

ХИМИЧЕСКОЕ ГЕТЕРОФАЗНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ

К. А. МАНТАШЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. В. ЗАПРОСЯН

Государственный инженерный университет Армении (Политехник), Ереван

Поступило 15 XI 2007

Показано, что под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводородов наблюдается интенсивное гетерофазное превращение сульфида цинка (ZnS) и дисульфида железа (FeS_2) при существенно пониженных температурах ($360\div 435^\circ C$).

В обоих случаях процесс начинается с выделением элементарной серы (S), по окончании образования которой имеет место выделение безводных хлоридов соответствующих металлов ($ZnCl_2$, $FeCl_3$), сублимирующих в газовую фазу и выносимых из реактора потоком реагирующих газов. Образование продуктов гетерофазного процесса и их вынос из реакционной зоны происходит отдельно (селективно-направленно) и физически, и во времени.

Табл. 1, библиограф. ссылок 36.

Проблемы переработки сульфидов различных металлов, повышение эффективности этих процессов и усовершенствование существующих технологий по-прежнему остаются актуальными. На этих важных процессах базируются промышленные производства таких металлов, как медь (Cu), молибден (Mo), железо (Fe), цинк (Zn), рений (Re) и др. Применение нового научного подхода – осуществление гетерофазных химических превращений твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных реакций (ВЦР-процессы) [1] – открывает новые возможности на этом пути [2–18]. Важной особенностью этого подхода является то, что под воздействием цепных газофазных реакций гетерофазные превращения протекают с высокой скоростью и при существенно пониженных температурах по сравнению с традиционными методами осуществления химических превращений газ–твёрдая фаза.

Существующие традиционные методы "хлоридовозгонки", применяемые для превращения металлов в хлориды и извлечения их из природного сырья, различных соединений и материалов, как правило, осуществляются при повышенных температурах, часто в расплавах с добавками хлорсодержащих соединений и материалов [19–24]. Применяются также методы брикетирования сырья с твердофазным восстановителем и последующим воздействием газообразным хлором [25, 26]. Эти процессы также протекают при повышенных температурах. Наряду с этими высокотемпературными методами существуют также методы воздействия кислотами [27], что неизбежно приводит, в частности, к трудноразрешимым экологическим проблемам, связанным с кислотосодержащими отходами.

В предыдущих исследованиях было показано, что при воздействии на медный сульфидный концентрат (халькопирит, CuFeS_2) цепной реакцией хлорирования природного газа – метана (режим ВЦР), при температурах $600\div 800^\circ\text{C}$, а также определенных объемных соотношениях $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ и временах контакта τ_k наблюдается интенсивное превращение халькопирита с образованием элементарной серы и безводных хлоридов железа и меди [12]. Важным обстоятельством при этом является то, что происходит раздельное выделение продуктов превращения. Вначале из реактора выходят пары серы, затем хлориды железа, и только затем уже дихлорид меди (CuCl_2). Такая переработка халькопирита позволяет избежать высокотемпературные, энергоемкие процессы плавки, которые применяются в традиционной металлургии, а также исключить стадию обжига, где сера удаляется в виде SO_2 -газа и неизбежно попадает в окружающую среду. Применение ВЦР-метода на основе газофазных цепных реакций хлорирования углеводородов и водорода позволило также из отвальных железосодержащих трудноперерабатываемых металлургических шлаков (которые весьма инертны к химическим воздействиям) полностью извлекать железо в виде безводного треххлористого железа (FeCl_3) [28, 29].

Особенностью процессов превращения в режиме ВЦР является также то, что по ходу его осуществления хлориды металлов сублимируют в газовую фазу и выносятся из реактора газовым потоком.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований по осуществлению гетерофазных превращений сульфидов цинка (ZnS) и железа (FeS_2) под воздействием цепных реакций хлорирования углеводородов.

В соответствии с принципами осуществления ВЦР-процессов, энергии связей в превращаемых твердофазных соединениях не должны превышать значения энергии связей газофазных реагентов, обеспечивающих развитие цепей в реакциях со свободными радикалами. В этом случае свободные радикалы, участвующие в цепной реакции, могут реагировать также с твердофазным соединением. Согласно данным [30], энергии связей $D_{\text{Fe-S}}=70,6\pm 5$ и $-D_{\text{Zn-S}}=48\pm 3$ ккал/моль, а в углеводородах $D_{\text{C-H}}\leq 100$ ккал/моль.

