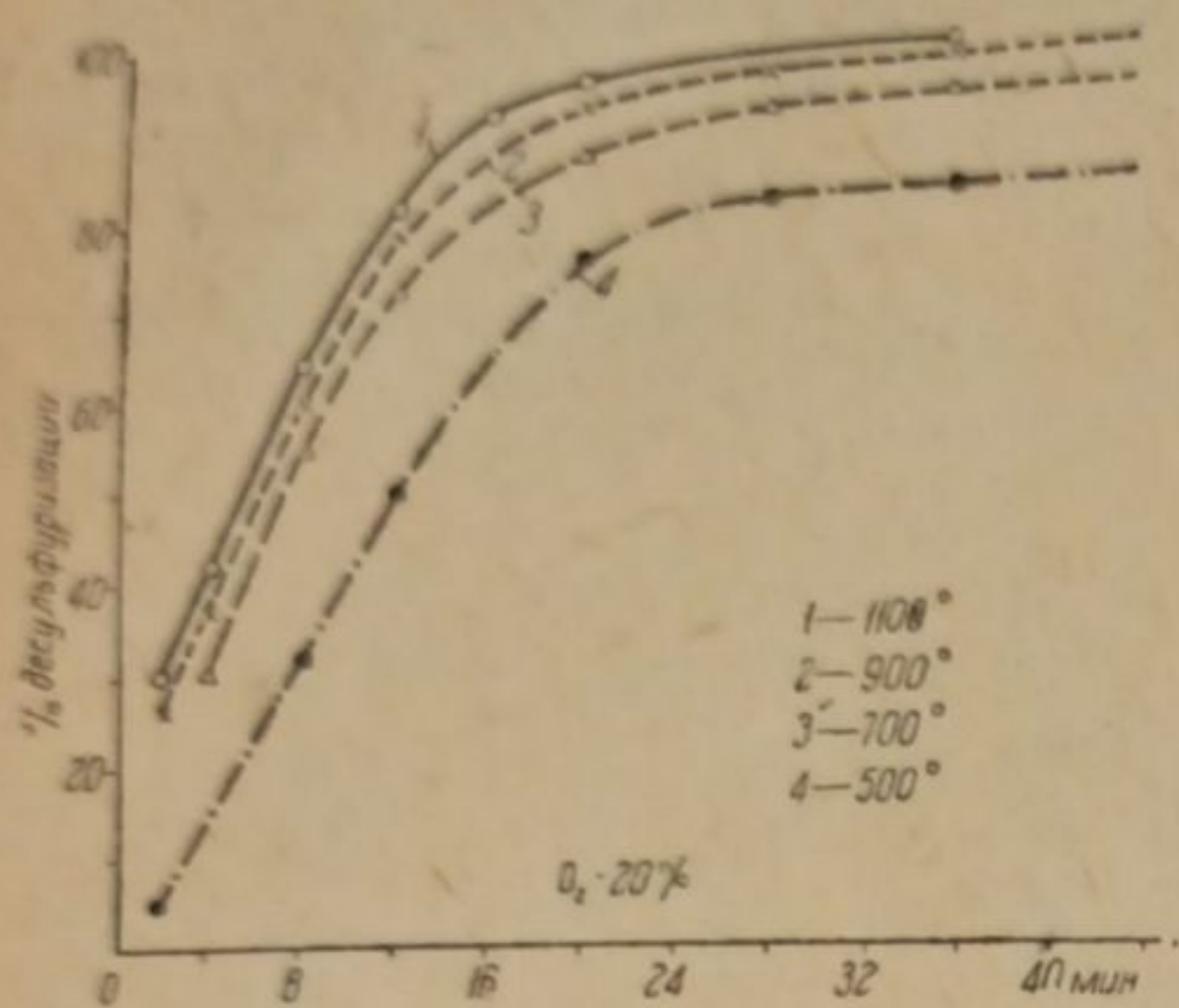


Рис. 19. Зависимость между степенью десульфуризации руды, временем и температурой процесса.

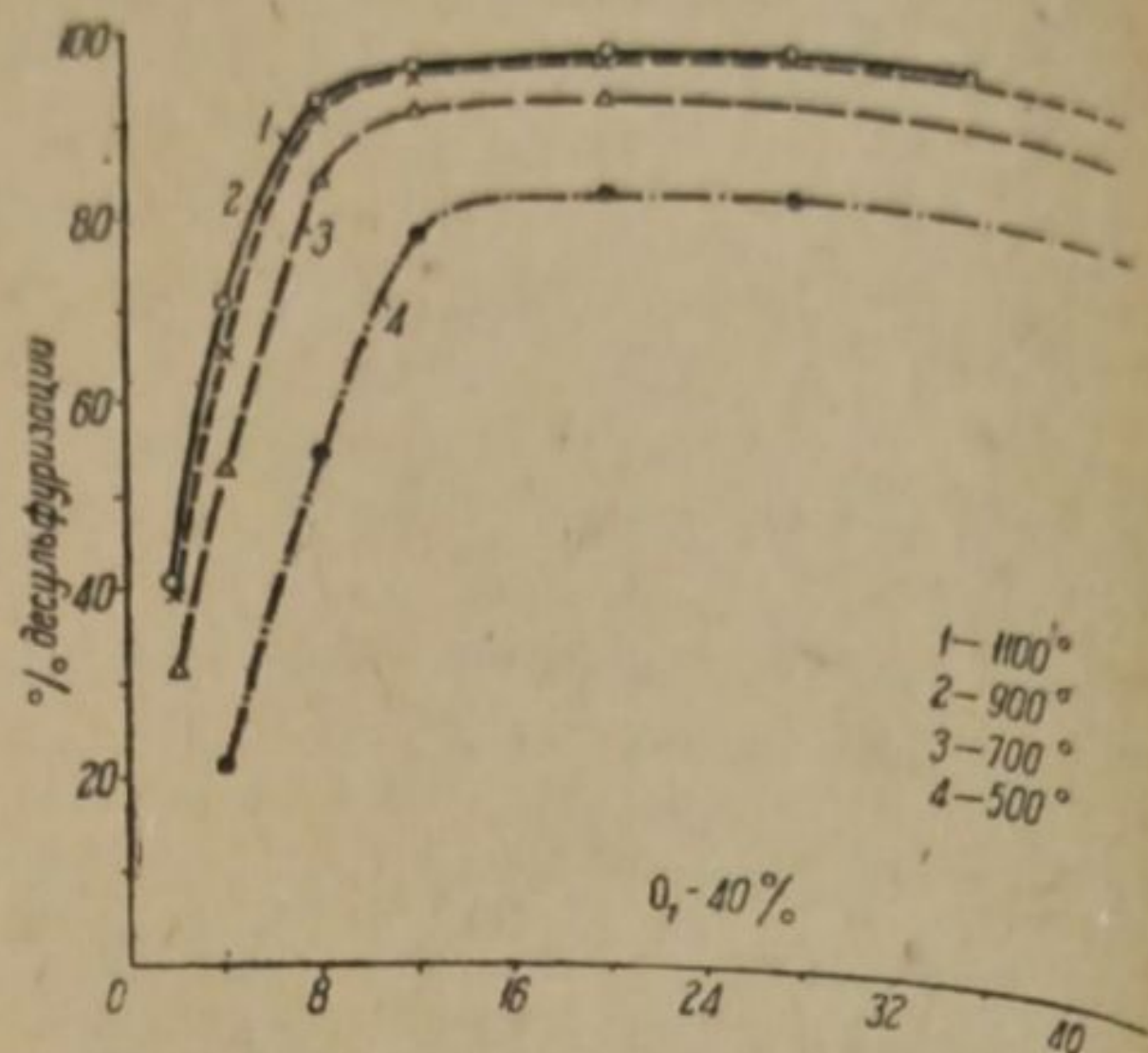


Рис. 20. Зависимость между степенью десульфуризации руды, временем и температурой процесса.

