Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, XXXIV, № 6, 60—66, 1981

УДК: 661.811.511

Г. Н. ЗВИАДАДЗЕ, К. Е. АКОПЯН, Т. Б. ГОЛЬШТЕЙН, И. С. ТУРГЕНЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ ВОДОРОДОМ

Выполнен термодинамический расчет и изучена кинетика процесса восстановления сульфидов молибдена и рения водородом в интервале температур 900—1100° и 600—800°С соответственно.

Процесс восстановления обоих сульфидов в изученном интервале температур (за исключением 600°С для сульфида рения) происходит с постоянной скоростью до высоких степеней превращения

Порядок реакций близок к первому, кажущаяся энергия активации реакции восстановления водородом дисульфидов молибдена и рения составляет соответственно 121 и 125 *кдж/моль*.

Исследован процесс восстановления двойных смесей сульфидов рения, молибдена, меди и железа водородом.

В литературе недостаточно освещены физико-химические закономерности реакций взаимодействия сульфидов металлов с различными восстановителями. Значительный интерес представляют реакции восстановления сульфидов металлов водородом. Если по взаимодействию сульфидов молибдена, меди и железа в литературе имеются сведения [2, 4, 5], то по взаимодействию дисульфида рения с водородом—только ограниченные данные [3]. Это затрудняет прогнозирование поведения рения при восстановительной обработке молибденитовых ренийсодержащих концентратов. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследований взаимодействия сульфида рения с водородом в сопоставлении с взаимодействием водорода с сульфидами молибдена, а также с сульфидами меди и железа, которые в небольших количествах присутствуют в молибденитовых концентратах.

Химизм процесса взаимодействия сульфидов рения и молибдена может быть представлен в виде следующей конечной реакции:

$$MeS_2 + 2H_2 \rightleftarrows Me + 2H_2S, \qquad (1)$$

где *Me—Re* или *Mo*.

Анализируемая система—трехкомпонентная и трехфазная, обладает двумя степенями свободы. Следовательно, равновесие системы будет характеризоваться ее давлением и температурой. Однако, для случая невысоких давлений, учитывая, что $\Delta V = 0$, анализируемую систему условно можно считать моновариантной, равновесие которой определяется температурой. Следовательно, для реакции (1) константа равновесия

$$K_p = \frac{P^2_{H_2S}}{P^2_{H_2}} = f(T).$$

В связи с недостаточностью термических данных, термодинамические расчеты реакций восстановления сульфидов рения и молибдена были выполнены с использованием метода Л. П. Владимирова [1]. Вычисленные значения изобарно-изотермического потенциала и констант равновесия соответствующих реакций восстановления сульфидов молибдена и рения представлены в таблице 1.

Термодинамический анализ исследуемых реакций указывает, что последние проходят с поглощением тепла и, в соответствии с уравнением

