

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

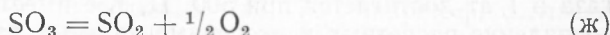
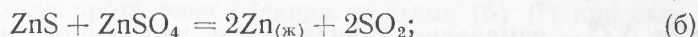
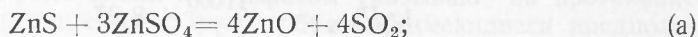
Н. П. ДИЕВ и А. И. ОКУНЕВ

**О ВОЗМОЖНЫХ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
СУЛЬФИДА ЦИНКА**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 III 1954)

Целью настоящей работы являлось изучение реакций, протекание которых вероятно при окислении порошкообразного сульфида цинка в твердом состоянии. Изучение возможных побочных реакций представляет интерес для решения вопроса их практической осуществимости и роли при окислении сульфида цинка, а также для выяснения отдельных сторон механизма окисления сульфидов, в частности сульфида цинка.

К побочным реакциям при окислении сульфида цинка можно отнести следующие взаимодействия (в пределах температур 500—900°):



и другие.

Реакции (г), (д) и (ж) здесь не рассматриваются, как достаточно хорошо изученные.

Анализ условий равновесия реакций (а), (б), (в) и (е) производился без учета возможных образований растворов между конденсированными фазами. Каждая из рассматриваемых систем обладает двумя степенями свободы. Однако ввиду постоянства давления газов при обжиге (~1 ат), равновесный состав газов становится независимым от общего давления, в соответствии с чем он будет определен заданием температуры.

Для термодинамического анализа были использованы справочные данные ⁽¹⁾ и следующие уравнения теплоемкостей для кислорода и сернистого газа, составленные авторами на основе экспериментальных данных ⁽²⁻⁷⁾:

$$C_{p, \text{O}_2} = 8,18 + 0,45 \cdot 10^{-3} T - 2,83 \cdot 10^5 T^{-2} (0,5\%; 500-3000^\circ \text{K});$$

$$C_{p, \text{SO}_2} = 13,35 + 0,22 \cdot 10^{-3} T - 6,65 \cdot 10^5 T^{-2} (0,5\%; 400-2500^\circ \text{K}).$$

Ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных по теплоемкости сульфата цинка уравнение для его молярной теплоемкости было составлено из уравнений теплоемкости других сульфатов ⁽¹⁾ с

использованием известного правила В. А. Киреева⁽⁸⁾ для однотипных реакций:

$$C_p, \text{ZnSO}_4 = 21,45 + 17,65 \cdot 10^{-3} T \quad (10\%; 298-1200^\circ\text{K}).$$

Результаты термодинамического анализа, выполненного методом Темкина — Шварцмана, для температурного интервала 500—900 °C удовлетворительно описываются следующими уравнениями (с точностью 0,5%):

реакция (а):

$$\Delta Z_T^0 = 97120 - 126,0 T; \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = -\frac{5370}{T} + 6,88; \quad (2)$$

реакция (б):

$$\Delta Z_T^0 = 138900 - 91,05 T; \quad (3)$$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = -\frac{15180}{T} + 9,95; \quad (4)$$

реакция (в):

$$\Delta Z_T^0 = 145360 - 57,4 T; \quad (5)$$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = -\frac{31770}{T} + 12,56; \quad (6)$$

реакция (е):

$$\Delta Z_T^0 = 50325 - 37,84 T; \quad (7)$$

$$\lg P_{\text{SO}_2} = -\frac{11000}{T} + 8,27, \quad (8)$$

где ΔZ_T^0 — изменение стандартного изобарного потенциала реакции; P — равновесное давление газа; T — абсолютная температура.

Экспериментальные данные по реакции (а) относятся к температурам ниже 480 °C⁽⁹⁾, причем давление SO_2 в 1 ат развивается, согласно этим данным, при 480 °C. По нашим расчетам, охватывающим более высокий температурный интервал (500—900 °C), равновесное давление сернистого газа в 1 ат достигается при 500 °C, т. е. имеет место удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

При окислении сульфидов парциальное давление сернистого газа в газовой фазе равно примерно 0,1—0,2 ат. В этих условиях, согласно (2), реакция (а) термодинамически возможна начиная с 425 °C. Напротив, реакция (б), согласно уравнению (4), невозможна, так как P_{SO_2} в газовом потоке много выше P_{SO_2} , равновесного по реакции (б).

Уравнение (6) показывает, что реакция (в) в условиях обжига также невозможна.

Уравнение (8) дает значения равновесных давлений SO_3 над сульфатом и указывает, таким образом, условия, определяющие образование или разложение сульфата цинка в зависимости от содержания SO_3 в газовой фазе. Интересно отметить, что полученные нами расчетные данные показывают удовлетворительное совпадение с экспериментальными⁽⁹⁾.

Изучение кинетики реакций (а), (в) и (е) производилось проточным методом в токе азота на установке, подобной употребляющейся в работе⁽¹⁰⁾. Скорость потока азота была 5 л/час. В качестве исходных продуктов использовались химически чистые ZnO , ZnS и ZnSO_4 , последний после предварительного обезвоживания.

Навеска исходных продуктов при изучении реакции (а) составлялась в стехиометрическом отношении и была равна 1,1034 г. Степень протекания (законченности) реакции контролировалась титрованием выделяющегося SO_2 (раствором иода) и взвешиванием остатка.

Опыты были выполнены при температурах 500; 600; 700 и 800° Ц; результаты представлены на рис. 1 в координатах процент законченности реакции — время.

