

А. А. ЖАРМЕНОВ, А. О. СЫДЫКОВ, Е. А. МАЗУЛЕВСКИЙ, А. К. СЕРИКБАЕВА

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ СВИНЦОВОГО ШЛАМА МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В связи с возрастающим ростом потребления редких металлов особо актуален вопрос расширения сырьевой базы редкometального производства, вовлечение в сферу производства различных техногенных продуктов, среди которых наиболее перспективными являются осмий, – ренийсодержащие свинцовые шламы медного производства, представляющие собой монофазу сульфата свинца.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики процессов образования сульфида свинца и восстановления соединений осмия и рения при спекании свинцового сернокислотного шлама с сульфатом натрия и коксом при низких температурах.

Исходными материалами являлись сульфат натрия безводный марки «чда», спецкокс Шубаркольского угля, а также шлам состава, %: Pb - 56,5; S - 10,8; Cu - 0,47; Zn - 0,19; Se - 0,18; Te - 0,30; As - 0,17; Fe - 0,11; Cd - 0,068; Ag - 0,0073; Mo - 0,0008; Re - 0,084; Os - 0,0053.

Шихту, состоящую из шлама, сульфата натрия и кокса, загружали в алюндовые тигли и помещали в электрическую муфельную печь, нагревали до необходимой температуры, и выдерживали их в печи в течение заданной продолжительности эксперимента. Температуру печи замеряли хромель-алюмелевой термопарой и регистрировали потенциометром КСП-4. По окончании процесса спёк подвергали физико-химическому анализу.

По количеству образовавшегося сульфида свинца рассчитывали степень и скорость образования PbS (или степень превращения сульфата свинца до его сульфида).

Содержание осмия и рения в исходном шламе и спёке определяли известными методами анализа [1, 2]. О скоростях восстановления осмия и рения судили по извлечению их в спек.

Результаты экспериментов обрабатывали по уравнениям формальной кинетики по программе «Exel». Значения «кажущейся» энергии активации и температурного коэффициента рассчитаны по формуле, приведенной в [3, 4].

Кинетические закономерности процессов образования сульфида свинца, восстановления соединений осмия и рения при спекании шлама с сульфатом натрия и коксом изучены нами при температурах: 600, 700, 800, 850°C, продолжительности процесса 5–150 мин и при постоянном составе шихты, который установили экспериментально: шлам - 20 г, и оптимальный расход кокса - 10 % и сульфата натрия - 20 % от веса шлама [5].

Экспериментальные данные и рассчитанные по ним значения степени и скорости образования сульфида свинца, степени восстановления осмия и рения приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что с повышением температуры последовательно от 600 до 800°C скорость образования сульфида свинца значительно увеличивается. Затем скорость реакции резко уменьшается, при этом, чем выше температура, тем более резкое уменьшение скорости реакции. Причем, чем выше температура и выдержка, тем больше в продуктах обнаруживалась металлической фазы [6]. Рентгенофазовый анализ полностью подтверждает экспериментальные результаты [5, 6].

Извлечение рения при 850°C за 5 мин составляет 99 %. С понижением температуры степень извлечения снижается до 70 % при 600°C. Замечается падение скорости и степени извлечения рения по времени, которое объясняется окислением его соединений до Re_2O_7 , который имеет высокую упругость паров [7], и переходит в газовую фазу.

Скорость восстановление осмия возрастает с повышением температуры. Увеличение степени извлечения осмия может быть объяснено автокаталитическим развитием процесса, вызванным восстановлением сульфата натрия, а также появлением жидкой фазы, вследствие образования эвтектических расплавов в системе $Na_2SO_4-Na_2S$ с температурой плавления 730°C, способствующей увеличению скорости массопередачи. Образовавшийся сульфид натрия восстанавливает соединения осмия.

Таблица 1. Влияние расхода сульфата натрия на образование сульфида свинца и извлечения осмия и рения в спек
 (Состав шихты: шлам - 20 г, Na_2SO_4 - 4 г, кокс - 2 г. В шихте: Pb - 12 г, Os - 0,6 мг, Re - 14 мг)