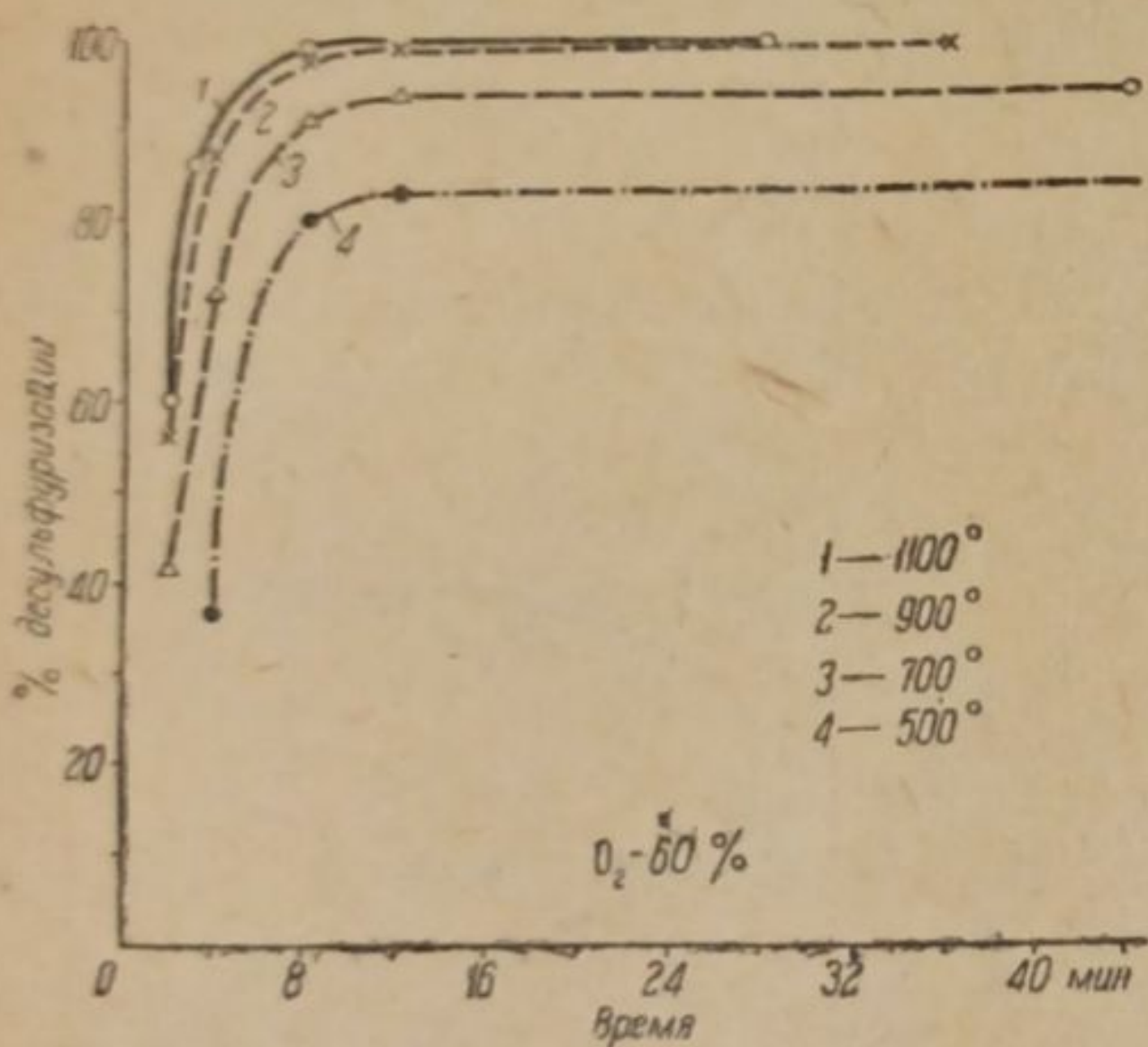


Рис. 21. Зависимость между степенью десульфуризации руды, временем и температурой процесса.

ТАБЛИЦА 21

Влияние концентрации кислорода на степень десульфуризации при окислении сульфидной руды через 8 мин.

Температура	Сравнительная степень десульфуризации при концентрации кислорода					
	10%	воздух	30%	40%	50%	60%
500	62.6	100	135.1	171.1	222.2	250.0
700	66.2	100	138.0	155.9	163.1	169.6
900	70.0	100	139.5	151.1	158.5	162.7
1100	82.6	100	138.0	146.5	153.3	157.0

### Выводы

Изучение окисления сульфидной руды воздухом, обогащенным кислородом, показало:

1. Процесс окисления сульфидной руды в основном идет по схемам разобраным для отдельных сульфидов (подтверждено расчетами для 500°).
2. Наибольшее возрастание степени десульфуризации наблюдается до 40% O<sub>2</sub> в газах. При дальнейшем возрастании концентрации кислорода до 60% увеличение степени десульфуризации менее заметно (для температур 700—1100°).
3. С повышением температуры влияние концентрации кислорода в газах на степень десульфуризации уменьшается.
4. Особенно значительное влияние оказывает концентрация кислорода на скорость десульфуризации при 500°.



Через 8 мин. степень десульфуривации при 500° и 60% O<sub>2</sub> достигает 80% что составляет 250% по отношению к степени десульфуривации при окислении воздухом.

б. В пределах 1—3 мм крупность зерна руды на скорость окисления, не влияет.

### Общие выводы по работе

1. Применение воздуха, обогащенного кислородом, позволяет значительно ускорить процесс окисления различных сульфидов и достигнуть в короткое время более высокой степени десульфуривации.

Полученные для отдельных сульфидов данные приведены в наших сообщениях I—VI.

2. Степень десульфуривации для сложных сульфидов — медный и цинковый концентраты, сульфидная руда — может быть рассчитана, исходя из данных для отдельных сульфидов, с погрешностью, допустимой в практике.

3. До применения в заводской практике воздуха, обогащенного кислородом, для окисления сульфидов меди, цинка, свинца, железа и др. необходимо дополнительное более широкое изучение вопроса. Например необходимо изучение влияния на процесс размера частиц, толщины слоя, характера движения газов и твердых частиц, состава твердой и газообразной фаз и т. д.

4. Рентабельность промышленного окисления сырых сульфидов воздухом, обогащенным кислородом, совершенно очевидна, в особенности применительно к практике металлургии цветных металлов, так как дополнительная стоимость кислорода полностью окупится интенсификацией процесса, уменьшением потерь металлов и расхода горючего и достижением полной возможности использования отходящих газов с повышенным содержанием серы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hofmann. Металлургия свинца, 1932, ОНТИ, стр. 110. — 2. Kothny. Metallurgie, 8, 389 (1911). — 3. W. F. de Jong. H. W. V. Willems., Z. anorg. Ch., 161, 314 (1927). — 4. E. T. Allen. J. Washingt. Acad., 1, 176 (1911). — 5. E. T. Allen a. Lombard. Am. J. Sci. (4), 43, 175 (1917). — 6. E. T. Allen. Am. J. Sci., 33 (4), 205 (1912); Z. anorg. Ch., 76 (1912). — 7. L. Grenshaw, J. Johnston, E. S. Larsen. St. u. Eisen, 31, 3040 (1911). — 8. Металлургия меди, ОНТИ, 1931, стр. 55. — 9. Пиromеталлургия меди, 1933. — 10. F. C. Thompson, Norm. Tilling. J. Soc. Chem. Ind., 43, 37—46 (1924). — 11. Изв. Варшавского Политехн. Инст., вып. 2 (1912). — 12. Kanji Wani. Suigokwaishi, 8, 477—512 (1934). — 13. Технология серной кислоты и серы, 1935, стр. 86. — 14. Курс химической технологии. — 15. L. Wöhler, F. Martin, E. Schmidt. Z. anorg. Ch., 127, 273 (1923). — 16. Н. П. Диев и Ю. В. Карякин. Окисление сульфидов твердым кислородом окислов железа (неопубл.). — 17. Авт. свидет. № 49701. — 18. Graumann. Met., 7, 70 (1910). — 19. Brooks. Ch. Met. Eng., 9, 418 (1913). — 20. G. J. Jonns. Eng. Min. Journ., 108, 176. — 21. E. H. Hamilton a. Murray. Bull. Canadian Min. Inst. (1917). — 22. Wells. Eng. Min. Journ., 86, 420. — 23. Jodoro Kato a. Takeshi. Trans. Am. Elektrochem. Soc., 1930, 297.

Поступило в Редакцию  
20 октября 1938 г.

### L'OXYDATION DES SULFIDES PAR L'AIR ENRICHÉ D'OXYGÈNE

N. P. Djev et J. V. Karjakin

L'emploi de l'air enrichi d'oxygène permet d'activer relativement le processus d'oxydation des différents sulfides et d'obtenir en peu de temps un degré plus haut de désulfuration. Les données obtenues pour différents sulfides sont citées dans nos communications I—VI.



2. Le degré de désulfuration des sulfides composés (concentrates de cuivre et de zinc, minéral de sulfide) peut être calculé, en se basant sur les données pour les différents sulfides, avec une erreur admise en pratique.

3. Avant d'employer dans la pratique des usines l'air enrichi d'oxygène pour l'oxydation des sulfides de cuivre, de zinc, de plomb, de fer, etc., il faut faire une étude plus étendue de cette question; par exemple, il est nécessaire d'étudier l'influence exercée sur ce procès par la dimension des particules, l'épaisseur de la couche, le caractère du mouvement des gaz et des particules solides, la composition de la phase solide et de la phase gazeuse, etc.

4. Les avantages de l'oxydation des sulfides bruts par l'air enrichi d'oxygène sont tout-à-fait évidents, particulièrement dans la pratique de la métallurgie des métaux non-ferreux, car la valeur supplémentaire de l'oxygène est entièrement couverte par l'intensification du procès, la réduction des pertes du métal et de la dépense du combustible, ainsi que par l'obtention de la possibilité d'utiliser les gaz d'échappement à teneur rehaussée en soufre.



## ПОЛУЧЕНИЕ КРИПТОНА И КСЕНОНА

В. Г. Фастовский

Лаборатория редких газов Всесоюзного Электротехнического института

Получение криптона (Кг) и ксенона (Х) принадлежит к числу важнейших современных задач химической технологии. Большое прикладное значение этих газов обусловлено большим атомным весом, их инертностью, ничтожной теплопроводностью. Эти свойства Кг и Х приводят к резкому повышению экономичности газонаполненных ламп накаливания.

Многочисленные опыты стетотехников<sup>1</sup> с лампами накаливания, наполненными Кг — Х смесью, подтверждают, что подобная лампочка представляет собой значительный прогресс ламповой техники: в случае применения Кг и Х световая отдача ламп одинаковых мощностей и напряжений возрастает на 20—25%. Отмеченное обстоятельство особенно справедливо для ламп накаливания малых мощностей (вакуумных); для этих ламп повышение световой отдачи достигает 300%.

Помимо этого, следует отметить, что малая теплопроводность Кг и Х позволяет резко уменьшить емкость ламповой колбы, что уменьшает расход газа и стекла.

Следует напомнить, что около 20% вырабатываемой энергии расходуется на осветительные нужды и не менее 45% ламп накаливания целесообразно, с точки зрения эффективного повышения световой отдачи, перевести на Кг — Х наполнение; если принять среднее увеличение световой отдачи равным 20%, то перевод 45—50% ламп накаливания на Кг — Х наполнение сэкономит 1.5—2 млрд. КWh электроэнергии в год.

