

ОКИСНИЙ ВІДПАЛ СІРКОВИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ

Мета роботи – вивчити вплив температури і часу на процес окислення сіркових сполук металів.

1 Основні теоретичні відомості

У природі кольорові та рідкісні метали знаходяться у вигляді природних хімічних сполук або окремих елементів, які називаються *мінералами*.

Природні скупчення в земній корі різних мінералів називаються *корисними копалинами*.

Такі природні скупчення корисних копалин (руди), які за об'ємом та якістю, а також за умов залягання можуть бути предметом промислової розробки з урахуванням стану розвитку техніки та технології, а також сучасних економічних умов називаються *родовищем корисних копалин*.

Руди можна класифікувати за різними ознаками, у тому числі за видом металовмісних мінералів руди кольорових металів розділяють на такі основні групи:

- а) сульфідні, в яких метали присутні у формі сірчаних сполук;
- б) окислені, в яких метали присутні у формі різних кисневмісних сполук (оксидів, карбонатів, гідроксидів тощо);
- в) змішані, в яких метали можуть знаходитись як у сульфідній, так і в окисленій формі;
- г) самородні, що вміщують метал у вільному стані;
- д) хлорні, що вміщують солі хлористоводневої кислоти.

Отримання металів у вільному стані або у вигляді хімічних сполук із перероблюваної сировини (руди, концентрату тощо) є головною кінцевою метою металургійного виробництва.

Серед елементів Періодичної системи Д. І. Менделєєва близько 80 мають у більшій або меншій степені металеві властивості. Загальними ознаками металевого стану є: металевий блиск і непрозорість, високі електро- та теплопровідність, висока пластичність (ковкість), кристалічна структура, сірий – з відтінками від світло-сірого до темно-сірого колір (виключенням є лише два метали – червона мідь та жовте золото).

На практиці отримання чистих металів, їх сплавів та хімічних сполук вирішується за допомогою спеціальних технологічних операцій та прийомів, які забезпечують відокремлення компонентів пустої породи від цінних складових сировини. Ці операції і прийоми називаються *металургійними процесами*. Увесь комплекс металургійних процесів, підготовчих та допоміжних операцій, що застосовуються, формує технологічну схему дільниці, відділення, цеху та підприємства у цілому. Для усіх підприємств кольорової металургії характерні багатоступінчасті технологічні схеми.

Усі металургійні процеси, які застосовуються у кольоровій металургії можна розділити на дві великі групи: *пірометалургійні та гідрометалургійні*.

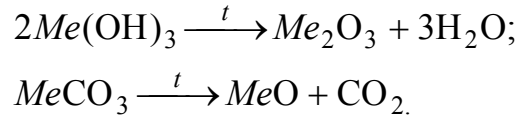
Пірометалургійні процеси проводять за високих температур, найчастіше з повним і рідше з частковим розплавленням матеріалів, гідрометалургійні процеси – у водних середовищах за температур не вище 300 °С.

До пірометалургійних процесів відносяться *відпал, плавка та дистиляція*.

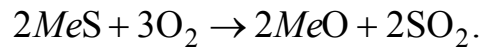
Відпал – металургійний процес, який проводять за високих температур (500-1200 °С) з метою зміни мінералогічного та хімічного складу перероблюваної сировини. Відпали, за виключенням відпалу зі спіканням є твердо-фазними процесами.

У кольоровій металургії застосовують такі види відпалів:

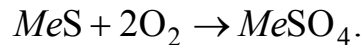
1. *Кальцинуючий відпал (пропалка)* проводять з метою розкладання (дисоціації) нагрівом нестійких хімічних сполук – гідроксидів, карбонатів тощо. У загальному вигляді відпал описують такими рівняннями:



2. *Окисний відпал* застосовують для попередньої обробки сульфідних руд та концентратів з метою повного або часткового переведення сульфідів в оксиди:

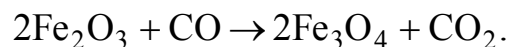


Різновидністю окисного відпалу є *сульфатний відпал*:



До окисного процесу відноситься також *агломератний відпал* (відпал зі спіканням). Під час цього відпалу ставиться завдання одночасно з окисленням сульфідів спекти матеріал. Спікання відбувається за рахунок утворення під час нагрівання деякої кількості рідкої фази, яка під час твердіння зв'язує тугоплавкі частинки у кусковий пористий продукт – *агломерат*.