Условия эксперимента

Эксперименты проводились в проточном режиме осуществления газофазной реакции хлорирования пропан-*n*-бутановой смеси RH ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) с хлором Cl_2 состава $Cl_2:RH = (9(9,8):1)$. Цепная реакция протекала в квазистационарном режиме в кварцевом цилиндрическом реакторе ($d=40$, $l_1=70$ и $h=300$ мм), обогреваемом терморегулируемой электропечью. Образцы с сульфидами металла помещались в реактор в кварцевой лодочке. Продукты реакции, выносимые из реактора газовым потоком, конденсировались в ловушках, помещенных на выходе из реактора. Потоки газов регулировались с помощью реометров и смешивались в шарообразном стеклянном смесителе до входа в реактор. Экспериментальная установка и методика более подробно описаны в [1, 12, 13]. В качестве исходных сульфидов использовались: 1) сульфидный цинковый концентрат (ZnS, сфалерит) следующего химического элементного состава (масс, %): Zn – 51,00; Pb – 3,00; As – 2,50; S – 31,50; нерастворимый осадок – 6,60; остальное – разные примеси; 2) дисульфид железа в виде пиритового концентрата (FeS_2 , железный колчедан) с примесью станина ($CuS \cdot FeS \cdot SnS_2$, оловянный колчедан) в пропорции: $FeS_2 \sim 70$ и $CuS \cdot FeS \cdot SnS_2 \sim 30$ %.

Превращение сульфида цинка

Процесс изучался в интервале температур от 360 до 435 °C. Время контакта варьировалось в пределах $\tau_k =$ от 9,15 до 21,7 с.

Согласно справочным данным [31–33], моносulfид цинка устойчив к термическому воздействию и при температуре 1020 °C. При этой температуре сфалерит ZnS (кубическая кристаллическая форма) лишь переходит в вюртцит (гексоганальная кристаллическая форма) и плавится. Последний разлагается, начиная с 1180 °C. Сфалерит возгоняется при 854, а вюртцит – при 1185 °C. Однако дихлорид цинка $ZnCl_2$ начинает плавиться уже при 318 °C и кипит при 732 °C, т.е. при более низких температурах, чем сульфид. Дисульфид железа FeS_2 (пирит) разлагается при 742 °C, а моносulfид FeS (пирротин) разлагается при значительно более высоких температурах – $T = 1180$ °C. Очевидно, пирит разлагается с образованием пирротина, который более устойчив к термическому разложению. Хлориды железа плавятся при сравнительно низких температурах: $FeCl_2$ – при 677, а $FeCl_3$ – 304 °C. При более низких температурах и, тем более, при этих температурах хлориды железа легко сублимируют.

Несмотря на имеющиеся справочные характеристики, в частности, ZnS испытывался на термическую устойчивость в наших условиях. С этой целью навески образцов в 5 г помещались в реактор и выдерживались в течение 60 мин при разных температурах: $T_1=499$ и $T_2=700$ °C. Затем образцы извлекались из реактора и взвешивались с целью определения убыли веса. При 499 °C убыль веса составляла 0,51 %, а при $T = 700$ °C – не

превышала 2,78 %. Эти данные говорят о том, что за более существенные изменения веса образцов в ходе эксперимента ответственным может быть процесс химического превращения при воздействии цепной реакцией (режим ВЦР) или отдельными компонентами газовой смеси, подаваемой в реактор.

Опыты проводились как в условиях воздействия только хлора (без углеводорода), так и в условиях воздействия цепной реакции (смеси хлора с углеводородом). Контрольный опыт по воздействию молекулярным хлором проводился при 432 °C, а опыты в условиях ВЦР – как при этой температуре, так и при более низких температурах (403, 360 °C). Экспериментальные данные приводятся в таблице. Все опыты проводились при практически одних и тех же временах экспозиции. Эксперименты показывают, что при воздействии хлором, и в условиях ВЦР, процесс протекает с выделением паров серы, выносимых газовым потоком из реактора в приемник-ловушку. Однако в условиях ВЦР интенсивность выделения серы намного больше. Интересно то, что при воздействии хлором (оп. №3, табл.) фиксируется уменьшение массы образца: $\Delta m = -0,63$ г или 12,66 %, со скоростью 0,283 %/мин. При той же температуре (435 °C) в режиме ВЦР масса образца возрастает: $\Delta m = +0,53$ г или на 11,44 % со скоростью 0,254 %/мин (оп. №5, табл.). С понижением температуры Δm возрастает еще больше. Так, при 403 °C $\Delta m = +0,71$ г или 14,13 % со скоростью 0,314 %/мин (оп. №4, табл.), а при 360 °C (оп. №6, табл.) $\Delta m = +0,85$ г или 16,93 % со скоростью 0,403 %/мин.