Из чисто лабораторных работ по извлечению Кг — Х следует отметить работы W. Ramsay и M. Travers'a,<sup>2</sup> R. Moore,<sup>3</sup> Antropoff,<sup>4</sup> G. Damkohler,<sup>5</sup> Valentiner и Schmidt,<sup>6</sup> F. W. Aston,<sup>7</sup> K. Peters и K. Well,<sup>8</sup> Mougeu и Lepape,<sup>9</sup> J. Dewar<sup>10</sup> и др.

Основные работы по техническому извлечению значительных количеств Кг и Х выполнены Клодом и Гомоне, Линде и его сотрудниками.

Получение Кг и Х можно осуществить по трем принципиально отличным и параллельным направлениям: 1) отбор этих газов в качестве побочного продукта из обычных ректификационных колонн, предназначенных для ректификации жидкого воздуха с целью получения кислорода, азота, обогащенного кислородом воздуха; 2) отбор Кг и Х из циркуляционных установок синтетического аммиака; 3) осуществление самостоятельных технологических схем для извлечения из громадных потоков воздуха Кг и Х в качестве основного продукта процесса.

Каждое из упомянутых направлений Кг — Х технологии требует специфических и отличных технических методов их выделения.

Несомненно, что полное решение Кг — Х проблемы мыслимо осуществить по третьему и основному направлению Кг — Х технологии — получению этих газов в качестве основного продукта процесса. Только этот путь решения Кг — Х проблемы, независимый от других отраслей химической технологии, позволит осуществить перевод значительного количества ламп накаливания на Кг — Х наполнение.

Получение чистой Кг — Х смеси проходит следующие стадии:  
1. Получение из аппаратуры глубокого охлаждения кислорода, обогащенного Кг и Х. Исходное содержание Кг в воздухе 0.0001% (Х — 0.000009%), а в пересчете на кислород воздуха это составит 0.0005% Кг и 0.000045% Х. Из аппаратуры глубокого охлаждения можно получить кислород с содержанием Кг — Х 0.1—0.2% и выше.\*

2. Вторая стадия работ сводится к удалению основной массы кислорода и получению Кг — Х смеси в чистом виде. Здесь мыслимы следующие методы: а) сжигание концентрата с водородом, б) адсорбционное извлечение Кг и Х из концентрата, в) дальнейшая ректификация концентрата.

При ректификации жидкого воздуха криптон и ксенон, как легко конденсирующиеся компоненты, скапливаются в кубе колонны, подобно тому как неон и гелий скапливаются

\* Подобный кислород мы впрямь будем называть концентратом.



в крышке конденсатора. В ректификационной колонне жидкий воздух и жидкий азот поднимаются соответственно из куба колонны и карманов конденсатора в верхнюю часть колонны, что способствует накоплению криптона и ксенона в междурубном пространстве конденсатора, т. е. в жидком кислороде.

Основное значение имеют данные упругости паров Кг и Х, которые изучены рядом исследователей, — упомянем W. Ramsay, Travers'a,<sup>11</sup> F. Allen и В. В. Moore,<sup>12</sup> К. Рейсера и К. Well,<sup>13</sup> Кеесом, Магур, Meihuizen,<sup>14</sup> E. Justi,<sup>15</sup> Meihuizen и Grommelin.<sup>16\*</sup>

В табл. 1 нами сопоставлены для некоторых температур данные упругости паров основных компонентов воздуха. Из этих данных явствует, что Кг и Х скапливаются в нижней части верхней колонны в кислородной жидкости.

В свете изложенного большой практический интерес представляет изучение равновесных соотношений для бинарной смеси  $O_2$  — Кг.

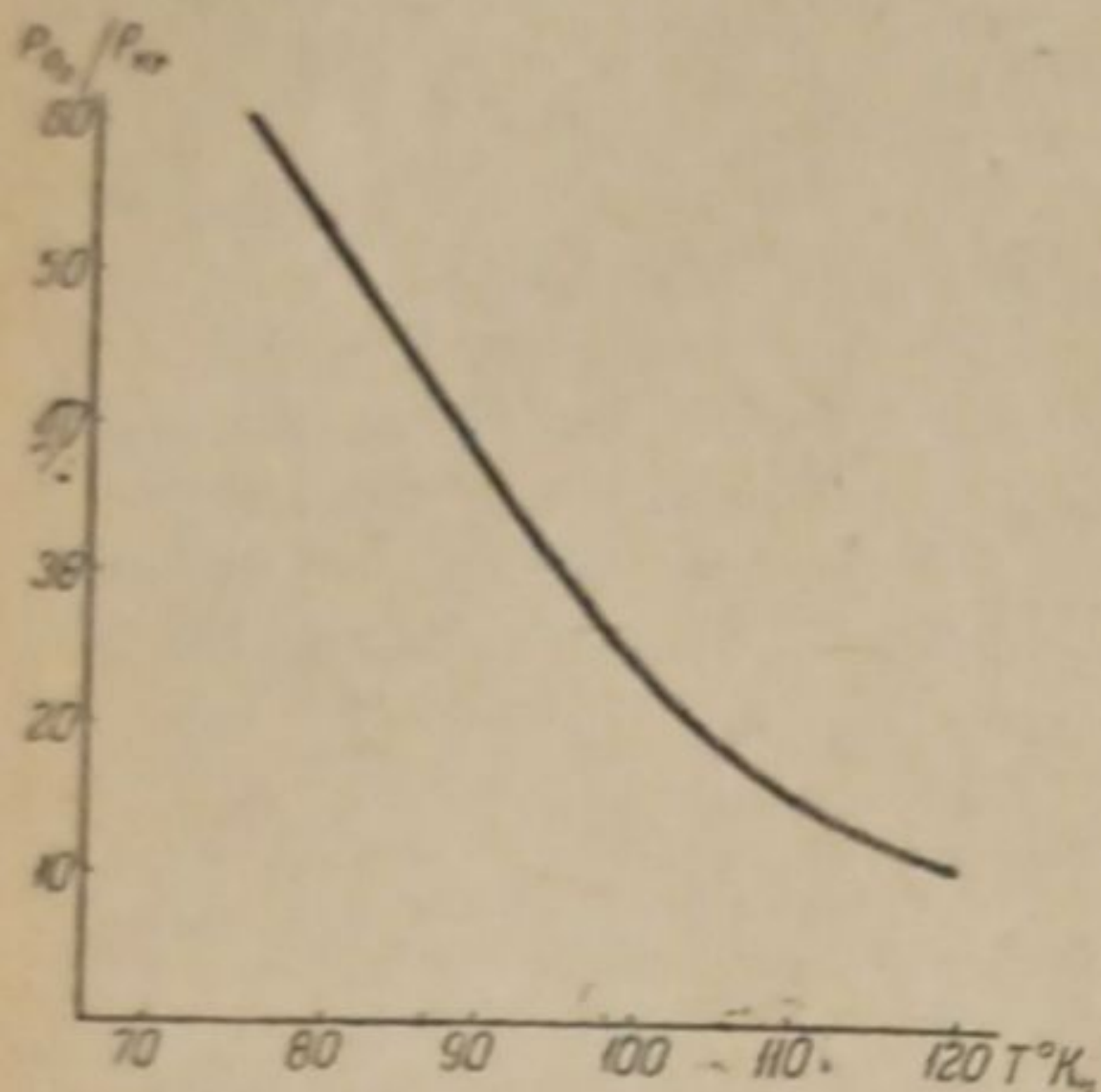


Рис. 1. Кривая зависимости  $P_{O_2}/P_{Kг} = f(T^{\circ} K)$ .

ТАБЛИЦА 1

$T^{\circ} K$	$P_{N_2}$ в мм Hg	$P_{O_2}$ в мм Hg	$P_{Kг}$ в мм Hg	$P_X$ в мм Hg	$P_{Ar}$ в мм Hg	$\frac{P_{O_2}}{P_{Kг}}$
1	2	3	4	5	6	7
73.33	460.5	88.31	1.39	0.007	91.38	63.5
88.85	2448.7	659.70	16.58	0.15	904	39.8
95.90	4362.4	1330.0	45.80	0.3	1250	29.2
102.63	7055.0	2359.8	110.98	0.8	1518	21.4
113.45	13528.0	5168.1	392.86	4.0	8838.8	13.2
120.86	19775.0	8147.0	760.00	10.0	10586.8	10.7

В графе 7 табл. 1 представлены вычисленные нами для некоторых температур отношения упругости паров кислорода к упругости паров криптона  $\left(\frac{P_{O_2}}{P_{Kг}}\right)$ .

Обычно отношение упругости паров двух чистых компонентов сравнительно мало изменяется с изменением температуры. Для рассматриваемой бинарной смеси ( $O_2$  — Кг) эта зависимость весьма резко выражена. Эта зависимость нами графически представлена на рис. 1.

Как видно из кривой рис. 1, отношение  $\frac{P_{O_2}}{P_{Kг}}$  резко уменьшается с повышением температуры.

Для получения Кг и Х крайне важно выяснить равновесный состав жидкой и газовой фаз для бинарной системы  $O_2$  — Кг. Несомненно, что повышение температуры резко увеличивает летучесть криптона и уменьшает разницу между составом жидкой и газовой фаз.

При дальнейшем повышении содержания криптона в жидком кислороде наступает момент насыщения и появление твердой фазы. Этот вопрос был изучен M. V. Stackelberg'ом,<sup>17</sup> который занимался изучением растворимости Кг и Х в жидком кислороде. На рис. 2 нанесены опытные величины растворимости Кг и Х в жидком кислороде.