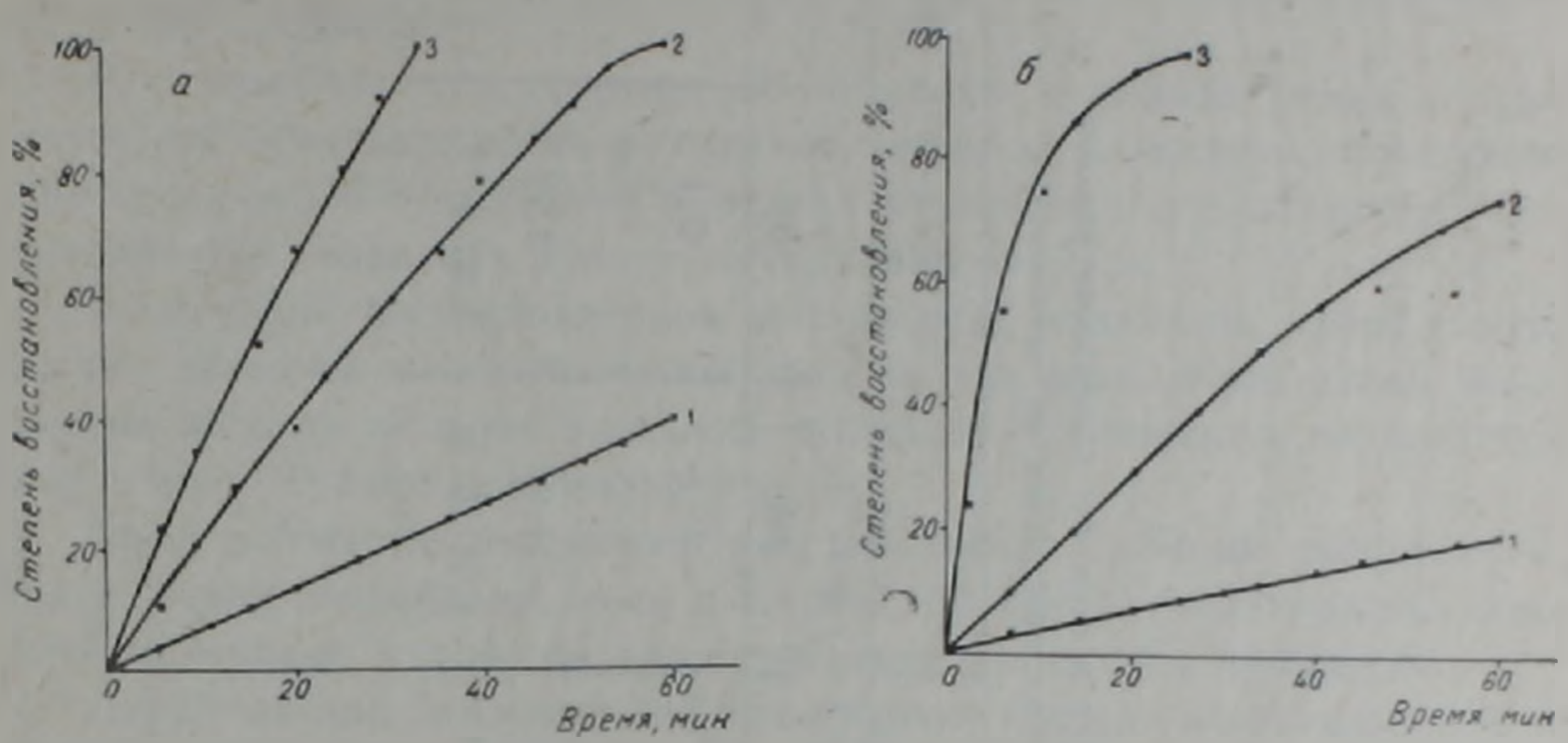

Рис. 1. Зависимость степени восстановления водородом от температуры и длительности процесса.
а – MoS_2: 1–900, 2–1000, 3–1100°С;
б – ReS_2: 1–600, 2–700, 3–800°С.

Вант-Гоффа, их константы равновесия увеличиваются с ростом температуры, что приводит к повышению содержания сероводорода в газовой смеси. Данные таблицы 1 подчеркивают существенную предпочтительность восстановления сульфида рения водородом по сравнению с сульфидом молибдена, что, в свою очередь, указывает на возможность получения элементарного рения в температурных условиях и величинах парциального давления сероводорода, исключающих восстановление сульфида молибдена до элементарного молибдена.

Экспериментальные исследования проводились на проточной установке с хромотографическим газоанализатором. Процесс контролировался по количеству сероводорода в отходящих из реактора газах [4].

Исходными веществами служили сульфиды, полученные прямым синтезом из элементов в реакторе под избыточным давлением инертного газа.

Реакция восстановления дисульфида рения водородом активно протекает в интервале 600—800°С. При более высоких температурах время завершения реакции не превышает нескольких минут.

Кинетические кривые восстановления водородом дисульфидов молибдена и рения представлены на рис. 1.

Таблица 1

Зависимость изобарно-изотермического потенциала и констант равновесия реакций восстановления дисульфидов молибдена и рения водородом от температуры

Параметр	$MoS_2+2H_2=Mo+2H_2S$					$ReS_2+2H_2=Re+2H_2S$				
	температура, К									
	298	500	800	1000	1300	298	500	800	1000	1300
ΔG°, кДж/моль	−158	−134	−100	−77,0	−42,3	−68,0	−47,1	−16.1	4,5	35,5
$lg\ Kp$	−27,65	−14,05	−6,53	−4,02	−1,70	−11,92	−4,92	−1,05	0,236	1,43
Kp	$2.22\cdot10^{-28}$	$8,86\cdot10^{-15}$	$2,96\cdot10^{-7}$	$9,56\cdot10^{-5}$	$1,98\cdot10^{-2}$	$1,21\cdot10^{-12}$	$1,20\cdot10^{-5}$	$8,84\cdot10^{-2}$	1,72	26,7

Процесс восстановления ReS_2 протекает с постоянной скоростью до степени восстановления около 60% при 800 и 700°С, и до исследованного предела (20%) при 600°С.