Эти результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Молекулярный хлор реагирует с меньшей скоростью, чем цепная реакция. В результате образующийся хлорид цинка успевает сублимировать и выносится из реактора. В условиях ВЦР скорость процесса выше, а хлорид цинка не успевает выноситься полностью, и в результате перехода более легкого ZnS в более тяжелый ZnCl₂ наблюдается возрастание веса твердой фазы (молекулярная масса ZnS составляет 97,38, а ZnCl₂ – 136,38 г/моль). Если еще учесть, что в условиях ВЦР определенная часть образовавшегося ZnCl₂ также выносится из реактора, то очевидно, что скорость образования при ВЦР-воздействии сильно превышает скорость при воздействии только молекулярным реагентом – хлором. Следует отметить, что упругость пара ZnCl₂ при 547 °C составляет 12 Торр [31], а при 403 и 360 °C должна быть существенно ниже, что приводит к снижению сублимации, а вынос дихлорида ZnCl₂ из зоны реакции будет затрудняться и по этой причине тоже.

Таким образом, воздействие цепной газофазной реакцией позволяет превращать сульфид цинка с большими скоростями и при пониженных температурах. Этот гетерофазный ВЦР-процесс нового типа, с новой научной основой может получить практическое приложение в области переработки сульфидных цинковых концентратов. При этом каждый из основных продуктов ВЦР-переработки – элементарная сера и дихлорид цинка, имеют самостоятельное применение. При необходимости хлорид цинка можно восстановить либо электролизом (с возвратом хлора в производственный цикл), либо в ВЦР-процессе, как в случае хлоридов меди [34].

Таблица

Экспериментальные данные по превращению сульфида цинка

Опыт №	Масса ис- ход- ного образ- ца, г	Объемное соотноше- ние газо- вых реа- гентов Cl ₂ :RH	Тем- пе- ра- тура реак- ции, °C	Время экспо- зиции опыта, мин	Время кон- такта реак- ции, с	Изменение массы ис- ходного об- разца Δm, г(+,-)	Превра- щение %, %/мин	Приме- чание
1	5,00	—	499	60	—	-0,25	0,51 0,0085	опыт на разложение
2	5,00	—	701	60	—	-0,14	2,78 0,046	опыт на разложение
3	5,00	Только Cl ₂	432	45	10,21	-0,63	12,66 0,283	—
4	5,00	9,6:1	403	45	9,15	+0,71	14,13 0,314	—
5	5,00	9,75:1	435	45	21,56	+0,53	11,44 0,254	—
6	5,00	9,27:1	360	42	13,83	+0,85	16,93 0,403	—

Превращение дисульфида железа

Превращение дисульфида железа, пирита FeS_2 под воздействием цепной реакции протекает и интенсивнее, и при более низких температурах, чем превращение ZnS . Термическая устойчивость FeS_2 нами проверялась при 508°C . Потеря веса образца при указанной температуре с навеской в 5 г за 38 мин составляет 10%. Процесс превращения FeS_2 в режиме ВЦР (воздействие смесью хлора с углеводородом пропан-бутановой фракции) начинается выделением элементарной серы в парообразном виде, как и в случае превращения сульфида цинка. После окончания процесса выделения серы наблюдается выделение хлоридов железа в парообразном состоянии, также выносимых газовым потоком из реактора. Оба продукта (сера и хлориды железа) последовательно оседают в приемнике-ловушке. Такое поэтапное выделение продуктов превращения может быть выгодно использовано при разработке соответствующих технологических процессов. Опыты показывают, что превращение сульфида железа наблюдается также и при воздействии только газообразным хлором. Однако при воздействии цепной реакцией процесс протекает при существенно пониженной температуре $\sim 300^\circ\text{C}$.