T, °C	T, мин	Степень образования PbS волях (α)	Скорость образования PbS г/см ³ ·мин·10 ⁻³	Степень извлечения осмия волях (α)	Скорость извлечения осмия, г/см ³ ·мин·10 ⁻⁶	Степень извлечения рения волях (α)	Скорость извлечения осмия, г/см ³ ·мин·10 ⁻⁶
600	5	0,180	32,64	0,6891	5,412	0,7083	130,5
	10	0,186	16,86	0,5944	2,311	0,6961	63,78
	15	0,188	11,36	0,5016	1,980	0,5512	33,67
	20	0,190	8,61	0,4805	0,994	0,5081	23,27
	30	0,196	5,833	0,4695	0,615	0,4967	19,17
	60	0,204	3,083	0,4855	0,318	0,4902	9,49
	90	0,209	2,106	0,3652	0,159	0,4755	6,24
	120	0,228	1,672	0,3021	0,099	0,4633	4,71
	150	0,303	1,832	0,2498	0,065	0,4017	3,69
700	5	0,486	85,23	0,3315	2,603	0,9011	165,1
	10	0,504	45,69	0,3390	1,331	0,8920	81,73
	15	0,525	32,04	0,3400	0,890	0,8574	52,37
	20	0,530	24,03	0,3440	0,675	0,8315	38,09
	30	0,532	16,08	0,3456	0,321	0,8000	24,43
	60	0,656	9,91	0,3499	0,229	0,7800	11,91
	90	0,724	7,74	0,4562	0,199	0,6977	7,10
	120	0,862	6,51	0,5460	0,179	0,6500	4,96
	150	0,875	5,29	0,7152	0,187	0,6000	3,66
800	5	0,780	141,4	0,9899	7,774	0,9895	181,3
	10	0,789	71,54	0,9879	3,879	0,9891	90,62
	15	0,791	47,81	0,9869	2,583	0,9890	60,41
	20	0,805	36,49	0,9863	1,936	0,9887	45,29
	30	0,821	24,81	0,9852	1,289	0,9868	30,14
	60	0,893	13,49	0,9632	0,630	0,9092	12,36
	90	0,910	9,17	0,9602	0,419	0,8499	7,63
	120	0,928	7,012	0,9563	0,313	0,7382	4,87
	150	0,852	5,150	0,9255	0,212	0,7053	3,69
850	5	0,900	163,2	0,9800	7,696	0,9900	181,4
	10	0,909	82,42	0,9800	3,848	0,9862	90,36
	15	0,910	55,00	0,9899	2,591	0,9851	60,17
	20	0,918	41,62	0,9890	1,942	0,9803	44,91
	30	0,949	28,71	0,9885	1,294	0,9800	29,93
	60	0,929	12,22	0,9699	0,612	0,9005	12,22
	90	0,900	8,059	0,9685	0,422	0,8569	7,71
	120	0,893	5,689	0,9535	0,312	0,7452	4,93
	150	0,872	4,243	0,9387	0,246	0,7173	3,77

Предложено большое количество уравнений для описания кинетических зависимостей, протекающих в гетерогенных системах [8-12].

Результаты математической обработки экспериментальных данных показали, что процессы образования сульфида свинца и восстановления соединений осмия и рения при 600–700°C удовлетворительно описываются уравнением первого порядка, однако, это уравнение становится менее пригодным для описания процессов при глубоких стадиях восстановления со значительной температурой и продолжительностью экспе-

римента. При температурах 800–850°C процесс более полно описывается уравнением Дроздова–Ротиняна, учитывающим наложение влияния продуктов реакции при больших глубинах превращения. О применимости уравнения Дроздова–Ротиняна свидетельствуют значительный коэффициент корреляции – R (0,9936–0,9999).

Уравнение Дроздова–Ротиняна, описывающее кинетику восстановления соединений осмия и рения и образования сульфида свинца при спекании шлама с сульфатом натрия и коксом, имеет вид:

$$M = 1/\tau \cdot \ln [1/(1-\alpha)] - \beta \cdot \alpha/\tau,$$

где $1/\tau \cdot \ln [1/(1-\alpha)]$ – константа скорости реакции первого порядка; α – степень превращения в долях единицы; β – коэффициент торможения; M – некоторая эффективная константа скорости, зависящая от глубины превращения.

Это уравнение в координатах $1/\tau \cdot \ln [1/(1-\alpha)]$ и α/τ подчиняется уравнению прямой линии, угловой коэффициент которой равен β .

Для реакции восстановления соединений осмия при 600–850 °C коэффициент β равняется

1,69–4,35, для восстановления соединений рения 1,75–4,76, а для образования сульфида свинца 0,114–2,5. Значения коэффициента торможения с увеличением температуры от 600 до 850 °C возрастают, что свидетельствует об усилении влияния глубины превращения и диффузионных факторов на константу скорости реакции.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны значения константы скоростей восстановления соединений осмия, рения и свинца (табл. 2).

Таблица 2. Значения констант скорости реакции и кажущейся энергии активации процесса образования сульфида свинца и восстановления осмия и рения

Процесс	T, °C	30 мин			120 мин		
		Константа скорости, мин ⁻¹	Интервал температуры	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Константа скорости, мин ⁻¹	Интервал температуры	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Образования сульфида свинца	600	0,0071	600–700 700–800	89,406 71,016	0,0021 0,0164 0,0218 0,0116	600–700 700–800	145,982 24,630
	700	0,0250					
	800	0,0568					
	850	0,0982					
Восстановления соединений осмия	600	0,0226	600–700	34,523	0,0029	600–700	57,324
	700	0,0139	700–800	119,251	0,0065	700–800	119,63
	800	0,1390	800–850	11,758	0,0259	800–850	3,119
	850	0,1474			0,0255		
Восстановления соединений рения	600	0,0227	600–700	60,358	0,0051	600–700	37,933
	700	0,0531	700–800	85,607	0,0087	700–800	3,037
	800	0,1428	800–850	20,210	0,0084	800–850	4,716
	850	0,1291			0,0086		

Приведенные значения константы скоростей свидетельствуют о росте скорости образования сульфида свинца с повышением температуры от 600 до 850 °C при продолжительности спекания шихты 30 и 120 минут.

