Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ОКУНЕВ, Н. П. ДИЕВ и Л. А. ПОПОВКИНА

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 18 III 1955)

Большинство работ по окислению сульфидов посвящено главным образом изучению химизма процесса. Процесс окисления сульфидов является гетерогенным и экзотермическим. Для подобных реакций существенное значение имеют как диффузия газовых реагентов, так и явления теплопередачи ([1]).

Здесь можно ожидать осуществления при соответствующих условиях одного из трех режимов окисления: кинетического, диффузионного или промежуточного, в зависимости от соотношения величин константы скорости кристалло-химического превращения k и коэффициентов встречной диффузии газов D через твердые продукты реакции.

При низких температурах, пока скорость реакции мала по сравнению со скоростью диффузии (кинетическая область), суммарная скорость реакции определяется истинной кинетикой на поверхности и экспоненциально возрастает с температурой согласно закону Аррениуса. Но это возрастание продолжается лишь до тех пор, пока скорость реакции не сделается сравнимой со скоростью диффузии. В дальнейшем процесс перейдет в диффузионную область, где скорость его всецело определяется скоростью диффузии и лишь весьма слабо возрастает с температурой. При такой зависимости скорости выделения тепла от температуры и при определенных условиях теплоотвода возможны три стационарных тепловых режима, из которых средний оказывается неустойчивым, верхний отвечает протеканию в диффузионной и нижний — в кинетической области. Воспламенение поверхности представляет собою скачкообразный переход от нижнего к верхнему стационарному тепловому режиму ([1]).

Выяснение факторов, определяющих режим окисления и условия воспламенения поверхности сульфида, представляет несомненный интерес. Окисление сульфидов в металлургии и химической технологии осуществляется обжигом на подах, во взвешенном состоянии (сюда же можно условно отнести и обжиг в кипящем слое) и так называемым спекающим обжигом. Соответствующие им условия эксперимента будут носить различный характер. В настоящей статье приводятся результаты изучения окисления порошкообразного сульфида в лодочке. Для экспериментального изучения был избран чистый сульфид цинка из соображений простоты контроля скорости реакции ввиду отсутствия накопления сульфатов в продуктах обжига.

Окисление сульфида цинка производилось проточным методом. Навеска сульфида равнялась 0,25 г. Скорость газового потока была 5 л/час. Скорость окисления фиксировалась по выделению сернистого газа. Возможность использования этого метода контроля была подтверждена предварительными опытами, показавшими незначительное присутствие сульфата в огарке (0—2,5%).

Изучение изменения скорости окисления сульфида цинка w от температуры при низкотемпературном окислении (воздухом и чистым кислородом) проводилось в условиях непрерывно и равномерно возрастающей температуры ([2]). В следующей серии опытов окисление выполнялось при температурах 700; 900; 1100° при различных парциальных давлениях кислорода в газовом потоке.

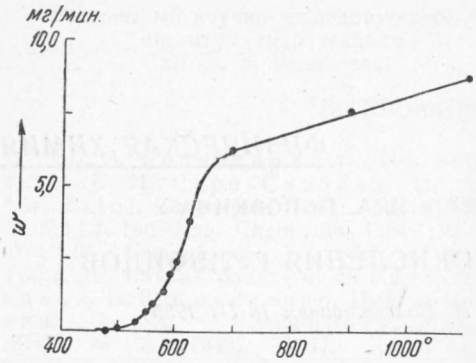

Рис. 1. Зависимость скорости w окисления сульфида цинка воздухом от температуры

На рис. 1 нанесены скорости окисления сульфида цинка воздухом при 470—1100°. Кривая имеет две резко отличающиеся друг от друга ветви: нижнюю, отвечающую кинетической области, и верхнюю — диффузионной области. В свете изложенной выше теории ([1]) скачкообразный переход от нижнего режима к верхнему представляет собой момент воспламенения поверхности сульфида.