Надо подчеркнуть, что опыты по превращению дисульфида железа носили сугубо качественный характер. Они лишь демонстрируют принципиальную возможность осуществления процесса превращения FeS_2 в режиме ВЦР, что, помимо научного, может представлять и конкретный практический интерес. Полученные результаты выдвигают необходимость подробного кинетического исследования этого нового гетерофазного процесса химического превращения. Несколько неожиданным, на первый взгляд, является то обстоятельство, что несмотря на то, что энергия Fe-S связи существенно выше, чем энергия Zn-S связи (как мы видели по приведенным выше справочным данным), тем не менее, превращение FeS_2 в условиях ВЦР протекает при более низких температурах. Это, вероятно, связано с тем, что в справочнике [30], очевидно, приводится усредненная величина энергии связи Fe-S в FeS_2 . Между тем, как мы видели также по данным распада и термической устойчивости пирита и пирротина, первичные связи в FeS_2 , очевидно, существенно слабее связи Fe-S в пирротине. Поэтому после относительно легкого удаления первого атома серы в ВЦР-процессе оставшаяся структура, находясь в активной газовой среде, содержащей атомы и радикалы, реагирует с этими активными частицами, не успевая образовать новую, более устойчивую структуру – пирротин. Все эти доводы и суждения должны быть, естественно, проверены в подробных кинетических экспериментах количественного плана.

Таким образом, под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводородов гетерофазное превращение сульфидов цинка и железа протекает с образованием элементарной серы и хлорида металла. При этом процесс начинается с выделением серы и только спустя некоторое время наблюдается сублимация и вынос из реактора хлорида меди. В связи с этим отметим, что такая четко выраженная стадийность была также наблюдаема и при ВЦР-превращении титановых концентратов, содержащих примеси железа, под воздействием цепной реакции хлорирования углеводородов [9, 10,

35, 36]. В начале процесса образуется и сублимирует в газовую фазу хлорид железа, и если остановить процесс на этой стадии, то в остатке остается оксид титана – рутил. Если продолжить процесс, то начинается хлорирование титана, который легче сублимирует в газовую фазу и также выносится из реактора газовым потоком. Эти вопросы и ряд других особенностей гетерофазных ВЦР-процессов превращения сульфидных соединений, конечно, требуют более детальных исследований. Однако полученные в данной работе результаты могут стать серьезным подспорьем для решения практических задач в вопросах разработки новых эффективных способов переработки различных сульфидных соединений и концентратов.

ԱՇԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԳԱԶԱՑԱԶ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՑԻՆԿԻ ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐԱՑԱԶ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄ

Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ածխաջրածինների քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ նկատվում է ցինկի սուլֆիդի ZnS և երկաթի երկսուլֆիդի FeS_2 ուժգին հետերաֆազ փոխարկում՝ զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում ($360\div 435^\circ C$):

Երկու դեպքում պրոցեսը սկսում է տարրական ծծմբի առաջացմամբ, ինչի գոյացման ավարտից հետո տեղի է ունենում համապատասխան մետաղների անջուր քլորիդների առաջացում, որոնք սուբլիմում են գազային ֆազ և դուրս բերվում ռեակտորից ռեազիորդ գազերի հոսքով: Հետերաֆազ պրոցեսի արգասիքների առաջացումը և նրանց դուրս բերումը ռեակցիոն հանգույցից տեղի է ունենում առանձին առանձին (ընտրողական-ուղղորդված) և՛ ֆիզիկապես, և՛ ժամանակի մեջ:

HETERO-PHASE CHEMICAL CONVERSION OF ZINC AND IRONS SULPHIDES UNDER THE EFFECT OF GAS-PHASE CHAIN REACTION OF HYDROCARBONS CHLORINATION

K. A. MANTASHYAN, A. A. MANTASHYAN and A. V. ZAPROSYAN

It was established that under effect of gas-phase hydrocarbons chlorination chain reactions the zinc sulphide ZnS and iron disulphide FeS_2 convert at the essentially low temperatures ($360 \div 435^\circ C$).

