

УДК 669.3.094.2:546.41'226

Н.С. ОМАРОВА

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 - \text{C}$

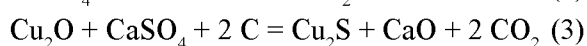
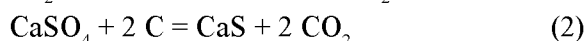
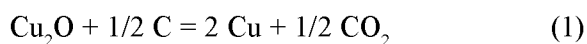
На термогравиметрической установке с автоматическим регулированием температуры в реакционной зоне печи, регистрацией убыли массы исследуемых образцов и выделения окисленной серы в газовую фазу проведены эксперименты по изучению кинетики взаимодействия компонентов системы $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 - \text{C}$.

Пирометаллургические способы обеднения шлаков медного производства основаны на использовании сульфидирующих реагентов (Na_2SO_4 , CaS , FeS_2 и т.д.). Представляет особый интерес применение фосфогипса фосфорного производства и некондиционной боратовой руды, основной которых является сульфат кальция.

В связи с этим изучена кинетика взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 - \text{C}$ в интервале 1250 – 1350 °С.

Из исходных материалов – безводного сульфата кальция, оксида меди (х.ч.) и углерода были подготовлены смеси состава, мг:

№ смеси	Cu_2O	CaSO_4	C	Отношение кол-ва C к стехиометрическому
				по реакции 1
1	1190	-	50	1
2	1190	-	250	5
3	1190	-	500	10
				по реакции 2
4	-	1132	200	1
5	-	1132	500	2,5
6	-	1132	1000	5
				по реакции 3
7	1190	1132	200	1
8	1190	1132	500	2,5
9	1190	1132	1000	5

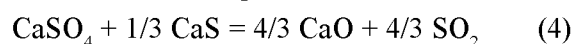


Эксперименты проводили на автоматизированной термогравиметрической установке, представленной на рисунке 1.

Алундовые тигли (высота – 4 см, диаметр – 2 см) со смесью исходных веществ после тщательного перемешивания и контрольного взвешивания с помощью кварцевой нити подвешивали к

весовой части установки. В качестве реакционного сосуда использовали алундовую трубу длиной 600 мм и диаметром 50 мм. Для создания нейтральной атмосферы после неоднократной промывки она заполнялась аргоном. Расход аргона во всех опытах был постоянным (15 л/час). Опыты заканчивали при достижении постоянной массы образцов.

При взаимодействии сульфата кальция с углеродом было зафиксировано выделение серы, которое составило из смеси 4 – 45,4; из смеси 5 – 33,5%; из смеси 6 – 26,56 %. Начало выделения серы – 850°С. Это, видимо, объясняется окислением образующегося сульфида кальция сульфатом кальция согласно реакции:



При взаимодействии оксида меди с сульфатом кальция в присутствии углерода выделение серы было зафиксировано только при взаимодействии реагентов, взятых в количествах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам реакции 3. Начало выделения серы – 1000 °С, количество – 55,6% от исходного.

После визуального осмотра тиглей полученные продукты анализировали рентгеноструктурным методом, который показал, что основной продуктом взаимодействия оксида меди с углеродом являются ее оксиды. Даже десятикратный избыток углерода сверх стехиометрического количества недостаточен для полного восстановления оксида меди. Основу проб № 4 – 6 составляет сульфид кальция, в незначительном количестве обнаружен оксид кальция. Основными составляющими проб № 7- 9 являются металлическая медь и сульфид кальция, в меньшем количестве присутствует сульфид меди. Сравнение рентгенограмм смесей 7 – 9 показало, что при увеличении в смеси количества углерода в