Обратимся к рассмотрению техники получения криптона и ксенона и результатов наших работ в этой области. Мы уже отмечали, что криптон и ксенон скапливаются в нижней части верхней колонны в междурубном пространстве конденсатора. Если колонна работает без выдачи жидкого кислорода (на газ), то криптон может улетучиваться по двум направлениям: с газообразным кислородом и, частично, с газообразным азотом. Происходит ли подобное улетучивание криптона, или же криптон в основной массе непрерывно скапливается в жидком кислороде? Для ответа на этот вопрос мы производили систематические анализы с целью определения содержания Кг в жидком кислороде конденсатора обычной ректификационной колонны. Наши анализы показали, что содержание Кг в этом кислороде не превышает 0.01—0.02%.

А. Лихтер также производил подобные анализы — после 11 час. нормальной работы колонны он обнаружил  $3.2 \cdot 10^{-3}$  % Кг, после 24 час. —  $5.8 \cdot 10^{-3}$  % Кг, после 36 час. —  $7.6 \cdot 10^{-3}$  % Кг, после 61 часа работы колонны —  $8 \cdot 10^{-3}$  % Кг, а после 70 час. —  $7.5 \cdot 10^{-3}$  % Кг. Таким образом максимальное содержание Кг в жидком кислороде конденсатора едва достигало 0.01%.

В самом деле, накопление Кг в жидком кислороде конденсатора может происходить до тех пор, пока концентрация Кг в жидкой фазе не будет соответствовать равновесной

\* Подробнее см. нашу статью в „Журнале химической промышленности“, № 20, 1937.



состав газовой кислородной фазы с содержанием 0,015% Кг. При этой концентрации Кг в газообразном кислороде наступит равенство между количеством криптона, вносимого в аппарат воздухом (0,0001%), и количеством криптона, уносимого из аппарата газообразным кислородом (0,0005%).

Следует отметить, что вычисленная по закону Рауля концентрация Кг в жидком кислороде, равновесная с газовой фазой, содержащей 0,0005% Кг, весьма хорошо согласуется с опытными данными. Газообразный кислород с содержанием 0,0005% Кг находится в равновесии с жидкостью, содержащей 0,015—0,013% Кг.\*

Таким образом после определенного периода работы колонны концентрация Кг в жидком кислороде конденсатора устанавливается постоянной, и весь криптон, в основном, удаляется с газообразным кислородом, содержащим 0,0005% Кг.

Вполне естественно, что для извлечения Кг и Х из кислорода необходима дополнительная аппаратура, включенная определенным образом в схему работы основной ректификационной колонны.

В 1937 г. нами были произведены первые лабораторные опыты по получению криптоно-ксенонового концентрата.<sup>18</sup> На основе этих опытов автором настоящей работы была смонтирована первая в СССР опытная установка производственного типа для получения криптонового концентрата в качестве побочного продукта обычных ректификационных колонн; схема установки представлена на рис. 3.

Установка состоит из теплообменника (1), основной ректификационной колонны (2), дополнительной ректификационной колонны (7), адсорбционной установки (9) и промежуточного приемника (3) для вывода жидкого азота в дьюаровские сосуды. Теплообменник состоит из ряда ветвей: ветвь поступающего воздуха высокого давления, ветвь обратного потока холодного азота, ветвь обратного потока холодного кислорода, ветвь детандерного воздуха.

Работа основной ректификационной колонны не требует пояснения; отметим лишь, что так как мы ведем режим работы на высоком давлении — 200—220 атм. и, помимо этого, располагаем детандером, то часть жидкого азота из карманов конденсатора отводим, как обычно, для орошения верхней колонны, а большую часть выводим из системы через сосудик (3) в дьюаровские сосуды.

Жидкий и газообразный кислород отводится из конденсатора основной колонны в дополнительную колонну, которая состоит из конденсатора (10), ректификационной части колонны (6 и 7) и дефлегматора, расчлененного на два участка — нижний участок, охлажденный газообразным азотом (5), и верхний, охлаждаемый жидким азотом.

В трубное пространство выносного конденсатора отводится газообразный азот из основного конденсатора — азот конденсируется в трубках выносного конденсатора (10), тем самым испаряет кипящий в междутрубном пространстве кислород, который удаляется по трубкам дефлегматора в кислородную ветвь теплообменника.

В трубках дефлегматора конденсируется незначительная часть кислородных паров и образует флегму для промывки удаляющихся паров кислорода с целью вымывания из них криптона и ксенона. Сконденсировавшийся в трубном пространстве выносного конденсатора (10) азот отводится частично в верхнюю часть дефлегматора (4), а другая часть — в основную колонну для орошения.

В междутрубном пространстве выносного конденсатора (10) происходит накопление криптона и ксенона в кислороде. Этот концентрат непрерывно выводится для последующей обработки.

\* Исследование равновесных соотношений бинарной смеси  $O_2$  — Кг требует специального освещения. Экспериментальная работа в этом направлении осуществляется автором и его сотрудниками. В. Ф.

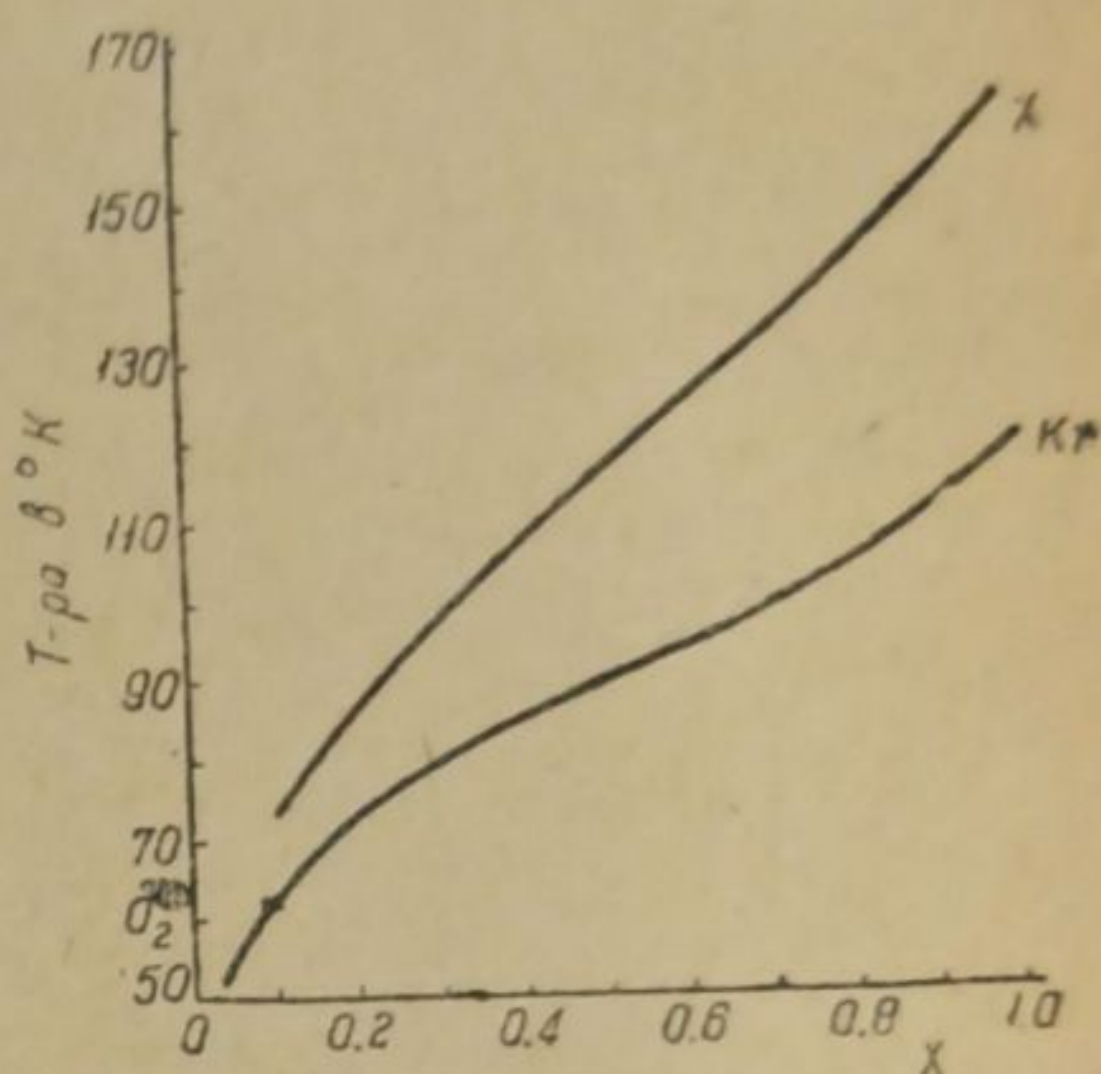


Рис. 2. Растворимость Кг и Х в жидком кислороде.



Коммуникация всей схемы позволяет отводить из основной колонны в дополнительную жидкий и газообразный кислород или же раздельно — газ и жидкость. При отводе только газообразного кислорода в выносную колонну (вентиль жидкого кислорода закрыт) мы получали не менее 60% извлечения криптона и ксенона. Подобный результат также подтверждает высказанное нами положение, что в жидком кислороде основного конденсатора устанавливается постоянная концентрация криптона, а основная масса криптона удаляется с отводимым газообразным кислородом.