3. *Відновний відпал* проводять для відновлення вищих оксидів деяких металів до нижчих, наприклад:



Магнетит Fe_3O_4 має високу магнітну сприйнятливність і може бути легко видалений з іншої породи магнітною сепарацією.

4. *Хлорний відпал* проводять з метою переведення оксидів або сульфідів у водорозчинні або легко летючі хлориди.

Так як значна кількість кольорових та рідкісних металів знаходиться в рудних мінералах у вигляді їх сполук із сіркою, переважно сульфідів, то застосування до таких руд або концентратів окисного відпалу дозволяє по-перше позбутися небажаного елемента – сірки, по-друге перевести метал у сполуки, які далі переробляються піро- або гідрометалургійними методами.

В залежності від того, який метал видобувається, перед окисним відпалом постають і інші цілі. Так у пірометалургії міді додатковою метою окисного відпалу є переведення частини заліза у форму оксидів, що шлакуються на подальших операціях. Цей відпал не є обов'язковим, його застосовують зазвичай для переробки високосірчистих, бідних за вмістом міді руд та концентратів.

Якщо наступну операцію – плавку на штейн – проводять у шахтних печах, то окисний відпал ведуть з частковим розплавленням шихти (наприклад, у металургії міді, свинцю, цинку) для отримання агломерату.

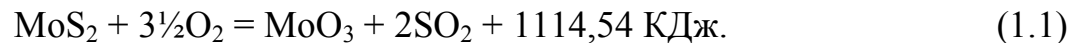
Для отримання цинку і молібдену, які переважно отримують гідрометалургійними методами, застосування окисного відпалу є обов'язковим.

Метою процесу відпалу молібденового концентрату є практично повне окислення сульфїду молібдену у форму розчинну у водному розчині аміаку (NH_4OH).

Під час відпалу молібденових концентратів відбувається низка хімічних реакцій:

- окислення молібденїту MoS_2 з утворенням MoO_3 ;
- взаємодія MoO_3 з молібденїтом;
- окислення сульфїдних мінералів елементів-супутників (мідї, залїза тощо) з утворенням оксидів та сульфатів;
- взаємодія між трьохокисом молібдену з кисневими сполуками домішок (оксидами, сульфатами, карбонатами) з утворенням молїбдатів.

За температур вище за 500 °С мінерал молібденіт інтенсивно окислюється киснем повітря з утворенням трьохокису молібдену за екзотермічною реакцією



Ця реакція практично не зворотна і буде відбуватись за будь-якої малої концентрації кисню в газовій фазі.

У процесі окислення частинки молібденіту вкриваються оболонкою трьохокису молібдену. Тому швидкість реакції визначається структурою оксидної оболонки, через яку повинні дифундувати кисень і сірчаний газ у взаємно протилежних напрямках (рис. 1.1). За температури 400 °С утворюється щільна оксидна оболонка і швидкість окислення визначається швидкістю дифузії газів через тверду оболонку. За 550-600 °С оксидна оболонка пориста (рихла) і не чинить перепони проходженню реакції.

Процес окислення молібденіту є *автогенним*, тобто тепловий ефект реакції забезпечує його самочинний перебіг.

Без доступу повітря (наприклад, у середині спечених кусків, які утворюються під час відпалу у випадку перегріву матеріалу) у недогарку з'являється двоокис молібдену, який утворюється за температур 600-700 °С за реакцією



Оскільки двоокис молібдену практично нерозчинний у аміачній воді, необхідно вести відпал за температури не вище 600 °С, щоб виключити спікання матеріалу і утворення двоокису молібдену.

