

*А. ДЖАНТУРЕЕВ*

## **КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $\text{PbO-Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$ и $\text{ZnO-Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$**

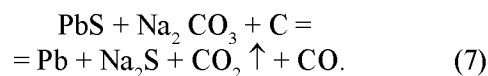
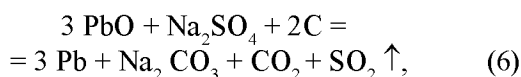
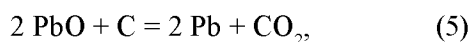
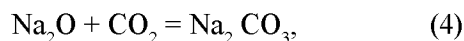
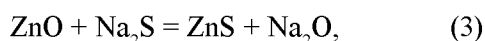
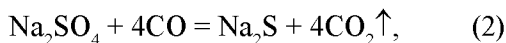
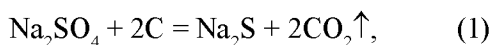
Приведены результаты исследования кинетики реакций в системах  $\text{PbO-Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$  и  $\text{ZnO-Na}_2\text{SO}_4\text{-C}$  при 700–1000 °С. Степень взаимодействия при 1000°С за 15 мин достигает 60%, а за 60 мин 95,9%.

В процессе плавки техногенных свинецсодержащих пылей в электропечи с сульфатом натрия или со смесью сульфата натрия и соды в восстановительной атмосфере при 1000–1200 °С протекает восстановление свинца из его различных соединений в жидкой содово-сульфидной ванне до металла [3].

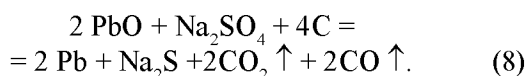
Плавка пылей с сульфатом натрия применяется для случая, когда составляющие пылей являются в основном оксидами. При этом происходит непосредственно взаимодействие оксидов свинца, цинка с сульфатом натрия и углеродсодержащим восстановителем.

Если в пылях преобладают сульфатные формы

свинца, цинка, то плавку пылей ведут со смесью сульфата натрия и соды в восстановительной атмосфере. В связи с этим необходимо было изучить скорость взаимодействия сульфата натрия в восстановительной атмосфере с оксидами свинца и цинка. В восстановительной атмосфере электротермической печи протекают следующие реакции:



Результизирующий процесс получения металлического свинца из окисленной формы свинца по реакциям (5)–(7) будет следующий:



Термодинамические расчеты основных реакций в диапазоне температур 1273–1473 К проводились на программном комплексе “Актан” [1, 2].

Из табл. 1 следует, что термодинамически более вероятно протекание реакции (1), (2) сульфата натрия с углеродом и оксидом углерода. Образующиеся продукты реагируются с образованием соды по реакции (4). Процесс получения металлического свинца из его окисленной формы по схеме сульфат натриевой восстановительной плавки суммарно отмывается реакцией (8).

Таблица 1. Термодинамические данные основных реакций, протекающих в электротермических печах при температуре 1273–1473 К

Температура, К	Фазовые состояния	G <sub>t</sub>
	<slia o>	
1	2	3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2C = Na <sub>2</sub> S + 2CO <sub>2</sub> (1)		
1273	lsl	-182,70
1323	lsl	-197,19
1373	lsl	-211,60

Окончание табл. 1

1	2	3
1423	lsl	-225,94
1473	lsl	-240,22
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4CO = Na <sub>2</sub> S + 4CO <sub>2</sub> (2)		
1273		-78,31
1323		-75,51
1373		-72,67
1423		-69,79
1473		-66,90
ZnO + Na <sub>2</sub> S = ZnS + Na <sub>2</sub> O (3)		
1273	slss*	91,61
1323	slss*	91,22
1373	slss*	90,61
1423	slsl	89,36
1473	sl*1	86,83
Na <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (4)		
1273	s*1	-146,54
1323	s*1	-141,39
1373	s*1	-136,31
1423	ll	-130,67
1473	ll	-124,01
PbO + C = Pb + CO (5)		
1273	lsl	-209,47
1323	lsl	-216,65
1373	lsl	-223,75
1423	lsl	-230,78
1473	lsl	-237,74
PbO + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2C = 3Pb + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> (6)		
1273	llsll	-303,68
1323	llsll	-319,99
1373	llsll	-336,20
1423	llsll	-352,32
1473	llsll	-368,35
PbS + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + C = Pb + Na <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> + CO (7)		
1273	s*1sll	-41,46
1323	s*1sll	-55,42
1373	s*1sll	-69,27
1423	llsll	-82,19
1473	llsll	-94,50
2PbO + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4C = 2PbS + Na <sub>2</sub> S + 2CO <sub>2</sub> + 2CO (8)		
1273	llss*1	-744,18
1323	llss*1	-768,57
1373	llss*1	-793,05
1423	llsll	-820,03
1473	llsll	-848,00
ZnO + Na <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> + C = Zn + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> (9)		
1273	slssl	-237,62
1323	slssl	-247,35
1373	slssl	-257,30
1423	slssl	-267,26
1473	SlS*1	-277,39