Для протекания реакции характерны три периода: 1) отсутствие выделения сернистого газа (индукционный); 2) рост скорости реакции и 3) уменьшение скорости реакции. При этом индукционный период тем больше, чем ниже температура опыта.

На рис. 2 представлена зависимость скорости реакции от обратной температуры при различной степени законченности реакции (10 и 20%). Из рис. 2 видно, что точки, выражающие зависимость $\lg w$ от $1/T$ при различной степени законченности реакции, удовлетворительно укладываются на прямых, причем последние параллельны друг другу. Это означает, что кажущаяся энергия активации процесса остается примерно постоянной, равной 21000 кал/моль.

Количество выделяющегося SO_2 , вес и анализ остатка при взаимодействии сульфида цинка с сульфатом указывают на протекание взаимодействия по реакции (а). Таким образом, имеющиеся предположения о преобладающем протекании реакции по схеме (б) ⁽⁹⁾ при окислении сульфида цинка не оправданы. Параллельное протекание реакций по схеме (а) и схеме (б) с образованием газобразного цинка в нейтральной атмосфере в принципе возможно. Однако выход по реакции (б) чрезвычайно мал в сравнении с реакцией (а). Так например, согласно рис. 1 степень протекания взаимодействия сульфида цинка с сульфатом при 700° Ц за 20 мин. составила около 75%. За это время объем пропущенного над системой азота составил 6 л. Если допустить, что реакция (б) достигала состояния равновесия, то максимальная степень протекания реакции была бы равна 0,3% против 75%, найденных экспериментально. Полученный результат показывает, что влиянием реакции (б) при окислении сульфида цинка можно пренебречь.

Тот же вывод может быть сделан и по отношению реакции (в). Опыты по изучению этой реакции показали, что даже в токе азота (т. е. при отсутствии сернистого газа в начальной газовой фазе) при температуре 900° Ц законченность реакции за 30 мин. составила менее 1%.

Кинетика реакции диссоциации сульфата цинка изучалась неоднократно ⁽⁹⁾. Мы преследовали лишь цель получения данных, необходимых для определения энергии активации процесса диссоциации сульфата цинка.

Изучение кинетики диссоциации сульфата цинка производилось в токе азота с навеской сульфата в 1 г. Продукты диссоциации SO_2 и SO_3 пропускались через поглотительные колбы, в последних происходило окисле-

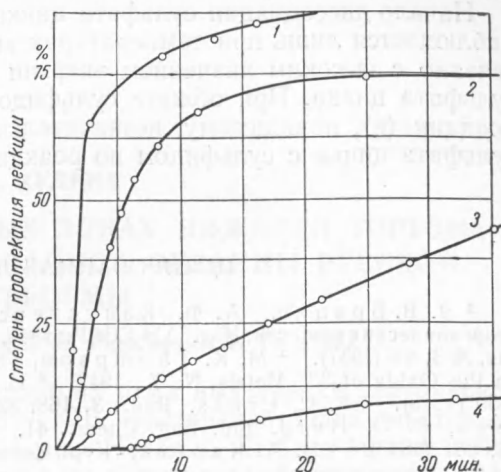


Рис. 1. Кинетика взаимодействия сульфида цинка с сульфатом цинка. 1—800° Ц; 2—700° Ц; 3—600° Ц; 4—500° Ц

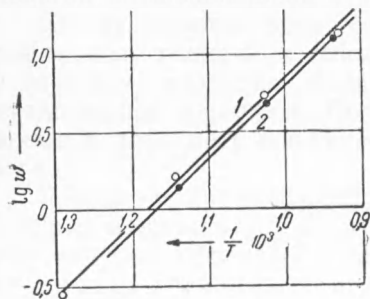


Рис. 2. Зависимости скорости взаимодействия сульфида и сульфата цинка от обратной температуры и степени протекания реакции. 1—10% реакции, 2—20% реакции

ние SO_2 до SO_3 (при помощи иода). Скорость реакции определялась всей серой, находящейся в поглотительных растворах в виде ионов SO_4^{2-} . Определение количества серы производилось методом осаждения.

Кажущаяся энергия активации, рассчитанная из экспериментальных данных, оказалась равной 66500 кал/моль.

Начало диссоциации сульфата цинка, по многочисленным данным (⁹), наблюдается лишь при температурах выше 600—650 °C, что может быть связано с высоким значением энергии активации процесса диссоциации сульфата цинка. При обжиге сульфидов разрушение сульфата цинка по реакции (е), повидимому, незначительно в сравнении с взаимодействием сульфата цинка с сульфидом по реакции (а).

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, 1949. ² А. М. Самарин, Сов. металлургия, № 3, 18 (1937). ³ М. К. Thompson, The Total and Free Energies of Formation on the Oxide of 32 Metals, N. Y., 1942. ⁴ H. M. Spenser, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1859 (1945). ⁵ P. C. Cross, *ibid.*, **3**, 168, 825 (1935). ⁶ M. Sonders, C. S. Matthews, C. O. Hurd, Ind. Eng. Chem., **41**, 1037 (1949). ⁷ D. H. Gordon, *ibid.*, **35**, 851 (1943). ⁸ В. А. Киреев, Курс физической химии, 1951. ⁹ В. И. Смирнов, Окислительный обжиг медных руд и концентратов, 1938. ¹⁰ Д. М. Чижиков, Г. С. Френц, Б. Л. Трацевичкая, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1949).