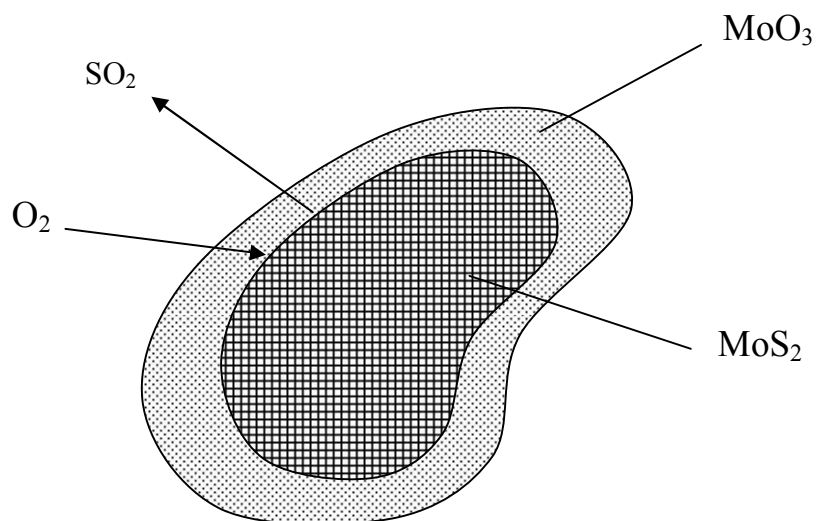
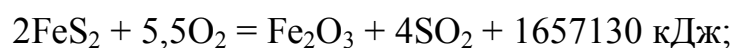
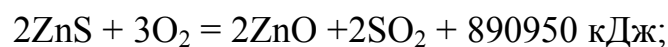


Рисунок 1.1 – Схема окислення частинок молібденіту

Обов'язковим також окисний відпал є і у металургії цинку. Хімізм процесу відпалу цинкових концентратів полягає у проходженні таких основних реакцій:



Відпал цинкових концентратів проводять за температур 940-980 °С. Утворення під час відпалу невеликої кількості сульфату цинку необхідно для компенсації втрат сірчаної кислоти у технологічному циклі. Екзотермічні реакції з надлишком забезпечують проведення відпалу без використання палива.

Сучасним промисловим методом є відпал концентратів у киплячому шарі повітря у спеціальних установках – печах КС (рис. 1.2).

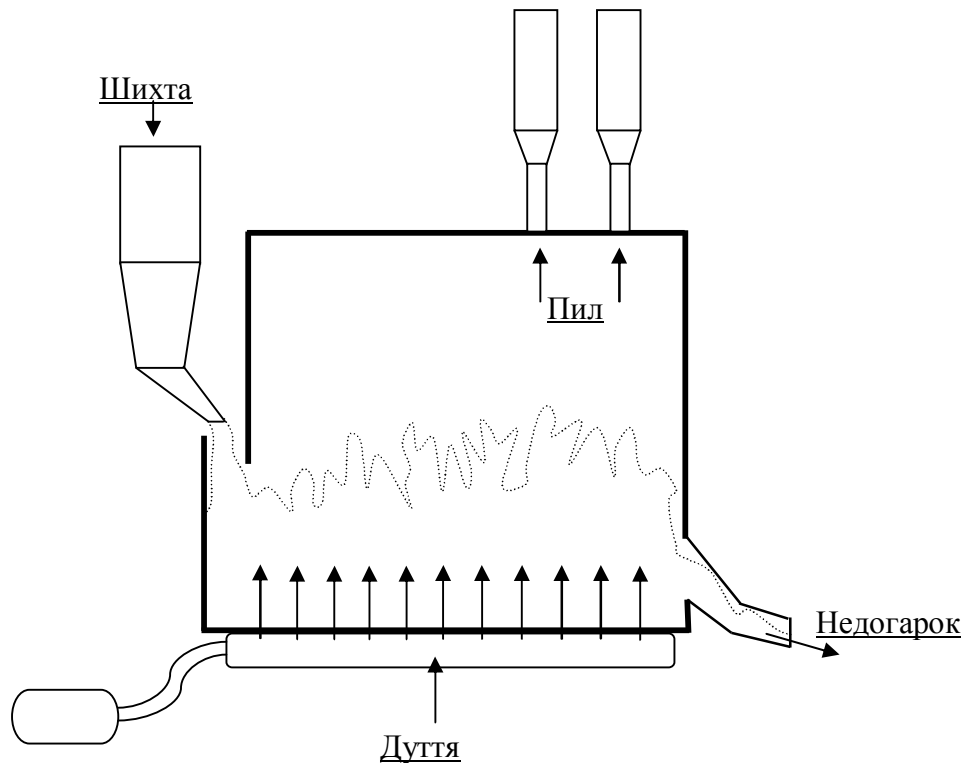


Рисунок 1.2 – Схема роботи печі КС

Суть відпалу у киплячому шарі полягає у тому, що через шар концентрату (шихти) продувають потік повітря, що сходить, або збагаченого киснем дуття з такою швидкістю, за якої усі зерна матеріалу перебувають у неспинному зворотно-поступальному русі, що подібно до кипіння рідини. Ця ознака і стала підставою для назви процесу.