Как данные, нанесенные на рис. 1, так и результаты упоминавшихся выше других опытов приведены на рис. 2 в координатах $\lg w - 1/T$. Они показывают, что, как и следовало ожидать, скорость окисления сульфида цинка с ростом температуры изменяется по экспоненциальному закону. При этом кривая зависимости $\lg w$ от $1/T$ претерпевает перегиб и условно может быть разделена на три участка *а, б, в*. Кажущаяся энергия активации процесса на участке *а* равна 44 000—49 000 кал/моль, на участке *б* 25 000 кал/моль, т. е. имеет место падение величины энергии активации примерно в два раза. Попутно отметим, что этот результат находится в согласии со схемой реагирования, изложенной Б. Я. Зельдовичем ([3]). И наконец, на участке *в* энергия активации процесса равна примерно 3000 кал/моль.

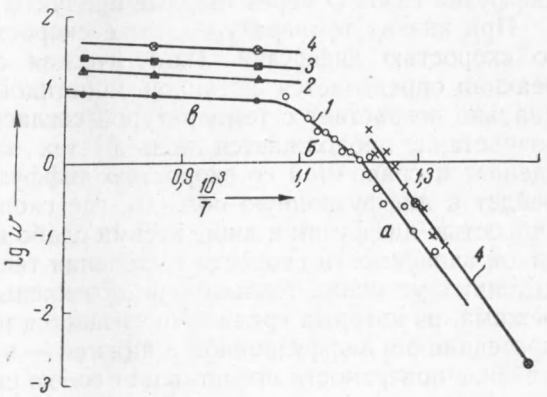

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости окисления сульфида цинка от обратной температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. *1* — воздух; *2* — 40 % O_2; *3* — 60% O_2; *4* — кислород

Изложенное выше, как и характер кривой рис. 1, указывают, что на участке *а* осуществляется кинетический режим, на участке *в* — диффузионный, а отрезок *б* представляет собой так называемую переходную область. Последняя занимает сравнительно небольшой температурный интервал и в зависимости от условий окисления, видимо, может быть исчезающе малой.

При окислительном обжиге цинковых сульфидных концентратов в промышленных печах, протекающем при температурах выше 800°, реализуется, таким образом, диффузионный режим. То же заключение может быть сделано и относительно сульфидов меди, железа и др. ([4]) и только, повидимому, в некоторых случаях сульфатизирующего обжига процесс окисления находится в кинетической области.

Для одного и того же сульфида простирание кинетической области зависит от крупности зерен сульфида, парциального давления кислорода

в газовой фазе и скорости газового потока. В то время как повышение дисперсности материала приводит к уменьшению кинетической области, повышение скорости газового потока, напротив, ведет к ее увеличению ([1], [2]).

Из рис. 2 следует также, что при окислении сульфида цинка чистым кислородом (в кинетической области) и воздухом, обогащенным кислородом (в диффузионной области), энергия активации сохраняется примерно одинаковой в сравнении со случаем окисления воздухом. Из других данных ([4]) по окислению сульфидов железа, меди и цинка в диффузионной области также следует, что энергия активации процесса сохраняется постоянной при изменении концентрации кислорода в газовом потоке от 10 до 100%. Этот результат показывает, что с повышением парциального давления кислорода в газовой фазе вплоть до $p_{O_2} = 1$ ат скорость процесса окисления сульфидов как в кинетическом, так и диффузионном режимах лимитируется одной и той же стадией.