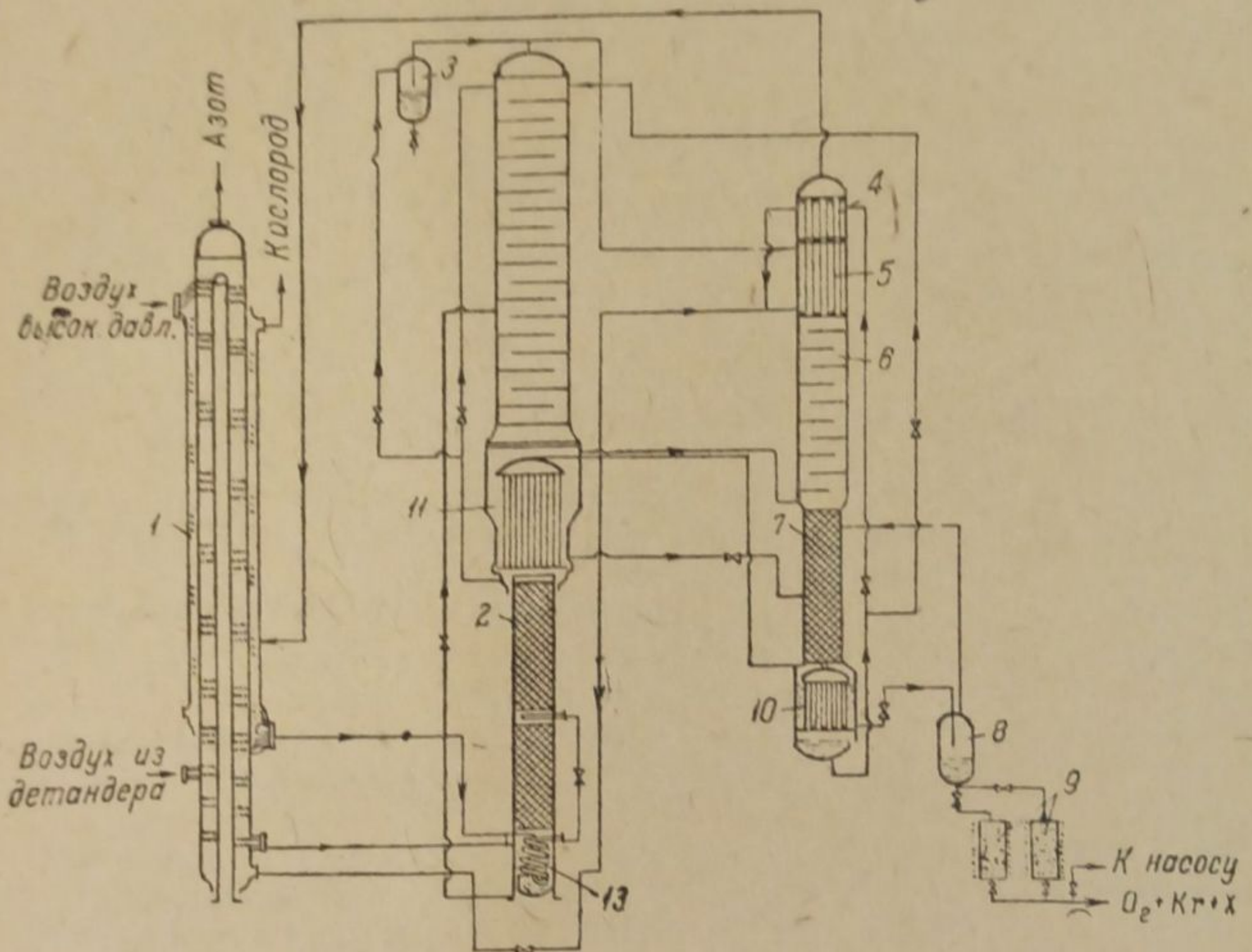


Рис. 3. Схема получения кислородно-криптоно-ксеноновой смеси В. Э. И.

Подобный метод работы — отвод в выносную колонну только газообразного кислорода — имеет то преимущество, что он не оказывает никакого влияния на режим работы основной колонны — при отводе части жидкого кислорода в выносную колонну уменьшается нагрузка основного конденсатора. Кроме того, при работе с газообразным кислородом уменьшается накопление ацетилена в выносном конденсаторе. Однако при отводе жидкого кислорода в выносную колонну можно получить значительно большую концентрацию криптона в жидком кислороде выносного конденсатора, что вытекает из приведенных выше равновесных соотношений для жидкой и газовой фаз. Так, при работе с одновременным отводом жидкого и газообразного кислорода мы получали концентрацию криптона в жидком кислороде выносного конденсатора, равную 0.15—0.2%, а при работе с газообразным кислородом эта концентрация едва достигала 0.05—0.06%. Кроме того, при сливе нижних слоев жидкого кислорода в выносной конденсатор уменьшается накопление ацетилена в основной колонне, что имеет существенное положительное значение.

Мы уже отмечали, что нами осуществляется непрерывный вывод концентрата из выносной колонны. Подобный метод работы не позволяет, естественно, получать значительные концентрации криптона в жидком кислороде.

Примененный нами метод непрерывного вывода концентрата обусловлен тем досадным обстоятельством, что накопление криптона и ксенона в жидком



кислороде — весьма опасная операция, ибо параллельно с накоплением этих газов происходит накопление ацетилена, что создает условия для взрыва аппарата. Между тем крайне желательно обеспечить возможность значительного накопления криптона и ксенона в жидком кислороде, ибо это технически облегчает дальнейшие операции по получению этих газов в чистом виде, а также позволяет более экономично вести весь процесс. Несомненно, что проблема значительного накопления криптона и ксенона в колонне с одновременным элиминированием опасности накопления ацетилена принадлежит к числу основных задач Кг — X технологии.

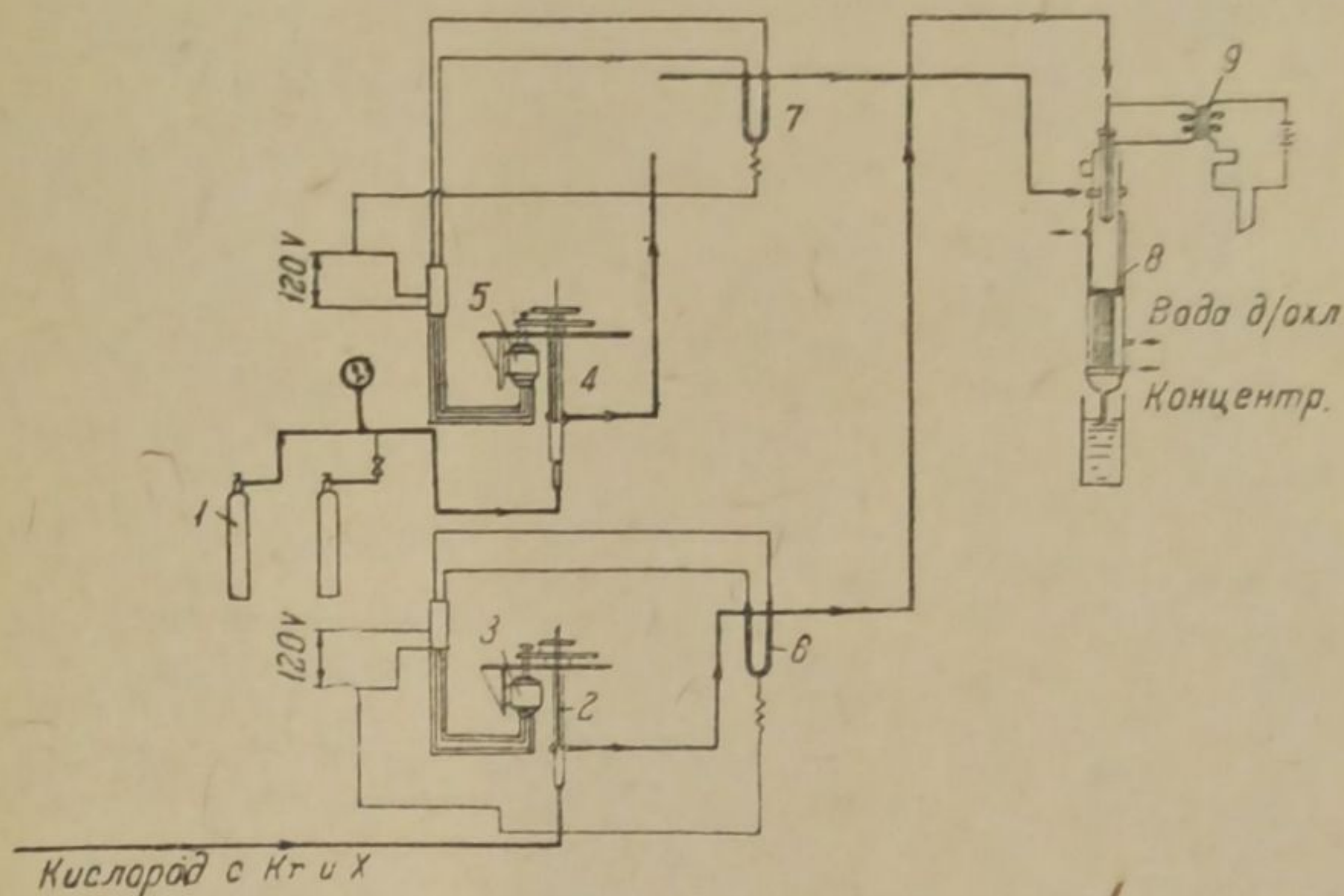


Рис. 4. Схема сжигания  $H_2 - O_2$  смеси с автоматической регулировкой газовых потоков В. Э. И.

Получаемый из колонны концентрат, т. е. кислород, обогащенный криптоном до 0.1% и более, подвергается дальнейшей переработке для получения криптоно-ксеноновой смеси в чистом виде.