Восстановление MoS_2 изучалось при 900—1100°С. В этих условиях процесс восстановления проходит с постоянной скоростью до высоких степеней восстановления.

Порядок реакции восстановления для сульфидов молибдена близок к первому. Кажущаяся энергия активации реакций восстановления водородом дисульфидов молибдена и рения составляет соответственно 121 и 125 *кдж/моль*.

Исследование микроструктуры исходного сульфида рения и продуктов его восстановления показывает наличие в частично восстановленных образцах сульфидной и металлической фаз, а в полностью восстановленных образцах только металлической фазы.

В частично восстановленном дисульфиде молибдена наблюдается, помимо исходной и металлической фаз, третья фаза, образующая более светлые области на фоне исходного сульфида и, возможно, являющаяся полуторным сульфидом молибдена.

Нами также исследовалось восстановление двойных смесей сульфидов рения, молибдена, меди и железа. На рис. 2 представлены кинетические кривые процессов восстановления указанных сульфидов.

Линейная или близкая к ней зависимость степени восстановления от времени характерна для реакций, протекающих в твердой фазе при условии, что получаемая в ходе восстановления металлическая фаза представляет собой тонкодисперсные кристаллы, не образующие плотного слоя на поверхности сульфида и не препятствующие массообмену между реакционной поверхностью и газовым потоком.

Из приведенных кривых видно, что сульфиды меди и железа восстанавливаются легче сульфида молибдена. Высокая степень восстановления (80—100%) для двойных смесей достигается приблизительно за то же время, что и для наиболее трудновосстановимого сульфида, т. е. по мере израсходования более реакционноспособной составляющей скорость восстановления смеси приближается к скорости восстановления наиболее трудновосстановимого сульфида.

Перегибы на кинетических кривых восстановления смесей сульфидов рения с сульфидами молибдена, меди и железа являются результатом больших скоростей восстановления сульфида рения и высокой степени его превращения в начальный период.

Исследование продуктов восстановления смесей показало следующее.

Продукты восстановления смеси MoS_2—Cu_2S представлены волокнистой губкой красноватого цвета с многочисленными включениями серой мелкозернистой фазы. Волокна меди имеют диаметр 0,015—0,03 *мм* и длину до 1 *мм*. Мелкие сероватые частицы металлического молибдена ($\varnothing = 0{,}06$ *мм*) частично ассоциированы с волокнами меди, хотя и не образуют с ними одно целое.

Материал, полученный в результате восстановления смеси MoS_2—FeS, представляет собой темно-серый магнитный порошок. Частицы часто образуют агрегаты размером 0,15—0,6 *мм*, хотя большая часть имеет размер меньше 0,01 *мм*. В шлифе хорошо различается развитое строение поверхности и различие в отражательной способности частиц молибдена и железа.