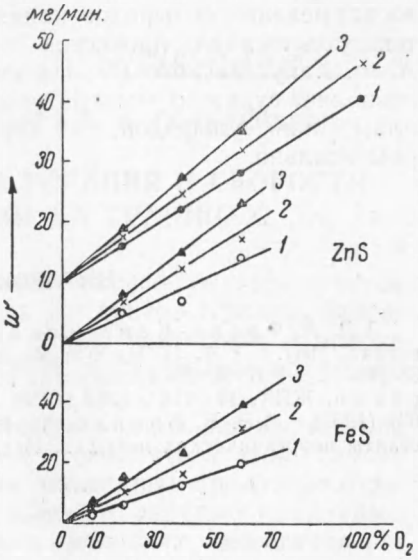

Рис. 3. Зависимость скорости окисления сульфидов цинка и железа в диффузионной области от парциального давления кислорода в воздушно-кислородной смеси. *1* — 700°; *2* — 900°; *3* — 1100°

Анализ влияния парциального давления кислорода в газовой фазе на скорость окисления сульфида цинка в диффузионной области (рис. 2) указывает на первый порядок реакции по кислороду (см. рис. 3, на котором нанесены результаты выполненного нами анализа некоторых других работ ([4])).

На основании рис. 2 и имеющихся литературных данных можно придти к заключению, что порядок реакции окисления сульфидов в кинетической области является дробным. Зависимость скорости реакций окисления сульфидов в кинетической области от парциального давления кислорода удовлетворительно описывается уравнениями типа либо $w = kp^n$, либо $w = kp/(B + p)$, где w — скорость, p — парциальное давление кислорода в газовой фазе, k, B, n — константы, причем $n \leqslant 1$. Последнее обстоятельство указывает также на адсорбционный характер процессов окисления.

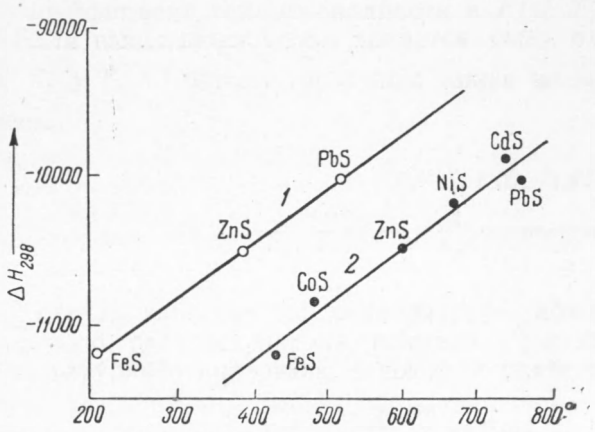

Рис. 4. Зависимость между температурами заметного выделения сернистого ангидрида (кривая *1*) и воспламенения (кривая *2*) сульфидов от ΔH_{298} реакции окисления

Исходя из связи воспламенения поверхности сульфида с переходом процесса в диффузионную область горения, можно ожидать, что воспламенение различных сульфидов будет происходить примерно при одинаковом количестве выделяющегося тепла, т. е. должна существовать связь между

температурой воспламенения их, найденных при одинаковых условиях эксперимента, и тепловым эффектом реакций окисления сульфидов. При этом и скорости реакций будут примерно равны. Подобная зависимость обнаружена для некоторых других гетерогенных процессов ([5]).

На рис. 4 представлена графически зависимость между температурами воспламенения и заметного выделения сернистого ангидрида и тепловыми эффектами реакций окисления сульфидов при 25°. Температуры воспламенения сульфидов приняты по литературным данным, изменения теплосодержания процессов подсчитаны по данным Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского ([6]). Наличие зависимости, приводимой на рис. 4, позволяет судить о температурах «начала» реакций и температурах воспламенения сульфидов, для которых эти величины не определены экспериментально.

Поступило
14 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 1947. [2] А. Л. Цефт, М. А. Абдеев, Тр. Уральск. индустр. инст., сб. 18, 33 (1944). [3] Б. Я. Зельдович, ЖФХ, 13, 163 (1939). [4] Н. П. Диев, Ю. В. Карякин, ЖПХ, 11, 1112, 1389 (1938); 12, 1288 (1939). [5] В. А. Комаров, ДАН, 97, 621 (1952). [6] Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, 1949.