

ПЕРОКСИДНАЯ КОНВЕРСИЯ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ

САМБАЕВА Д.А., МАЙМЕКОВ З.К., ИМАНАКУНОВ Б.И.

Институт химии и химической технологии НАН КР

izvestiva@ktu.aknet.kg

В работе приведены равновесные составы газовой и конденсированных фаз, образующихся при взаимодействии перекиси водорода с сульфидом железа в газо-жидкостной среде. Показано изменение свойств системы: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (1:1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1) при $T=298\text{-}330\text{ K}$, $P=0,1\text{ МПа}$.

In this article equal weighted structures of gaseous and condensed phases are showed, which were formed under the interaction of hydrogen peroxide with ferrum sulfide in gaseous-liquid environment. Characteristics changing of $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (1:1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1) system under the $T=298\text{-}330\text{ K}$ temperature and $P=0,1\text{ MPa}$ pressure is showed.

В работе [1, 2] отмечено, что деструкция золотосодержащего сульфидного минерала и выщелачивание из него металла протекает в основном сернокислотной окислительной среде. В связи с этим в настоящей статье приведены результаты системных расчетно-экспериментальных исследований, полученные в системах: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (1:1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1) с целью выявления более эффективных окислителей золотосодержащих сульфидных руд. Расчеты проводились при $T=298\text{-}330\text{ K}$, $P=0,1\text{ МПа}$ (табл. 1-6, рис.1-4).

Из приведенных таблиц видно, что при пероксидной конверсии сульфида железа в газо-жидкостной среде в равновесных условиях образуются следующие компоненты: H_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2SO_4 , $\text{FeO}_2\text{H(c)}$, $\text{FeS}_2\text{(c)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(c)}$ в системе **$\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (1:1)**; O_2 , H_2O , SO_3 , H_2SO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(c)}$, $\text{FeO}_2\text{H(k)}$ в системе **$\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (1:1:1)**; O_2 , H_2O , SO_3 , H_2SO_4 , CO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(c)}$, $\text{FeO}_2\text{H(k)}$ в системе **$\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1)**. На рисунках 1-4 приведены только основные составы и концентрации компонентов системы в зависимости от температуры, поскольку концентрации отдельных компонентов изменялись в следовых количествах, т.е. в пределах $10^{-4}\text{-}10^{-11}$ моль/кг.

Изучены изменения свойств системы: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ при $P=0,1\text{ МПа}$, $T=298\text{-}330\text{ K}$ на основе определения следующих термодинамических характеристик [3]: удельный объем (V , м³/кг); энтропия (S , кДж/(кг·К)); полная энтальпия (I , кДж/кг); полная внутренняя энергия (U , кДж/кг); число молей (μ , моль/кг); удельная теплоемкость (равновесная) (C_p' , кДж/(кг·К)); молярная масса газовой фазы (M_{Mq} , г/моль); газовая постоянная (R_q , Дж/(кг·К)); теплоемкость газовой фазы (равновесная) ($C_p'q$, кДж/(кг·К)); коэффициент динамической вязкости (μ , Па·с); коэффициент теплопроводности (L_t , Вт/(м·К)); полная теплопроводность (L_t' , Вт/(м·К)); число Прандтля (равновесное) (Pr'); массовая доля конденсированных фаз (z) (табл.1-4).

Исходные составы системы изменялись в следующих пределах (моль/кг): $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (1:1) Fe- 4,168; S – 8,336; H – 29,399; O – 29,399; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (1:1:1) Fe -2,779; S – 5,557; H- 19,599; O – 40,434; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1) Fe -2,084; S – 4,168; H -14,700; O – 41,686; C – 5,681; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1:1) Fe - 2,779; S - 5,557; H- 19,599; O - 40,434.

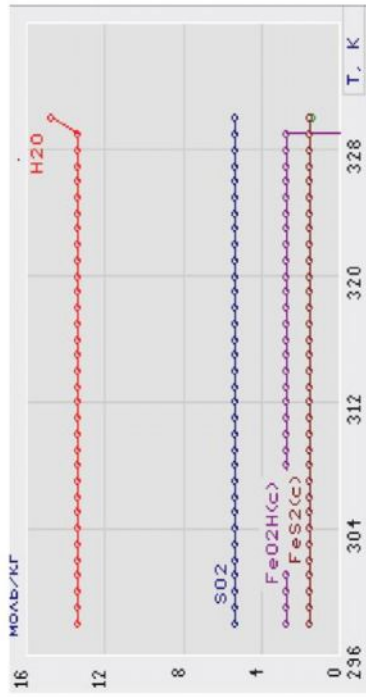


Рис.1. Составы и концентрации компонентов системы $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ в зависимости от температуры

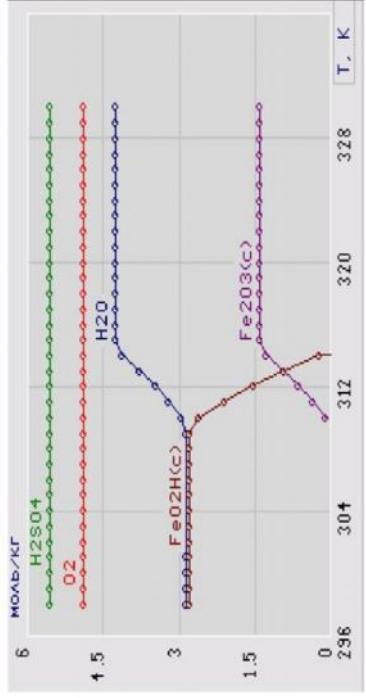


Рис.2. Составы и концентрации компонентов системы $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ в зависимости от температуры