Сущность этого метода переработки, осуществленного нами в лаборатории редких газов Всесоюзного Электротехнического института, сводится к сжиганию водорода с концентратом и к последующей физико-химической переработке остаточного газа, содержащего  $H_2, O_2, N_2, Ar, CO_2, Kr + Xe$ , углеводороды и влагу.

Необходимо отметить, что так как получаемая Кг — X смесь применяется для наполнения ламп накаливания и ряда других крайне чувствительных приборов, то малейшие примеси  $O_2$ , углеводородов, влаги, углекислоты являются абсолютно недопустимыми. Упомянутое обстоятельство весьма усложняет всю методику получения чистой криптоно-ксеноновой смеси.

На рис. 4 представлена схема сжигания  $H_2$  с концентратом. Водород из баллонов (1) редуцируется и проходит плунжерный вентиль (4), снабженный приспособлением для автоматической регулировки газового потока (см. ниже). Из плунжерного вентиля водород поступает в кольцевой зазор сопла печи (8). Аналогичный путь проходит концентрат — из плунжерного вентиля (2) — в сопло печи (8). Зажигание смеси производится искрой от автобобины или катушки Румкорфа (9). Остаточный газ проходит через реометр (на схеме не показан); разность уровня в этом реометре позволяет судить о степени полноты сгорания.

Автоматическая регулировка газовых потоков осуществляется следующим образом: маленький моторчик постоянного тока (26 W) А через шестерню вращает гайку, которая навинчивается на длинный винт, связанный с плунжером.



При вращении гайки в ту или иную сторону плунжер может опускаться или подниматься в цилиндре, что приводит к изменению длины кольцевого зазора между цилиндром и плунжером (величина зазора 0.1 мм), а тем самым к изменению величины газового потока. С помощью реле, управляемого ртутным реометром с контактами (6 и 7), производится изменение вращения мотора, а тем самым изменение положения плунжера. При увеличении газа уровень ртути в соответствующем реометре (6 и 7) повышется, создается контакт, автоматически включается моторчик, и плунжер опускается вниз, что приводит к уменьшению газового потока и восстановлению заданного режима. При восстановлении заданного режима размыкается контакт в реометре, и моторчик останавливается, плунжер остается в неизменном положении. При уменьшении газового потока происходит аналогичный процесс, но в другом направлении — моторчик вращением поднимает плунжер, увеличивается газовый поток и т. д.

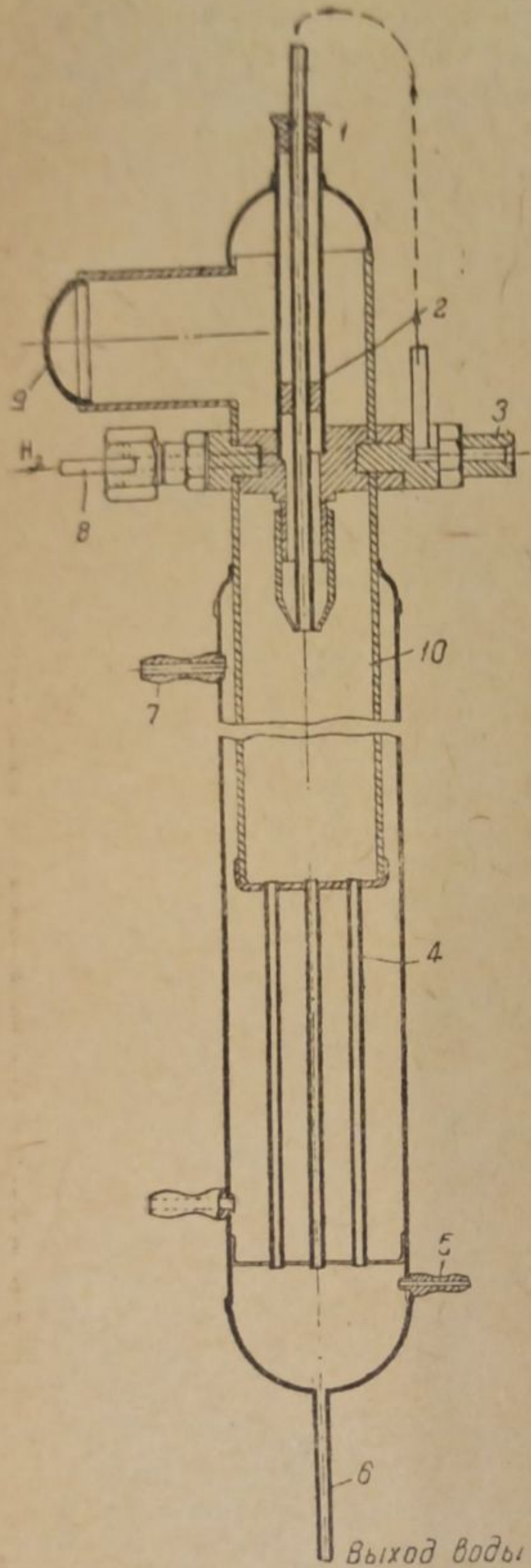


Рис. 5. Схема печи для сжигания  $H_2-O_2$  смеси В. Э. И.

Изложенная выше схема автоматического регулирования процесса горения функционирует безотказно уже более года и практически не требует наблюдения.

На рис. 5 представлена схема печи, которая состоит из толстостенной медной трубы (10), заполненной пемзой, форсунки, трубчатого холодильника (4), сборника влаги с штуцером для ее вывода (6), предохранительного „клапана“ (9).

Водород и концентрат ( $O_2$ ) поступают в печь по линии (8) и (3), концентрат — в внутреннюю трубку форсунки, а водород — в кольцевой зазор. Внутренняя трубка строго центрирована фарфоровым кольцом (2), а сверху резиновой пробкой (1), которые одновременно изолируют внутреннюю трубку форсунки от корпуса печи. При зажигании смеси искра проскакивает между внутренней трубкой форсунки и корпусом печи.

При пуске печь продувается водородом (во избежание большого количества гремучей смеси), включается автобобина, и постепенно подается кислород. При зажигании смеси получается глухой звук, показание реометра на выходе газа резко падает, вода, вытекающая из холодильника, нагревается. Пламя из форсунки ударяется в пемзу. При проходе через пемзу газы дополнительно дожигаются, а сконденсировавшиеся в трубках холодильника пары воды стекают через водяной затвор.

Инертный остаток после печи содержит еще значительные количества  $H_2$  и  $O_2$ . Этот остаточный газ поступает непосредственно из печи через штуцер (5) в другую печь, наполненную медью и окисью меди. Совмещение работы этих двух печей оказалось весьма эффективным. Так, при избытке 2—3%  $H_2$  в выходящем газе можно получить остаточный газ с незначительным содержанием кислорода (0.3—0.5%).

Предохранительный „клапан“ представляет собой обыкновенную пластинку из листового свинца. В случае образования взрыва происходит разрыв этой пластинки, а сама печь полностью сохраняется.



Печь и описанное выше приспособление для автоматического регулирования процесса горения функционируют безотказно. Можно только отметить, что в кислородном контактном реометре происходит поверхностное окисление ртути, что ухудшает контакт. Это обстоятельство требует тщательной осушки ртути и периодической смены ее.

Содержание  $Kr + X$  в остаточном газе после сжигания достигает 5—7% а при повышенном содержании  $Kr + X$  в исходном концентрате (0.2%) — даже 9—10%.

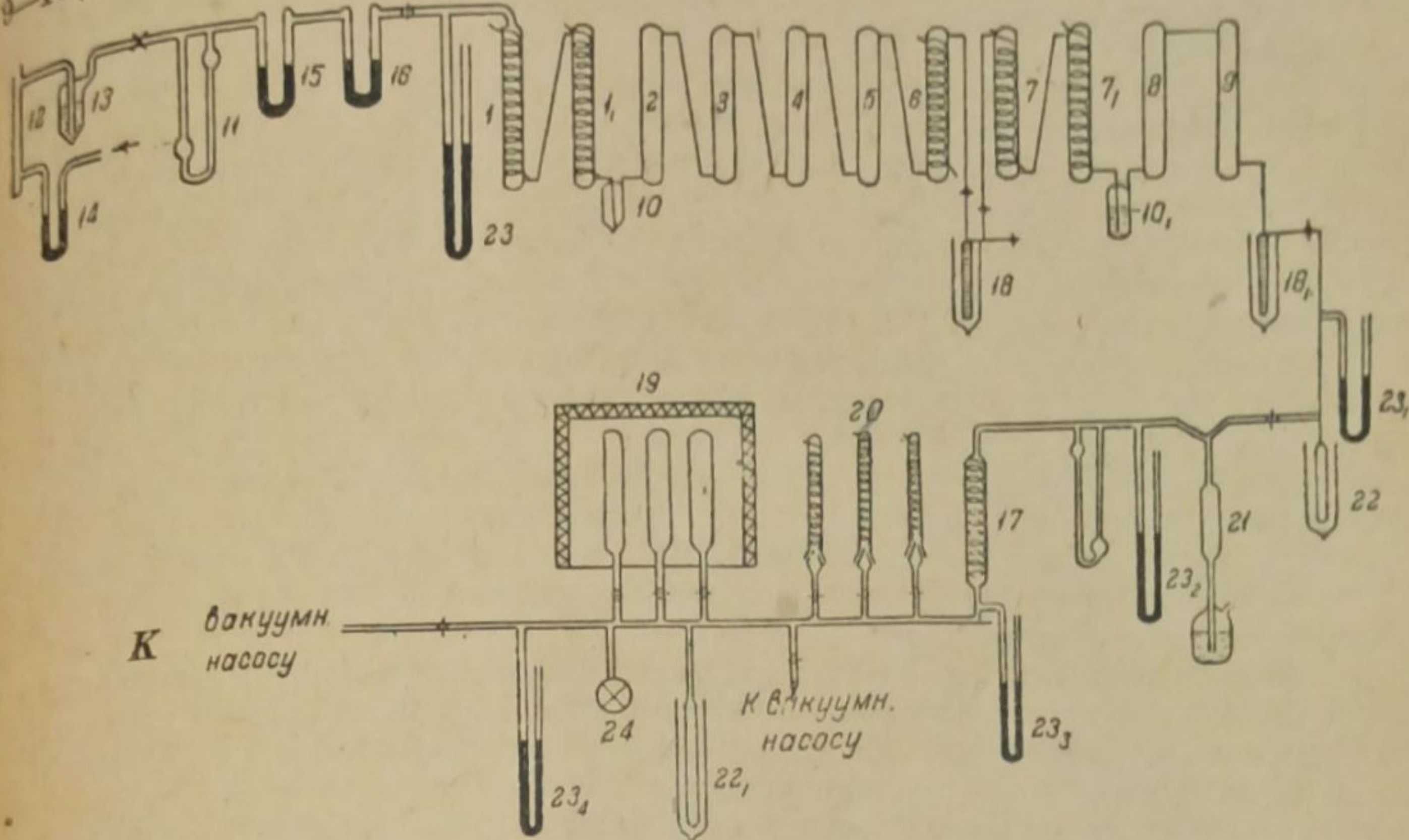


Рис. 6. Схема установки для окончательной очистки смеси  $Kr - X$ .

