

Т. А. ЧЕПУШТАНОВА, В. А. ЛУГАНОВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПИРРОТИНА

Окислительный обжиг сульфидных материалов – один из основных процессов в цветной металлургии. В работах В. П. Быстрова показано, что механизм окисления пирротинов состоит из нескольких стадий, степень развития которых в значительной мере зависит от состава сульфида, находящегося внутри области гомогенности [1]. Однако информации о химических превращениях при окислении твердых сульфидов недостаточно. Целью работы являлось раскрытие механизма процесса хемосорбции кислорода на поверхности пирротина с образованием окисульфидных комплексов с использованием кинетической модели.

Исходные материалы. Исходным материалом служил синтетический пирротин состава $Fe_{0,85}S$, содержащий 98,85 % суммы железа и серы.

Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре и термогравиметрическом анализаторе STA 409 PC/PG компании NETZSCH в атмосфере воздуха. Исходные материалы анализировались химическим и рентгенографическим методами.

Экспериментальная часть. При термоаналитических измерениях широкий диапазон допус-

тимых значений время/температура покрывается изотермическими измерениями при различных температурах или динамическими измерениями при различных скоростях нагрева [2, 3]. Из результатов кривых ТГ и ДСК (рис. 1) следует, что при температуре выше 400 °С наблюдается увеличение массы образца, которое достигает своего максимума (4,84–2,03 %) при температуре 547,1–550 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение массы образца.

Для раскрытия механизма процесса взаимодействия пирротина с кислородом и расчета кинетических параметров нами выполнены дифференциальные сканирующие калориметрические измерения (ДСК) при 2 скоростях нагрева – 10 и 20 °С/мин. Полученные результаты обрабатывались посредством гибридного регуляризованного метода Гаусса–Ньютона и представлены на рис. 2.

При химических реакциях, скорость которых зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса [4], чем больше скорость нагрева, тем более высокой температуре соответствует точка максимума (рис. 2, 3). По результатам обработки пики скорости нагрева – 10 и 20 °С/мин не совпадают. Это позволяет сделать вывод, что

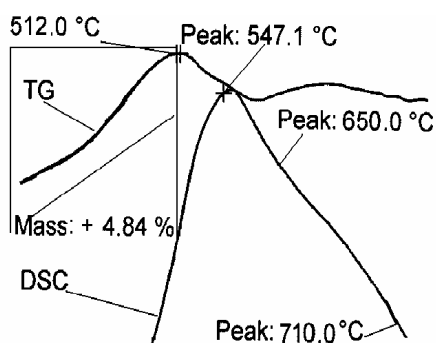


Рис. 1. Термогравитограмма пирротина $Fe_{0,85}S$

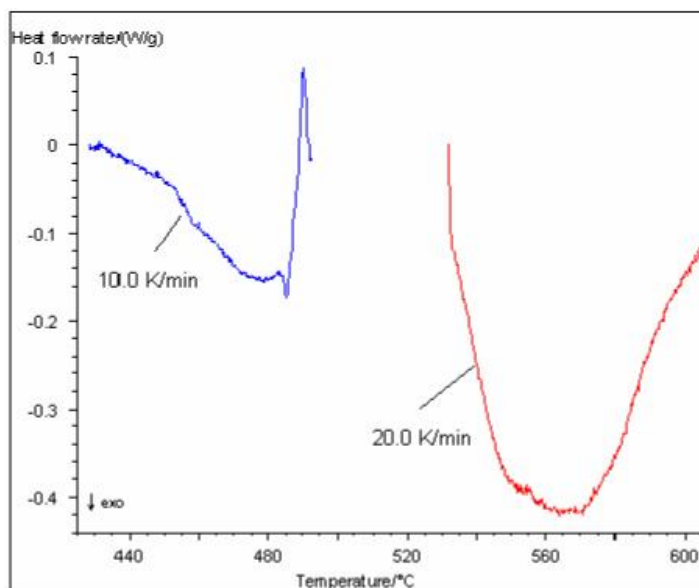
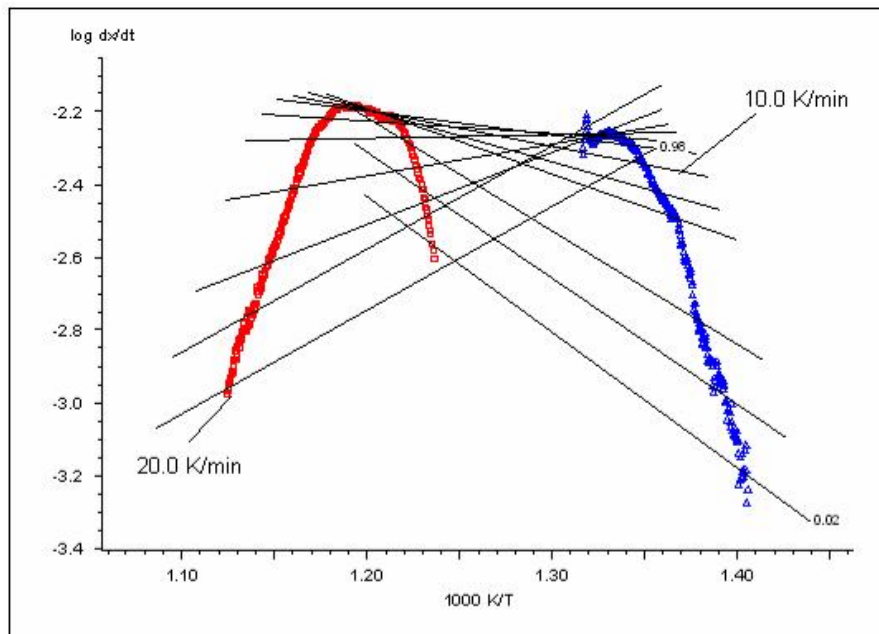