Восстановление оксида свинца углеродом по реакции (5), а также восстановление сульфата натрия в смеси с оксидом свинца углеродом (6) и взаимодействие сульфида свинца с карбонатом натрия под действием углерода (7) происходят при температуре 1423–1473 К.

Роль каждой из этих реакций определяется количеством реагентов в шихте и условиями ведения процесса, основностью среды и температурой.

Кинетику реакции изучали, используя прибор, состоящий из кварцевого сосуда, в который помещался тигель с навеской исходных компонентов. Кварцевый сосуд устанавливался в предварительно нагретую до заданной температуры разъемную электропечь. Для уменьшения распределения газообразных продуктов по системе хроматографическая колонка была заменена капилляром. Газообразные продукты реакции транспонировались из реакционной зоны потоком инертного газа гелия. Расход газа-носителя измерялся ротаметром и составлял 50 мл/мин.

Давление в системе напуска составляло  $1 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. Давление газа-носителя вдоль капилляра было постоянным и обеспечивалось вакуумированием системы масс-спектрометра. Это позволяло без дополнительных устройств получать высокую стабильность газового потока.

Весь поток газа из реакционного сосуда через капилляр поступает в источник ионов масс-спектрометра. Ионы формируются в узкий моноэнергетический пучок, который поступает затем в магнитный анализатор. На диаграмме регистрирующего потенциометра фиксировали зависи-

мость скорости реакции от времени.

**Взаимодействие в системе  $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{C}$ .** Исследования показали, что в соответствии со стехиометрическим соотношением реакции  $3\text{PbO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = 3\text{Pb} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$  при 700–1000 °С взаимодействие в системе  $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{C}$  идет с образованием металлического свинца (табл. 2, см. рис., А). Скорость взаимодействия с повышением температуры от 900 до 1000 °С увеличивается, при этом образуется жидкая фаза. На графике в координатах “скорость реакции – степень превращения” при всех температурах наблюдается резкое повышение скорости до максимума, а затем идет постепенное ее уменьшение. Это объясняется состоянием системы, приближающейся к равновесию.

Изменение скорости взаимодействия во времени и кривые скорость – степень превращения при исследуемых температурах имеют общий характер, т. е. скорость увеличивается до максимума, который наблюдается на графике при степени взаимодействия 10 % за 3–6 мин от начала опыта. Время достижения максимума тем больше, чем ниже температура в системе.

Степень взаимодействия при 700 °С за 15 мин составляет 23 %, а при 800 °С – 26 %, при 1000 °С она уже за 15 мин достигает 60 %, а за 60 мин – 95,9 %.