In the both cases the process starts with formation of elementary sulfur and only after this conversion takes place separation waterless chlorides of corresponding metals. Formed products sublimated in gas-phase and leaved the reactor by reacting gas stream. The products of heterophase processes and their passing through the reacting zone takes place separately (selectively directed) both physical and by time.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mantashyan A.A. // Chemical Physics Reports. 2001, v.19, №11, p.2163.
- [2] Карапетян А.З., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №2, с.73.
- [3] Карапетян А.З., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №2, с.73.
- [4] Вардересян Г.Ц., Карапетян А.З., Ниязян О.М., Гюльзаян А.А., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.32, №2, с.76.
- [5] Манташян А.А., Асланян А.Т., Гюльзаян А.А., Ниязян О.М., Вардересян Г.Ц., Хачатрян Л.А. Пат. 1126617 (1993), РФ // Б.И., 1984, №44.
- [6] Багдасарян В.Р., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Кинетика и катализ, 1986, т.27, вып.1, с.16.
- [7] Косоян А.Ж., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №4, с.208.
- [8] Bagdasaryan V.R., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catalyses Letters, 1986, v.30, №2, p.391.
- [9] Mantashyan A.A., Bagdasaryan V.R., Zaprosoyan A.V., Niazyan O.M., Martirosyan V.A. // Conversion of metal oxides and sulphides by a gas-phase chain reactions. XI-th International Symposium on Combustion Processes, Miedzizdroje, Poland, 1989, p. 13.
- [10] Mantashyan A.A., Bagdasaryan V.R., Zaprosoyan A.V., Niazyan O.M., Martirosyan V.A. // Archivium Combustions, 1990, v.10, №1-4, p.133.
- [11] Манташян А.А., Мартиросян В.А., Арсентьев С.Д., Запросян А.В. Пат. 1742342 (1993), РФ // Б.И., 1992, №23.
- [12] Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.8.
- [13] Манташян А.А. // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
- [14] Մանթաշյան Ա.Հ., Մանթաշյան Կ.Ա., Գյուլզյան Գ.Ս. Գյուլզյան Գ.Ս. 350 A2 (1997), ՀՀ // Արմ. սեփ., 1997, թ1(3), էջ36:
- [15] Косоян А.Ж., Манташян А.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.144.

- [16] *Манташян К., Шахбазян А., Торосян А.* // Сборник материалов годичной научной конференции ГИУА, Ереван, 1999, с.55.
- [17] *Манташян К.А., Шахбазян А.А., Манташян А.А.* // “Химическая наука Армении на пороге XXI века”. Сборник тезисов конференции, Ереван, 2000, с.184.
- [18] *Манташян А.А., Манташян К.А.* // Сборник тезисов Второй Международной конференции, Секция – Металлургия цветных металлов, Красноярск, Россия, 2003, с. 72.
- [19] *Евдокимов В.И.* Химическая возгонка. М., Знание, 1984.
- [20] *Спицин В.И., Гвоздева О.М.* Хлорирование окислов и природных соединений. М., ОНТИ, 1931.
- [21] *Евдокимов В.И., Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф.* // ЖНХ, 1985, т.30, №6, с.1507.
- [22] *Мазаник В.Н., Ранский Б.Н., Дробченко А.Т., Хараним В.А.* // В сб. “Комплексная переработка отвальных шлаков медеплавильного производства”. Комплексная переработка полиметаллического сырья. М., Металлургия, 1965, с.297.
- [23] *Wood R.A.* // Light Metall Age., 1961, v.19, №14, p.6.
- [24] *Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М.* Производство четыреххлористого титана. М., Металлургия, 1987.
- [25] *Серянов Г.В., Вакс С.А., Желтова В.В., Страшун Е.П.* // ЖНХ, 1967, т.12, №1, с.8.
- [26] *Dunn W.E.* // Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1960, v.218, №1, p.6.
- [27] *Белякова Е.Н., Дворникова А.А., Широкова Г.А.* Солянокислотный метод переработки ильменитовых концентратов. Киев, Наукова Думка, 1971.
- [28] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.351.
- [29] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Гюльзаян А.А., Саркисян Н.С., Вардересян Г.Ц., Демирчян Р.А., Запросян А.В.* Пат. 1387457 (1993), РФ // Б.И., 1988.
- [30] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 1979.
- [31] *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М., Химия, 1980.
- [32] *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник химика. Киев, Наукова Думка, 1974, с.971.
- [33] Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. М., Химия, 1964.
- [34] *Манташян К.А., Манташян А.А., Межлумян К.Ю.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.1, №3-4, с.121.
- [35] *Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А.* // Арм. хим. ж., 1990, т.43, №6, с.353.
- [36] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Вардересян Г.Ц., Запросян А.В.* Пат. 1698189 (1993), РФ // Б.И., 1991, №46.