Уменьшение константы скорости при температуре 850 °C и продолжительности 120 минут, видимо, связано с образованием металлического свинца.

В случае восстановления соединений рения наблюдается рост констант скоростей процесса с повышением температуры. Но с увеличением продолжительности спекания константа скорости падает. Это, видимо, связано с улетучиванием семиоксида рения в газовую фазу.

Рассчитанная величина «кажущейся» энергии активации составляет:

– для процесса образования сульфида свинца в интервале температур 600–700 °C, при 30 мин.

$E_{акт} = 89,41$ кДж/моль, а в интервале температур 700–800 °C при 30 мин $E_{акт} = 71,06$ кДж/моль, при 120 мин $E_{акт} = 24,6$ кДж/моль.

– для процесса восстановления осмия за 30 минут в интервале температур 700–800 °C $E_{акт} = 119,2$ кДж/моль, при 800–850 °C $E_{акт} = 11,76$ кДж/моль.

– для процесса восстановления рения за 30 минут в интервале температур 600–700 °C $E_{акт} = 85,607$ кДж/моль, при 800–850 °C $E_{акт} = 20,21$ кДж/моль.

Уменьшение $E_{акт}$ по времени с ростом температуры при повышении степени извлечения осмия, рения и образования сульфида свинца в какой-то степени может свидетельствовать об усилении влияния диффузионных факторов вследствие нарастания на поверхности реагирования продуктов восстановления. Это связано с изменением агрегатного состояния системы, расплавлением частично образуемой металлической фазы. С появлением жидкой фазы все большую

роль в процессе играют диффузионные сопротивления, что сопровождается уменьшением энергии активации.

На основании значений «кажущейся» энергии подсчитаны значения температурных коэффициентов констант скоростей (γ_T), показывающих прирост константы скорости при увеличении температуры на 10°C (табл. 3).

Таблица 3. Значения температурных коэффициентов

Процессы	Продолжительность, мин	Температурный коэффициент, °С			
		600	700	800	850
Образование сульфида свинца	30	1,15	1,09	1,13	1,09
	120	1,26	1,03	1,16	1,05
Извлечение осмия	30	1,06	1,16	1,01	1,06
	120	1,09	1,16	1,0036	1,07
Извлечение рения	30	1,09	1,11	1,02	1,06
	120	1,06	1,04	1,0054	1,02

Полученные значения «кажущейся» энергии активации и температурных коэффициентов констант скорости реакций как для процесса образования сульфида свинца, так и для процесса восстановления осмия и рения указывают на то, что процесс спекания смеси свинцового шлама с сульфатом натрия и кокса в интервале температур 600-700 °С протекает в кинетической области, при повышении температуры до 850 °С процесс переходит в диффузионный режим. Наряду с образованием сульфида свинца протекают также и другие реакции которые препятствуют химическим актам реагентов.

Выводы. Высокое сульфидирование соединений свинца и извлечения осмия и рения при спекании шлама с добавкой сульфата натрия и кокса интенсивно идет при температурах 800-850 °С за 30 минут.

Установлено, что образование сульфида свинца и восстановление соединений осмия и рения протекает с приемлемыми для практического осуществления скоростями и полнотой. Эти данные позволяют подобрать технологический режим

для переработки свинец-, осмий-, ренийсодержащих материалов на основе восстановительно-сульфидирующих процессов с высоким извлечением свинца и обогащением осмия и рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М., 1969. Ч. 2. 400 с.
2. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 318 с.
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1974. 314 с.
4. Кареев В.В. Курс физической химии. М., 1975. 450 с.
5. Сыдыков А.О., Серікбаева А.К. Поведение и распределение осмия и рения при восстановительно-сульфидирующем спекании свинцовового шлама // Комплексное использование минерального сырья. 2006. №4. С. 47-53.
6. Сыдыков А.О., Серікбаева А.К. Қорғасындың қойыртпакты тотықсыздандырышты-сульфидтік күйдіру үрдісін зерттеу // Ізденіс. Жаратылыстану және техника ғылымдарының сериясы. 2006. №4. С. 247-250.
7. Справочник химика. Т. II. М.: Издательство «Химия», 1964.
8. Гетерогенные химические реакции / Под редакцией проф. Павлюченко. Минск, 1962. 162 с.
9. Барам И.И. Макрокинетика гетерогенных процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 208 с.
10. Барре Р. Кинетика гетерогенных процессов / Пер. с франц. 1976. 210 с.
11. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 324 с.
12. Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов: Учебное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. Алматы: «Қазак университеті», 2006. 290 с.

Резюме

Мыс өндірісінің қорғасындың қойыртпағын натрий сульфаты мен кокс қатысында күйдіруде қорғасын сульфидінің түзілуі және осмий мен рений қосылыштарының тотықсыздану үрдістерінің кинетикалық заңдылықтары зерттелген.

Summary

The kinetics behaviors of the process of lead sulfide forming and reducing of osmium and rhenium compositions when caking of lead slime of copper production in presence of sodium sulphate and coke were studied.

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»

Поступила 7.08.07г.