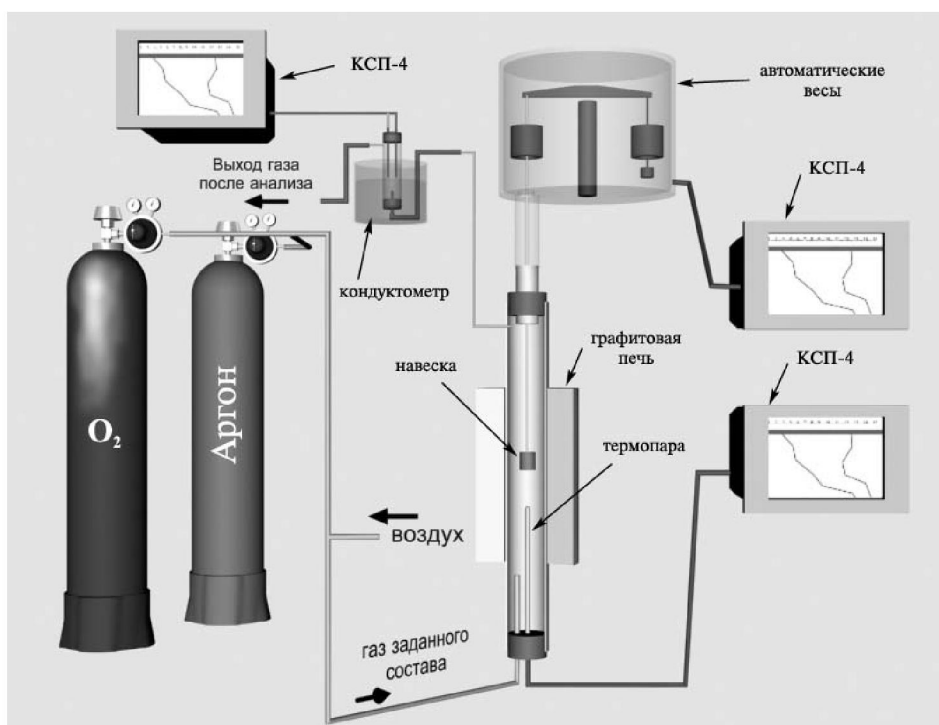


Рис. 1. Автоматизированный комплекс для изучения кинетики взаимодействия реагентов с применением непрерывного взвешивания

полученных продуктах увеличивается количество сульфида меди. Это, видимо, связано с тем, что реакция взаимодействия сульфида меди с оксидом не имеет достаточного развития.

Характер скоростей реакций взаимодействия исходных реагентов представлен на рисунках 2-4. Видно, что восстановление оксида меди углеродом при 1250 °С при стехиометрических со-

отношениях реагентов заканчивается через 18 – 25 мин, при пятикратном избытке углерода – за 10-12 мин, достигая максимальной скорости 0,5-0,7 мг/мин·см³ через 1 – 1,5 мин (рисунок 2, кривые 7-9).

Процесс восстановления сульфата кальция при 1250 °С при стехиометрических соотношениях реагентов заканчивается за 10-13 мин, при

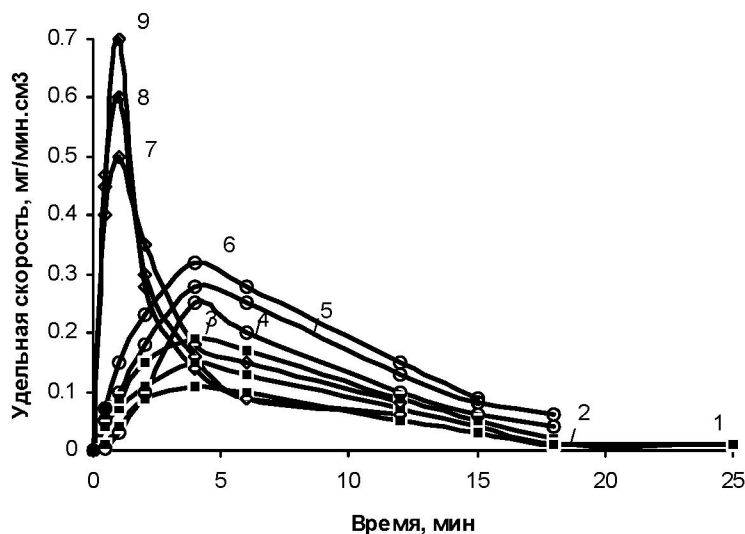


Рис. 2. Зависимость удельной скорости восстановления оксида меди при 1250, 1300 и 1350 °С от отношения количества углерода к стехиометрическому: 1-3 – 1; 4-6 – 2,5; 7-9 – 5

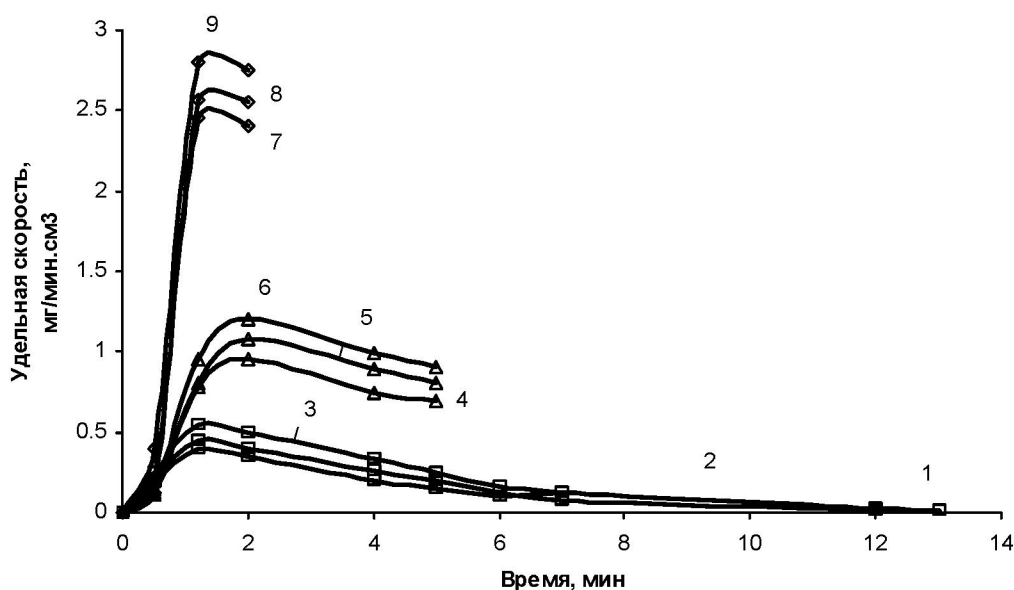


Рис. 3. Зависимость удельной скорости восстановления сульфата кальция при 1250, 1300 и 1350 °С от отношения количества углерода к стехиометрическому: 1-3 – 1; 4-6 – 2,5; 7-9- 5