Надо отметить, что подобный метод переработки концентрата может иметь промышленное значение лишь при значительных концентрациях  $Kr$  в концентрате. В самом деле, при незначительном содержании  $Kr$  в концентрате потребуются большие количества водорода, что связано с большими капитальными и энергетическими затратами.

Последующие операции сводятся к выделению из остаточного после сжигания газа чистой  $Kr - X$  смеси, лишенной вредных для ламп накаливания примесей (влага, углеводороды, углекислота,  $O_2$ ). В процессе исследования состава остаточного после сжигания газа выявилось, что этот газ содержит весьма значительные количества углекислоты. Так как применяемый нами для сжигания электролитический водород не содержит углекислоты, а попадание углекислоты при работе с газообразным  $O_2$  в выносной конденсатор колонны, а тем самым в концентрат крайне сомнительно, то надо полагать, что углекислота образовывается в результате сгорания ацетилена, содержащегося в концентрате. При работе с жидким кислородом, т. е. когда осуществлялся частичный слив жидкого кислорода из основного конденсатора в выносной, наблюдалось повышенное содержание углекислоты в остаточном газе после сжигания концентрата.

На рис. 6 представлена схема установки для получения смеси в чистом виде, пригодной для наполнения ламп накаливания. Следует вновь отметить, что громоздкость представленной ниже схемы для окончательной очистки  $Kr - X$  смеси обусловлена исключительно высокими требованиями ламповой техники к чистоте газа. Незначительные примеси влаги,  $CO_2$ ,  $O_2$  приводят к быстрому



почернению лампы накаливания, к провисанию, обугливанию и разрушению нити накаливания. Доказано, что если в лампу накаливания, наполненную чистым газом ( $N_2$  или смесь  $Ar-N_2$ ) до 600 мм Hg, добавить 0,2 мм Hg воздуха, то это уже сказывается на качестве лампы: появляется помутнение и пр. Из этого примера явствует, что даже ничтожные примеси  $O_2$ , влаги, углеводородов совершенно недопустимы (кроме азота).

Газ после печной установки непрерывно пропускается (рис. 6) через раствор КОН (14),  $CaCl_2$  (12) и крепкую серную кислоту (13). Эта часть установки обеспечивает выделение основной массы  $CO_2$  и влаги. Далее газ пропускается через реометр (11), в цилиндры, наполненные сухим КОН (15 и 16), в ловушку (10) для выделения сконденсировавшихся паров воды. Из ловушки (10) газ проходит через ряд осушителей  $CaCl_2$ ,  $P_2O_5$  (2, 3, 4, 5) и поступает в печь с красным фосфором (6). Очищенный подобным методом газ поступает в конденсационный сосуд (18), погруженный в дьюар с жидким воздухом или азотом, а несконденсировавшиеся в сосуде (18) газы проходят две печи с окисью меди для выжигания  $H_2$ , а затем вновь в осушительную систему (8, 9) и во второй конденсационный сосуд (18), для улавливания остатков Kr. Описанная часть схемы обеспечивает непрерывный поток газа из печной установки и аккумулялирование ценного газа в конденсационном сосуде (18) и частично (18<sub>1</sub>).

Через определенные периоды (сутки, смена) жидкость из конденсационного сосуда (18) передается в конденсационный сосуд (22). Этот сосуд также погружен в дьюар с жидким азотом. Чистота газа может быть, ориентировочно, определена по показанию манометра (23): если газ содержит значительные примеси  $N_2$  и Ar, то упругость паров этой жидкости будет значительно выше упругости паров чистой  $Kr-X$  смеси.

Из конденсационного сосуда (21) газ засасывается ртутным насосом типа Теплера (21) и передавливается через трубку с фосфором (17) в печи с металлическим кальцием (20), а оттуда в стеклянные баллоны (19), размещенные в специальной печи для их обогрева при откачке.

Вполне очевидно, что баллоны (19) должны быть откачены самым тщательным образом — после их откачки при обогреве необходимо промыть баллоны предварительно очищенным инертным газом  $N_2$  и вновь откачать. Так как при наполнении лампы накаливания к  $Kr-X$  смеси дозирруется 2—3%  $N_2$ , то можно газ после трубки с фосфором направить в баллоны помимо печки с металлическим кальцием.

Окончательным критерием чистого газа служит лампа накаливания (24) — до отпайки баллонов с газом осуществляется наполнение лампы накаливания испытуемым газом. В случае отсутствия помутнения, перегорания нити можно считать газ достаточно чистым. Негетерированная лампа накаливания является исключительно чувствительным прибором для суждения о чистоте газа.

При пропускании газа в баллоны (19) часть ценного газа остается в коммуникации. Во избежание потерь газа припаян маленький конденсационный сосуд (22) для аккумулялирования в нем остатков газа из коммуникации.

При наличии в конденсационном сосуде (22) значительных примесей  $N_2$  и Ar вполне допустимо осуществить при температуре жидкого  $N_2$  фракционированную отгонку летучих фракций  $N_2$  и Ar с целью получения чистой криптоно-ксеноновой смеси. Подобную операцию можно осуществить с газом, полученным после печной установки, ибо этот газ, как мы указывали, содержит уже 7—8%  $Kr+X$ .

По мере отгонки летучих фракций наступает состояние насыщения, а затем  $Kr-X$  смесь начинает отлагаться в виде белых наслоений на стенках аппарата. Давление в конденсационном сосуде (22) при этом постепенно падает до достижения упругости паров Kr при данной температуре (жидкий азот). При этом конденсационный сосуд (22) освобождается от дьюара с жидким азотом, и вся криптоно-ксеноновая смесь переводится через трубку с фосфором (17) в стеклянные баллоны (19).



Естественно, что при фракционном испарении жидкости из сосуда (22) с целью отгонки летучих фракций  $N_2$  и  $Ar$  целесообразно лишь первые фракции выбрасывать в атмосферу, а остальные фракции надо подвергнуть вторичной переработке с целью извлечения улетучившейся части  $Kr + X$ . В связи с этим крайне важно выяснить, как велики потери  $Kr$  при фракционированной отгонке летучих компонентов.

Для решения поставленной выше задачи нами были произведены методом графического интегрирования вычисления процесса фракционного испарения  $O_2 - Kr$  смеси при  $T = 88,5^\circ K$ , т. е. для случая менее благоприятного, ибо мы оперировали с более низкой температурой жидкого азота ( $167,32^\circ K$ ) и с более летучими компонентами. Результаты наших вычислений представлены на рис. 7. Нанесенные три кривые выражают зависимость состава газовой и жидкой фаз и процента использования  $Kr$  в зависимости от объема испарившейся смеси. В качестве исходной точки взята жидкость состава  $5\% Kr$  и  $95\% O_2$ . Как видно из рис. 4, при испарении  $70\%$  жидкости не наблюдается значительных потерь  $Kr$ , а далее следует отгоняемый газ аккумулялировать для последующей обработки.

Представляется возможным последующий процесс фракционного испарения обогащенной криптоном и ксеноном жидкости осуществлять не вакуум-насосом, а адсорбентом,\* погруженным в дьюар с жидким азотом. Подобный процесс дистилляции дает значительную гарантию от потерь  $Kr + X$ . Можно также весь процесс фракционной отгонки осуществлять через адсорбционную установку по схеме: конденсационный сосуд, погруженный в дьюар с жидким азотом, теплообменник, вакуум-насос, обратно в теплообменник, адсорбент и в атмосферу, газгольдер или вновь в ректификационную колонну.

Независимо от метода переработки концентрата с целью получения чистой  $Kr - X$  смеси остается необходимость в самой тщательной очистке конечного продукта от примесей влаги,  $O_2$ , углеводородов.

В заключение следует осветить методику анализа исследуемых газов. Мы уже упоминали, что наличие ничтожных примесей  $O_2$ , влаги, углеводородов аналитически весьма трудно выявить, а поэтому для суждения о чистоте конечного продукта мы применяем негетерированную лампу накаливания, которая при зажигании весьма чувствительна к вредным примесям.