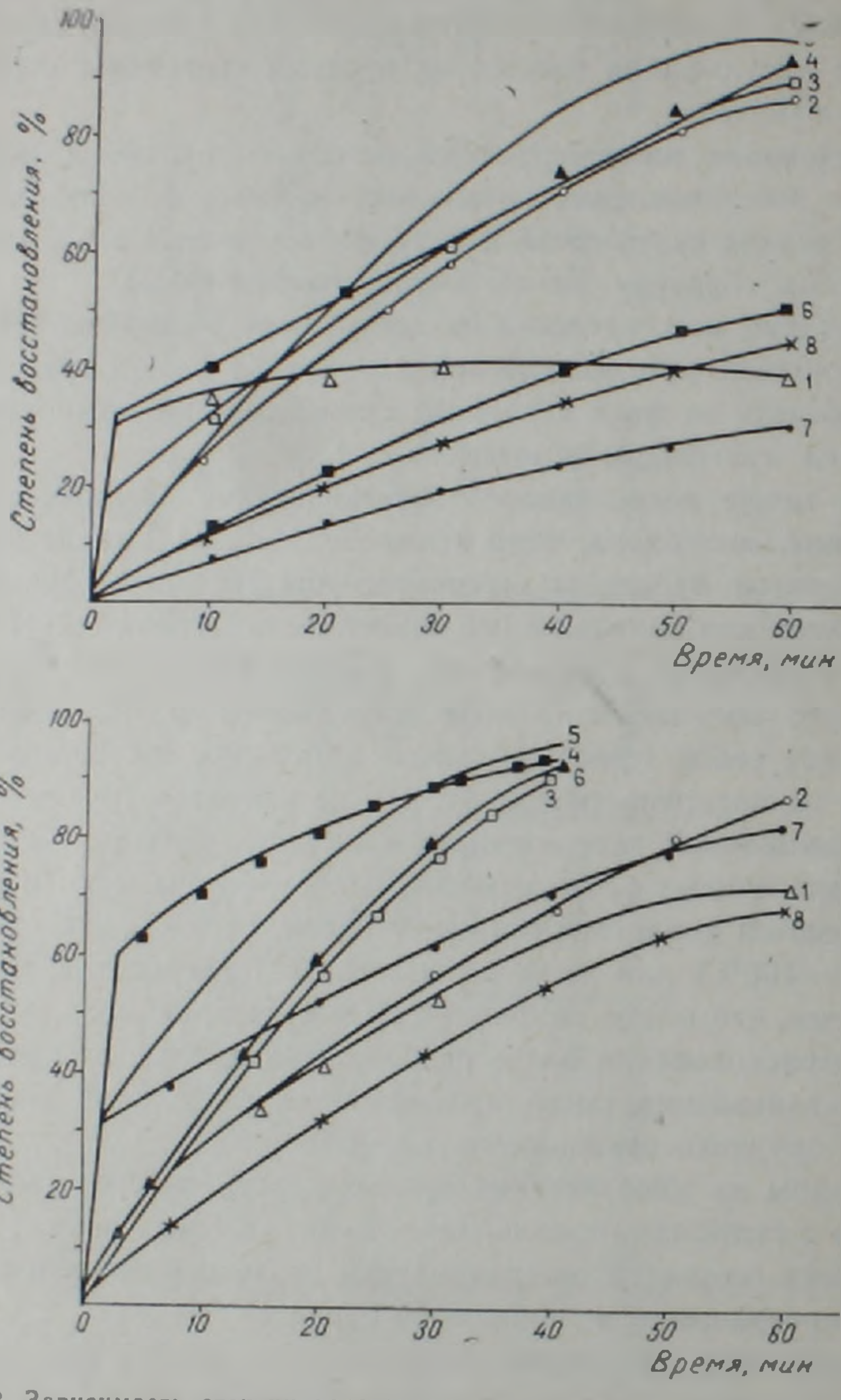

Рис. 2. Зависимость степени восстановления водородом от температуры и длительности процесса. а—при температуре 800°С; б—при температуре 900°С.

1—MoS_2, 2—MoS_2 и ReS_2, 3—Cu_2S, 4—Cu_2S и ReS_2, 5—FeS, 6—FeS и ReS_2, 7—FeS и MoS_2, 8—Cu_2S и MoS_2

Материал, полученный при восстановлении смеси ReS_2—Cu_2S, представлен волокнистой медной губкой с включениями мелкодисперсных серых частиц металлического рения, которые легко отделяются от воло-

кон меди, концентрируясь на дне лодочки. В медной губке остаются при этом лишь отдельные частицы рения.

Размер частиц рения и их агрегатов составляет 0,01—0,05 *мм*.

Продукт восстановления смеси ReS_2—MoS_2 представляет собой темно-серую массу с жирным блеском. В полированном шлифе фазы молибдена и рения часто плохо различаются.

Рентгеноструктурный анализ продуктов восстановления показал, что они являются механическими смесями соответствующих металлов. Количество сульфидных составляющих определяется степенью восстановления.

Экспериментально установлено, что наиболее благоприятными условиями восстановления сульфида железа являются температуры, не превышающие 900—950°, для сульфида меди—1000—1050°, в то время как чистый сульфид молибдена может эффективно восстанавливаться и при более высоких температурах—до 1400°С.