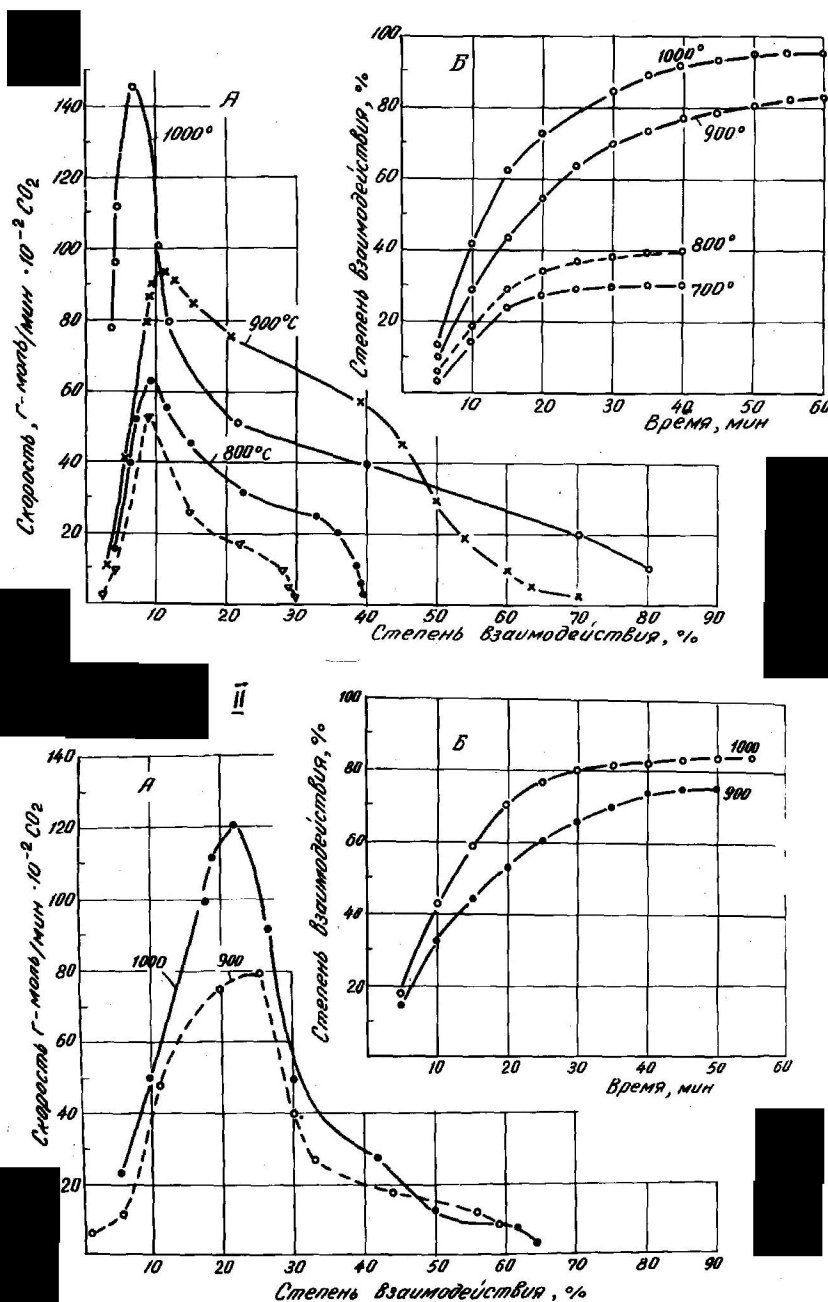
Анализ кинетических данных реакций позволил установить следующие закономерности. Кинетика суммарной реакции в системе  $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{C}$  описывается уравнением реакции первого порядка. Константа скорости по времени не-сколько возрастает до определенной

Таблица 2. Изменение степени и константы скорости взаимодействия в системе  $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{C}$  в зависимости от температуры

Время, мин	Температура, °С							
	700		800		900		1000	
	x	$\frac{1}{t} \ln \frac{l}{1-x}$	x	$\frac{1}{t} \ln \frac{l}{1-x}$	x	$\frac{1}{t} \ln \frac{l}{1-x}$	x	$\frac{1}{t} \ln \frac{l}{1-x}$
5	0,04	$0,80 \cdot 10^{-2}$	0,07	$1,45 \cdot 10^{-2}$	0,12	$0,60 \cdot 10^{-2}$	0,18	$9,98 \cdot 10^{-2}$
10	0,14	$1,528 \cdot 10^{-2}$	0,18	$1,989 \cdot 10^{-2}$	0,29	$3,22 \cdot 10^{-2}$	0,41	$5,247 \cdot 10^{-2}$
15	0,23	$1,75 \cdot 10^{-2}$	0,26	$2,00 \cdot 10^{-2}$	0,42	$3,65 \cdot 10^{-2}$	0,60	$6,10 \cdot 10^{-2}$
20	0,27	$1,61 \cdot 10^{-2}$	0,33	$2,00 \cdot 10^{-2}$	0,52	$3,664 \cdot 10^{-2}$	0,70	$6,54 \cdot 10^{-2}$
25	0,292	$1,34 \cdot 10^{-2}$	0,380	$1,90 \cdot 10^{-2}$	0,60	$3,665 \cdot 10^{-2}$	0,80	$6,44 \cdot 10^{-2}$

*Примечание.* x – степень взаимодействия в долях единицы.

Кинетика взаимодействия  
в системах: А – изменение скорости  
взаимодействия от степени  
превращения; Б – изменение  
степени взаимодействия во времени  
при постоянных температурах  
I – PbO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C;  
II – ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C



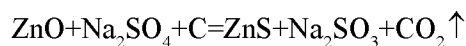
величины при каждой из рассматриваемых температур, а затем почти не изменяется (табл. 2). Зависимость константы скорости от температуры в исследованных интервалах температур (700–800 и 900–1000 °С) подчиняется уравнению Аррениуса.