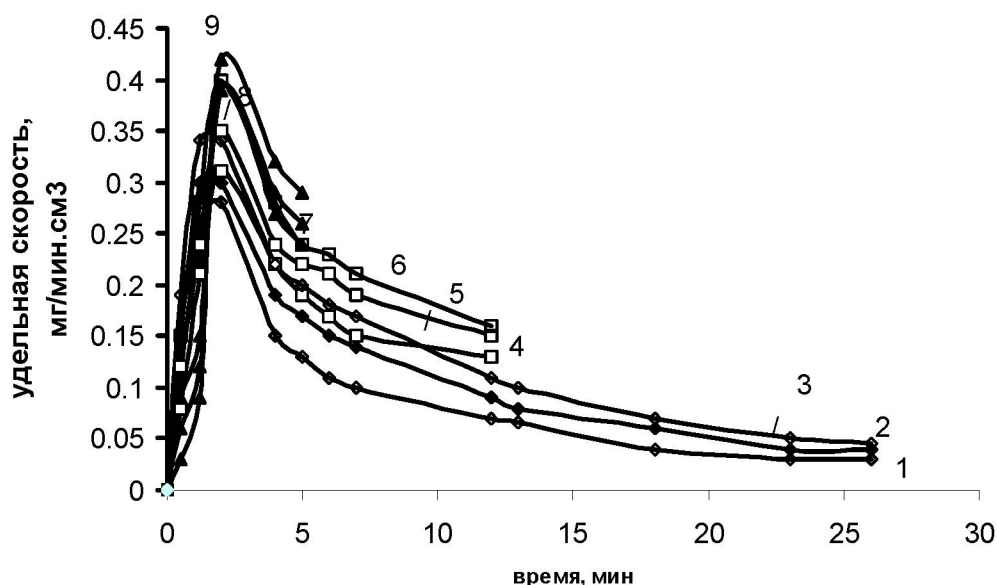


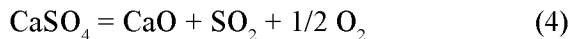
Рис. 4. Зависимость удельной скорости взаимодействия оксида меди с сульфатом кальция при 1250, 1300 и 1350 °С от отношения количества углерода к стехиометрическому: 1-3 – 1; 4-6 – 2,5; 7-9 – 5

пятикратном избытке углерода очень быстро – всего за 1,8 – 2 мин с максимальной скоростью 2,45 – 2,8 мг/мин·см³, достигаемой через 1–1,2 мин (рисунок 3).

Таким образом, при пятикратном избытке углерода сверх стехиометрического значения средняя максимальная скорость восстановления сульфата кальция в исследуемом интервале температур в 9 раз превышает скорость восстановления меди.

Процесс сульфидирования оксида меди в присутствии углерода при 1250, 1300 и 1350 °С при стехиометрических соотношениях реагентов заканчивается за 23-26 мин, при пятикратном избытке углерода протекает достаточно интенсивно и заканчивается, соответственно, за 5,3; 5,1 и 5 мин (рисунок 4, кривые 7-9), достигая максимальных скоростей взаимодействия через 1,5 – 2 мин при 1250 °С – 0,39 мг/мин·см³, при 1300 и

1350 °С, соответственно, 0,4 и 0,42 мг/мин·см³. Выделения окисленной серы при 1250-1300 °С не наблюдается, только при 1350 °С выделяется всего лишь 3 мг диоксида серы, что объясняется разложением сульфата кальция по реакции:



Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что благодаря высокой скорости взаимодействия сульфата кальция с углеродом, значительно превышающей скорость восстановления оксида меди, для обеднения шлаков по меди целесообразней использовать сульфидизатор.

Резюме

Пештің реакциялық аймағындағы температураны автоматты түрде реттейтін, зерттелетін үлгілер массасының кемуін және газды фазадағы тотыққан күкірттің бөлінуін тіркейтін термогравиметриялық қондырғыда $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaSO}_4-\text{C}$ жүйесі құрауыштарының өзара әрекет-тесуінің кинетикасын зерделеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Көміртегі қосылған кальций сульфатымен мыс тотығының өзара әрекеттесуінің орташа жылдамдығы реагенттердің саймасайлық қатынастары болған кезінде мысты тотықсыздандырудың орташа жылдамдығына қарағанда 1,6 есе жоғары, көміртегі сайма-сайлық қатынастарына қарағанда бес есе артығырақ алынғанда – 1,9 есе жоғары.

*АО «Центр наук о земле,
металлургии и обогащения»*

Поступила 17.01.2008 г.