Таким образом, результаты исследования показывают, что взаимное влияние компонентов в процессе восстановления незначительно.

Выводы

Проведены термодинамические расчеты реакции восстановления дисульфидов молибдена и рения водородом.

Исследована кинетика восстановления дисульфидов молибдена и рения, а также смесей сульфидов молибдена, меди и железа водородом. Дисульфид рения активно восстанавливается в интервале температур 600—800°С.

Показано, что восстановление двойных смесей сульфидов протекает со скоростью, близкой к скорости наиболее трудновосстановимого сульфида.

Микроскопическим и рентгенофазным анализами восстановленного продукта показано, что конечные продукты восстановления представлены механической смесью соответствующих металлов.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова АН СССР.
Институт геологических
наук АН Армянской ССР

Поступила 13.VIII.1981.

Գ. Ն. ՋՎԻԱԴԱՋԵ, Կ. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Տ. Բ. ԳՈԼՇՏԵՅՆ, Ի. Ս. ՏՈՒՐԳԵՆԵՎ

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԵՎ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՋՐԱԾՆՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Թերմոդինամիկական հաշվարկ է կատարված և ուսումնասիրված է մոլիբդենի և ռենիումի սուլֆիդների ջրածնով վերականգնման պրոցեսի կինետիկան 900°—1100° և 600°—800° ջերմաստիճանային միջակայքում։

Երկու սուլֆիդների վերականգնման պրոցեսը ջերմաստիճանների ուսումնասիրված միջակայքում (բացառությամբ 600° ռենիումի սուլֆիդի համար) ընթանում է հաստատուն արագությամբ մինչև փոխակերպման բարձր աստիճանները։

Ռեակցիաների կարգը մոտ է առաջինին։ Մոլիբդենի և ռենիումի դիսուլֆիդների ջրածնով վերականգնման ռեակցիաների թվացող ակտիվացման էներգիանները համապատասխանաբար կազմում են՝ 121 և 125 կջոուլ/մոլ։

Հետազոտված են ռենիումի, մոլիբդենի, պղնձի և երկաթի ալույդ խառնուրդ սուլֆիդների ջրածնով վերականգնման պրոցեսները։

G. N. ZVIADADZE, C. E. HAKOPIAN, T. B. GOLSTEIN, I. S. TURGUENEV

THE INVESTIGATION OF MOLYBDENUM AND RHENIUM SULPHIDES REDUCING PROCESSES BY HYDROGEN

Abstract

A thermodynamical calculation is made as well as the kinetics of molybdenum and rhenium sulphides reducing process by hydrogen is investigated.

It is shown the rhenium and molybdenum sulhides reducing reactions by hydrogen begin at 937°K and 1649°K respectively. The molybdenum and rhenium disulphides reducing reactions activation apparent energies are 121 and 125 kj/mol respectively.

The reducing processes of double mixtures of rhenium, molybdenum, copper and iron sulphides are investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Владимиров Л. П.* Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. Металлургия, М., 1970.
2. *Звиададзе Г. Н., Румянцев Ю. В., Гольштейн Т. Б., Акопян К. Е., Захарян Ф. А.* Исследование процессов восстановления сульфидов вольфрама и молибдена. В кн. «Тезисы доклада на III Всесоюзн. совещании по химии и технологии молибдена и вольфрама». Орджоникидзе, 1977.
3. *Звиададзе Г. Н., Гольштейн Т. Б., Трусова В. Г., Тургенев И. С.* Водородное восстановление сульфидов металлов. В кн. «Новые высокотемпературные процессы в цветной металлургии», «Наука», М., 1981.
4. *Чижиков Д. М., Румянцев Ю. В., Гольштейн Т. Б., Павлюченко Н. М.* Исследование процессов восстановления сульфидов цветных и редких металлов. В кн. «Цветная металлургия, научные поиски, перспективы», «Наука», М., 1976.
5. *Чижиков Д. М., Румянцев Ю. В., Павлюченко Н. М., Именитов А. В.* Влияние термодинамических факторов на кинетику взаимодействия сульфидов металлов с водородом и окисью углерода. ДАН СССР, т. 214, № 6, 1974.