Кажущаяся энергия активации суммарной реакции для интервала температур (700–800 и 900–1000 °С) при степени взаимодействия, равной 30 %, составляет соответственно 60,7 и 50,7 кДж/г·моль. Судя по величине температурных коэффициентов и кажущейся энергии активации,

процесс протекает в кинетической области. Большие скорости реакции взаимодействия и небольшие величины энергии активации в системе «сульфат натрия – оксид свинца – восстановитель» могут быть объяснены участием в процессе жидкой или газовой фаз.

Химический и фазовый анализы ряда проб показали, что при 900 и 1000 °С основное количество свинца (70–95 %) находится в форме металла (с повышением температуры количество металлического свинца возрастает), остальной свинец – в виде оксида и частично сульфида.

**Взаимодействие в системе ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C.**  
Скорость и степень взаимодействия в системе ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C в соответствии со стехиометрическим соотношением реакции



с повышением температуры с 900 до 1000 °C значительно возрастают.

Из рис. и табл. 3 следует, что при температуре 900 °C степень взаимодействия за 50 мин составляет 75 %, а при 1000 °C за то же время – 84 %. Графики зависимости скорости от степени превращения имеют сложный характер с обязательным максимумом.

Таблица 3. Изменение степени и константы скорости взаимодействия в системе ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C в зависимости от температуры

Время опыта, мин	Температура, °C			
	900		1000	
	x	$\frac{1}{t} \ln \frac{l}{1-x}$	x	$\frac{1}{t} \ln \frac{l}{1-x}$
5	0,151	3,206·10 <sup>-2</sup>	0,175	4,21·10 <sup>-2</sup>
10	0,325	3,955·10 <sup>-2</sup>	0,430	5,626·10 <sup>-2</sup>
15	0,440	3,881·10 <sup>-2</sup>	0,590	5,94·10 <sup>-2</sup>
20	0,535	3,827·10 <sup>-2</sup>	0,708	6,16·10 <sup>-2</sup>
25	0,606	3,72·10 <sup>-2</sup>	0,769	5,94·10 <sup>-2</sup>
30	0,659	–	0,801	–
35	0,702	–	0,809	–
40	0,740	–	0,826	–
45	0,749	–	0,835	–
50	0,751	–	0,840	–
55	–	–	0,844	–

Константа скорости взаимодействия в системе ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C после некоторого начального этапа возрастает, затем в течение продолжительного времени (25 мин) остается почти постоянной. Кажущаяся энергия активации для 900–1000 °C при 30 %-й степени превращения составляет 50,7 кДж/г·моль.

Одинаковые значения энергии активации (50,7 кДж/г·моль) для реакций в рассматриваемых системах PbO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C и ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C при одной и той же степени превращения (30 %) для 900–1000 °C могут быть объяснены тем, что лимитирующей стадией в этих процессах является восстановление сульфата натрия.

Таким образом, исследования кинетики реакций в системах PbO(ZnO)–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C показали, что эти реакции при плавке пылей не только возможны, но и протекают с большей скоростью. В случае взаимодействия сульфата натрия с оксидом свинца образуется металлический свинец, а при взаимодействии с оксидом цинка – сульфид цинка. При 1000 °C за 50 мин около 15 % цинка возгоняется и переходит в газовую фазу в виде металла по реакции (9).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Стицын В.А.* Автоматизированный комплекс программных средств и баз данных для термодинамического анализа равновесия в многокомпонентных системах АКТАН // Комплексное использование минерального сырья. 1998. №5. С. 55-62.
2. *Стицын В.А.* Локальные информационные системы – “Библиотека Технолога (БИТЕХ)” и “Справочник по термодинамическим свойствам веществ (АКТАН-Т)” // Создание научных основ принципиально новых химических технологий, адаптированных к сырьевой базе Казахстана. Алматы, 2003. Вып. 1. С. 75-78.
3. *Польвянный И.Р., Демченко Р.С., Джантуреев А.* и др. Способ переработки пылей свинцового производства. Патент Италии № 973498 от 10.11.1972.

#### Резюме

PbO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C және ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C жүйелерінде реакциялардың 700–1000°C аралығында кинетикасын зерттеу қорытындылары келтірілген. Жүйелерде қорғасын металы мен мырыш сульфидінің түзілу реакциялары келтірілген.

#### Summary

Results of kinetics reactions investigation in the system PbO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C and ZnO–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C at the temperatures 700–1000°C with obtaining of metallic lead zinc sulphide are shown.

КазНТУ

Поступила 2.04.07г.