Однако в процессе работы приходится производить анализы бинарных смесей  $Kr - Ar$ ,  $Kr - N_2$ ,  $Kr - X$ ,  $Kr - O_2$ . Подобные анализы мы осуществляем с помощью газовых весов типа А. Штока и А. Риттера.<sup>19</sup> То обстоятельство, что криптон, а тем более  $X$  обладают значительной плотностью, позволяет производить анализы упомянутых бинарных смесей по методу определения плотности бинарной смеси с соответствующим пересчетом на ее состав. Продолжительный опыт нашей работы с этими весами подтверждает, что для анализа бинарных смесей известного качественного состава ( $Kr - O_2$ ;  $Ne - He$ ;  $Ar - Kr$  и др.) этот прибор вполне себя оправдывает и позволяет весьма быстро и с достаточной точностью производить требуемые измерения.

На базе получаемой нами чистой криптоно-ксеноновой смеси приступлено к выпуску опытных образцов криптоновых лампочек. Наши опыты позволяют

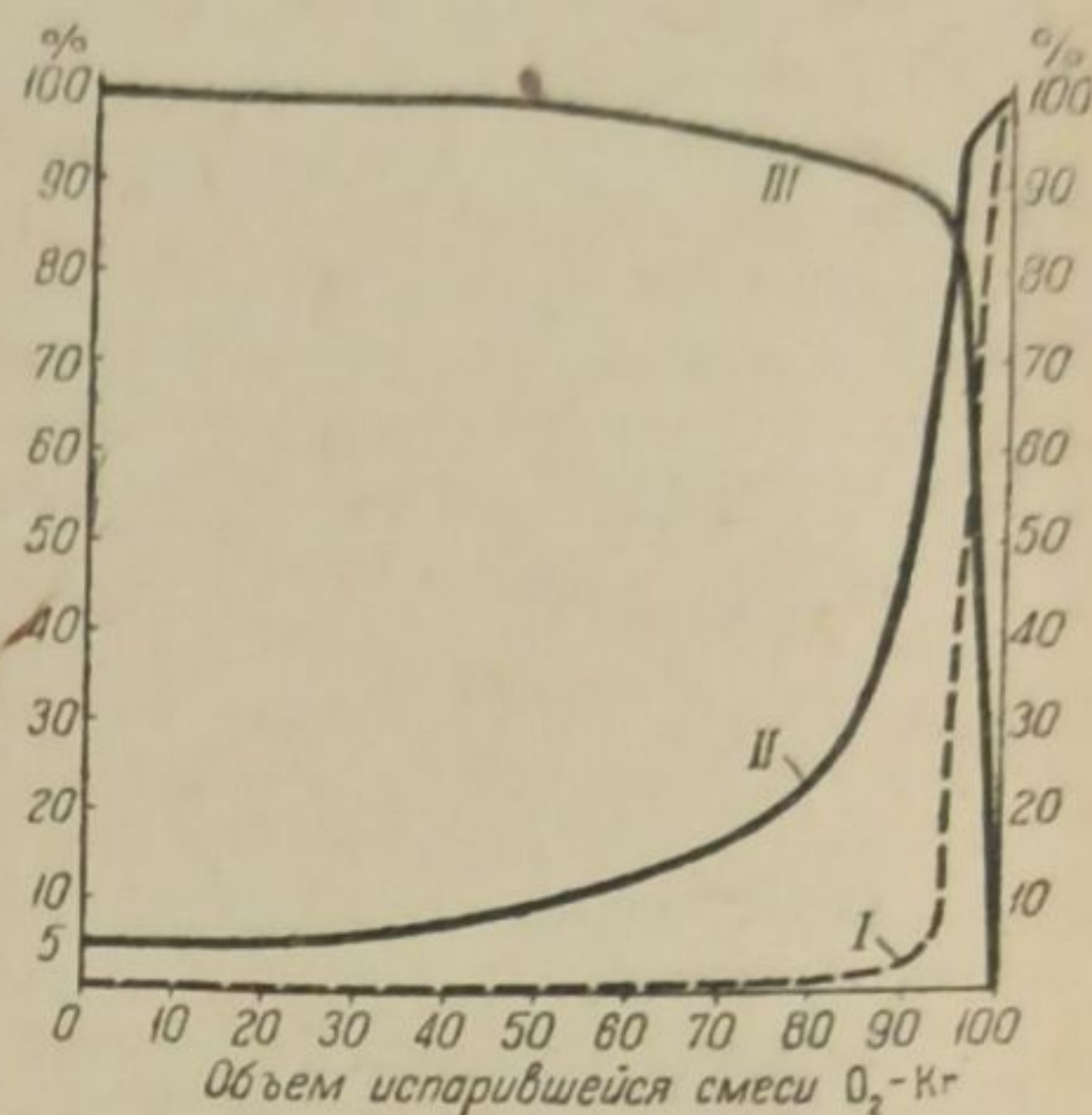


Рис. 7. Фракционированное испарение кислородно-криптоновой смеси.  $T = 88,5^\circ K$ .

I — %  $Kr$  в паре; II —  $Kr$  в жидкости;  
III — % использования  $Kr$ .

\* См. последующие сообщения.



поставить вопрос о необходимости осуществления отбора, в качестве побочного продукта, Кг—Х концентрата со всех действующих и подлежащих пуску кислородных и азотных аппаратов, ибо выяснилось, что подобный отбор концентрата не оказывает существенного влияния на режим и производительность основного ректификационного аппарата. Представляется вполне реальной основанная на организационной схеме работы, при которой полученный на различных заводах концентрат газифицируется и в сжатом виде доставляется на центральную станцию-лабораторию для окончательной переработки (подобные работы осуществлялись фирмой Линде). Все проектируемые кислородные и азотные аппараты, установки для получения обогащенного воздуха должны быть снабжены дополнительной аппаратурой для получения криптонового концентрата.

Следует, наконец, реализовать сравнительно несложную работу по выделению Кг и Х из циркуляционных газов в установках для синтеза аммиака. Экспериментальная работа выполнена совместно с Гурвичем, В. Верниковским и В. Антоновой, которым автор выражает свою признательность.

### Выводы

1. Освещено промышленное значение Кг и Х и указаны основные пути их получения.
2. Дано описание опытной установки для отбора Кг—Х смеси в качестве побочного продукта ректификационных колонн. Выявлена степень накопления Кг в конденсаторе основной колонны.
3. Изложена принципиальная схема и методика работы по извлечению Кг—Х смеси из концентрата путем сжигания с водородом. Изложены результаты работ по получению Кг—Х смеси высокой чистоты, пригодной для наполнения ламп накаливания.
4. Указаны другие возможные методы извлечения Кг—Х смеси путем фракционного испарения, десорбции газовых смесей. Сообщена методика анализа бинарных смесей, содержащих Кг и Х (Кг—О<sub>2</sub>; Кг—Аг и др.).

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Köhler. Licht und Lampe, 26 (1936); Genie Civil, № 17, 363—364 (1936); Technical modern, vol. XXIX, № 1, 25—26 (1937).—2. W. Ramsay; M. Travers. Proc. Roy. Soc., 63, 405 (1898); W. Ramsay. Proc. Roy. Soc., 71, 421 (1903).—3. В. В. Мооре. Proc. Roy. Soc., 81, 195 (1908).—4. Antropoff. Z. Elektrochemie, 25, 269 (1919).—5. G. Dambobler. Z. Elektrochemie, 41, 2 (1935).—6. Valentiner и Schmidt. Ber. Berl. Akad., 816 (1905).—7. F. W. Aston. Proc. Roy. Soc., 103, 462 (1923).—8. K. Peters и K. Well. Z. Phys. Ch., A, 148, 1 (1930).—9. Moureu и Leparre. C. r., 183, 171 (1926).—10. J. Dewar. Proc. Roy. Inst., 18; 433, 745 (1906).—11. W. Ramsay; M. Travers. Z. Phys. Ch., 38, 641 (1901).—12. F. Allen и R. B. Moore. J. am. Ch. Soc., 53, 2522 (1931).—13. K. Peters и K. Well. Z. Phys. Ch., 148, 27 (1930).—14. W. Keesom, J. Mazur, J. J. Meihuizen. Commun. Leiden, № 238a.—15. E. Justi. Phys. Z., 36, 571 (1935).—16. Meihuizen и C. A. Grommelin. Physica, № 1 (1937).—17. M. V. Stakelberg. Z. Phys. Ch., A, 170, 262 (1934).—18. В. Г. Фастовский. Ж. Хим. Пром., № 20 (1934).—19. A. Stock, A. Ritter. Z. Phys. Ch., 119, 333 (1926); Z. Phys. Ch., 124, 204 (1926); Z. Phys. Ch., 126, 172 (1927); Z. Phys. Ch., 139, 47 (1928). В. Фастовский и И. Гурвич. Завод. лаборат., № 1 (1932).

Поступило в Редакцию  
25 ноября 1938 г.



## L'OBTENTION DU CRYPTON ET DU XÉNON

V. G. Fastovskij

1. L'auteur démontre la valeur industrielle de Kr et de X, et il indique les méthodes principales de leur obtention.
2. Il décrit une installation expérimentale servant à dégager le mélange de Kr—X en qualité de sous-produit des colonnes de rectification. Le degré de l'accumulation de Kr dans le condenseur de la colonne principale est déterminé.
3. Le schème de principe et la méthode de dégagement du mélange de Kr—X du concentrate au moyen de la combustion avec l'hydrogène sont exposés. Les résultats des travaux d'obtention du mélange de Kr—X de haute pureté, convenant à en remplir les lampes à incandescence, sont cités.
4. L'auteur désigne d'autres méthodes possibles pour dégager le mélange de Kr—X au moyen de l'évaporation fractionnaire et de la désorption des mélanges gazeux. Il expose une méthode d'analyse des mélanges binaires à teneur en Kr et en X (Kr—O<sub>2</sub>; Kr—Ar, etc.)