Відпал у киплячому шарі є дуже високопродуктивним процесом. Це обумовлено добре розвиненою питомою поверхнею контакту твердої та газоподібної фаз. За таких умов окислення відбувається дуже інтенсивно навіть за невеликого надлишку кисню у дутті, не більше 10-20 % понад теоретично необхідного. Крім того конструкція печей КС дуже проста, а їх робота піддається механізації та автоматизації.

Відпал у киплячому шарі характеризується високим рівнем пиловиносу шихти, який складає не менше 20-30 %. Але, оскільки пил печей КС за складом близький до недогарку, то це явище не є недоліком способу. Збільшення пиловиносу збільшує кінцеву продуктивність печі.

2 Експериментальна частина

2.1 Обладнання, прилади і матеріали

Електропіч, аналітичні ваги, алундові човники, порошок дисульфиду молібдену.

2.2 Заходи безпеки

1. Роботу необхідно виконувати під наглядом викладача або лаборанта.
2. Дотримуватись заходів безпеки під час роботи під високою напругою.
3. Не торкатись руками до кожуха печі.
4. Перш ніж зважувати алундові човники після спікання, треба впевнитись у тому, що вони достатньо охололи.

2.3 Порядок виконання роботи

Для виконання роботи необхідно зважити порожні алундові човники на аналітичних вагах. Після цього наповнити їх порошком дисульфиду молібдену і знову зважити, щоб визначити масу вихідного порошку.

Зважені човники поміщають у попередньо розігріту до заданої температури (500-700 °С) лабораторну піч.

Поява на поверхні ще темного порошку дисульфиду молібдену синіх вогників свідчить, що відбувається вигорання елементарної сірки в результаті

дисоціації сульфїду. Пізніше відбувається запалення і інтенсивне окислення сульфїду, яке супроводжується виділенням тепла і приводить до почервоніння і збільшення температури шихти, яка стає вищою за температуру печі. Це свідчить про екзотермічний характер окислення сульфїду. З часом порошок дисульфїду молібдену змінює колір з чорного на жовтувато-білий.

Після закінчення дослїду човники обережно виймають з печі і після охолодження зважують на аналітичних вагах.

На підставі отриманих даних розраховують вихід недогарку за формулою

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%,$$

де m_1 – маса сульфїду в човнику до відпалу, г;

m_2 – маса недогарку у човнику після відпалу, г.

Теоретичне значення повноти проходження реакції α_0 розраховують за хімічним рівнянням (1.1). Зміна часу і температури процесу окисного відпалу впливає на повноту проходження реакції. Визначивши повноту проходження реакції для декількох значень температури або часу, можна отримати залежність $\alpha = f(t)$, або $\alpha = f(\tau)$ і побудувати графік зміни повноти проходження реакції або від температури печі, або від часу. Конкретні завдання для кожної бригади студентів визначає викладач – керівник дослїдної роботи. Результати вимірів і розрахунків заносять до таблиці 1.1 і будують графік $\alpha = f(t)$, або $\alpha = f(\tau)$.

Таблиця 1.1 – Результати відпалу сульфїду молїбдену (приклад)

№ п/п	Маса, г			Режим відпалу		Маса огарку, г	Коефіцієнт повноти проходження реакції α , %	Примітка
	човника	човника з шихтою	шихти	Температура t, °C	Час τ , хв.			

Після розрахунків і побудови графіку студенти повинні провести аналіз результатів у розділі “Обговорення результатів”, зробити остаточні висновки за отриманими результатами досліджень проведених в лабораторній роботі і записати їх у розділ “Висновок”.

2.4 Контрольні питання

1. У якому агрегатному стані перебувають матеріали шихти під час відпалу?
2. Якою є мета проведення окисного відпалу?
3. Як обирається температурний інтервал проведення окисного відпалу?
4. Які основні технологічні параметри впливають на кінцевий результат окисного відпалу?

Література: [1, 2], [5, 6].