Рис. 2. Кинетические кривые пирротина при 2 скоростях нагрева

Рис. 3. Анализ по Фридману. Изменение скорости процесса в зависимости от скорости нагрева образца



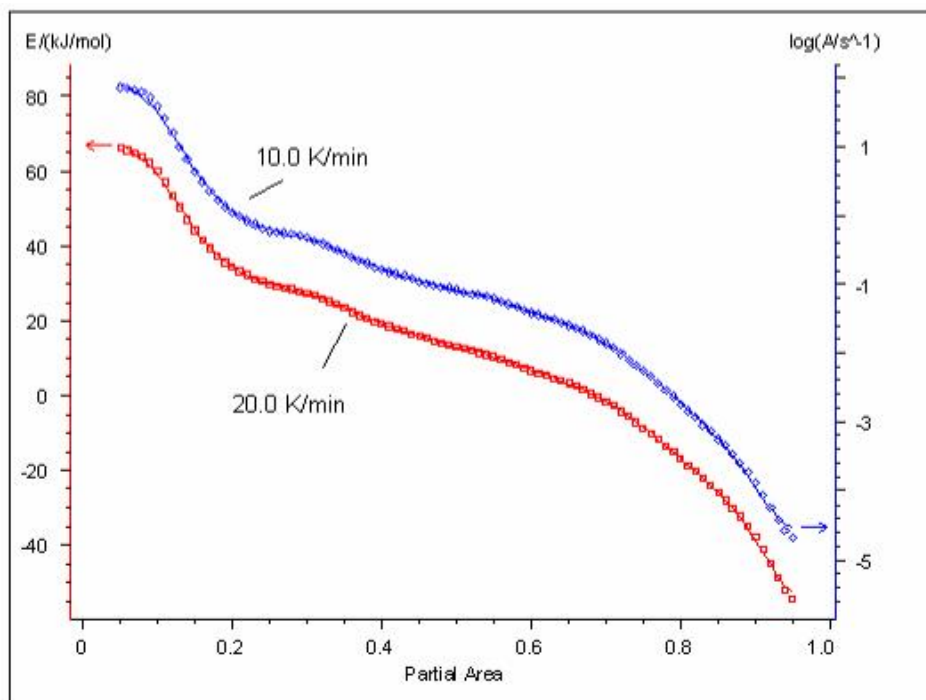
экзотермические эффекты при 480–512 и 550–560 °С вызваны химическими превращениями и могут быть объяснены процессом хемосорбции кислорода на поверхности пирротина.

Результаты кинетического анализа. Кинетический анализ результатов процесса проводился для 2 температурных областей от 480–512 и 550–560 °С по методу Фридмана (рис. 3). Точками обозначены полученные экспериментальные данные. Соединенные точки характеризуют оди-

наковые значения степени превращения при различных скоростях нагрева. Группа параллельных линий равной конверсии относится к одной и той же стадии процесса, характеризующейся равным значением энергии активации.

В результате обработки получены 2 группы параллельных прямых. Первая относится к пробам, нагреваемых со скоростью 10 °С в минуту, при степени превращения, равной 0,02, и характеризуется процессом хемосорбции кислорода

Рис. 4. Анализ по Фридману. Изменение энергии активации и степени превращения от предэкспоненциального множителя



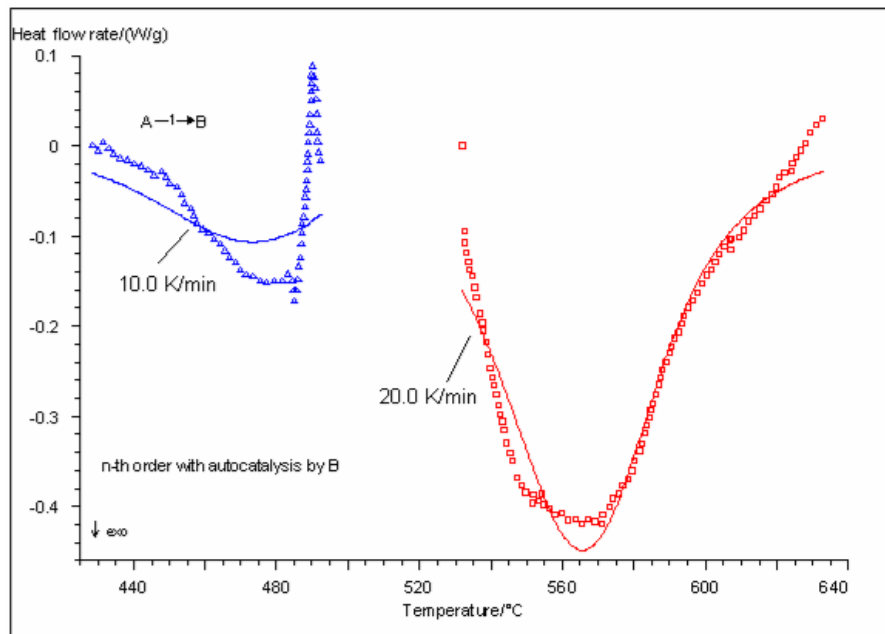


Рис. 6. Одностадийная кинетическая модель процесса хемосорбции кислорода на поверхности пирротина с образованием окисульфидных комплексов пирротина $Fe_{0,85}S$

пирротин. Вторая – к пробам, нагреваемым со скоростью 20 °С в минуту, при степени превращения, равной 0,98, и характеризует завершение процесса хемосорбции.

Величина энергии активации, определенная по методу Фридмана (рис. 4), при степени превращения от 0,2 до 0,3 равна 30 кДж/моль. Процесс хемосорбции состоит, по крайней мере, из двух стадий – диффузии серы и железа к поверхности взаимодействия, с одной стороны, и кислорода – с другой. Величина энергии активации соответствует процессам, лимитирующимся стадией диффузии.

На основании обработки результатов ДСК с применением нелинейной регрессии к измерениям с различными скоростями нагрева (многовариантная нелинейная регрессия) установлено, что кинетическая модель процесса хемосорбции кислорода на поверхности пирротина с образованием окисульфидных комплексов (рис. 6) описывается схемой: $A - 1 \rightarrow B$, где A – исходное вещество, B – конечный продукт – окисульфидный комплекс, порядок реакции дробный – 1,4. Рассчитанное значение порядка реакции по кислороду свидетельствует о высокой степени заполненности адсорбционных центров на поверхности пирротина.

Таким образом, при нагреве пирротина в атмосфере воздуха от 480 до 560 °С происходит процесс хемосорбции с образованием окисуль-

фидного комплекса. Принятая нами одностадийная кинетическая модель $A - 1 \rightarrow B$, где A – исходное вещество, B – конечный продукт – окисульфидный комплекс, адекватно описывает характер процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Быстров В.П. О механизме окисления пирротинов // *Металлы*. 1975. № 5. С. 55-61.
2. Келлер Р., Мерме Ж. М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М.: Мир, 2004. С. 652.
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 450 с.

Резюме

NETZSCH компаниясының Thermokinetics кинетикалық бағдарламасын қолдана отырып, пирротин бетінде $Fe_{0,85}S$ окисульфидті комплекс түзейтін, оттегінің хемосорбциялық процесінің бір сатылы кинетикалық моделі әзірленді.

Summary

In this work was determined, that process of chemical adsorption proceed in one-stage and limit by velocity of iron diffusion from oxide film to interface oxide – oxygen. Was founded the one-stage kinetic model of oxygen chemical adsorption on a surface of pyrrhotite $Fe_{0,85}S$ with the formation of oxisulphide complexes, with using of kinetic program Thermokinetics of NETZSCH company.

УДК 669.017.536; 669.017.11

Казахский национальный
технический университет
им. К. И. Сатпаева

Поступила 2.02.07 г.