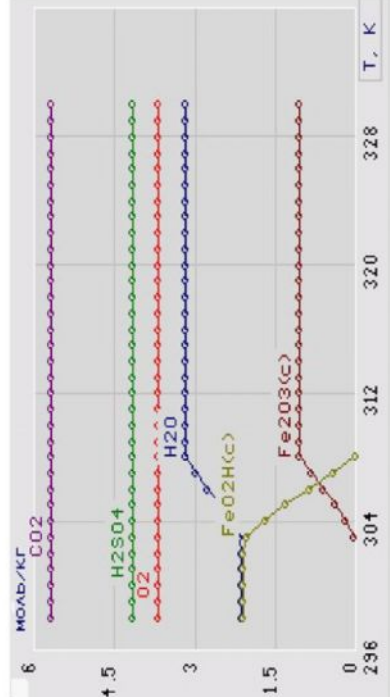


Рис.3. Составы и концентрации компонентов системы $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ в зависимости от температуры

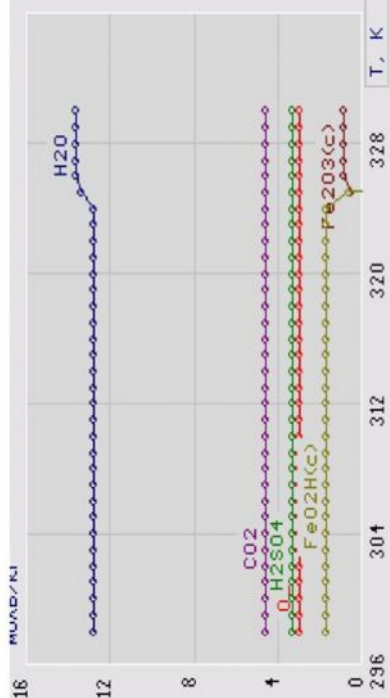


Рис.4. Составы и концентрации компонентов системы $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры



Таблица 1

Изменение свойств систем: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}330$ К, $\mu=22,8763$ моль/кг, $\text{MMq}=31,1707$ г/моль, $Rq=266,737$ Дж/(кг·К), $z=0,416846$

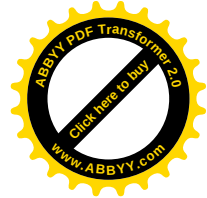
Наименование параметров	FeS ₂ -H ₂ O ₂ (1:1), моль/кг: Fe-4,168; S – 8,336; H – 29,399; O – 29,399								
	Температура, К								
	298	300	305	310	315	320	325	330	
V·10 ² , м ³ /кг	46,3535	46,6646	47,4424	48,2202	48,998	49,7758	50,5535	54,9978	
S, кДж/(кг·К)	4,18405	4,19043	–	4,22185	–	4,2525	4,26756	–	
I, кДж/кг	– 6566,19	6564,28	6559,49	6554,69	– 6549,87	– 6545,04	6540,18	6466,64	
U, кДж/кг	– 6566,16	– 6564,6	– 6560,56	– 6556,54	– 6552,5	– 6548,44	– 6544,36	– 6471,94	
C _p ·10 ⁴ , кДж/(кг·К)	9531,55	9545,53	9582,85	9619,41	9655,23	9690,35	9724,79	9586,52	
Mu·10 ⁵ , Па·с	1,13	1,13	1,16	1,18	1,2	1,22	1,24	1,25	
Lt·10 ⁵ , Вт/(м·К)	2029,79	2045,88	629,407	2127,37	2168,47	2209,8	2251,35	2329,23	
Pr·10 ³	628,942	629,068		629,723	630,02	630,296	630,555	632,216	

Таблица 2

Изменение свойств систем: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}330$ К $\mu=16,0864$ моль/кг, $\text{MMq}=56,592$ г/моль,

$Rq=146,918$ Дж/(кг·К), $z=0,246884$

Наименование параметров	FeS ₂ - H ₂ O ₂ -O ₂ (1:1:1), моль/кг: Fe -2,779; S – 5,557; H- 19,599; O – 40,434							
	Температура, К							
	298	300	305	310	315	320	325	330
V·10 ² , м ³ /кг	32,9725	33,1938	33,747	34,5187	38,492	39,103	39,714	40,325
S, кДж/(кг·К)	3,49113	3,49725	–	3,54166	–	3,78661	3,80103	–
I, кДж/кг	6313,82	6311,99	6307,39	6298,38	–6226,42	–6221,8	6217,15	6212,46
U, кДж/кг	–6313,81	–6312,19	–6308,15	–6299,7	–6228,48	–6224,47	–6220,43	–6216,36
C _p ·10 ⁴ , кДж/(кг·К)	9132,99	9161,38	9236,29	–	9206,08	9271,45	9335,12	9397,17
Mu·10 ⁵ , Па·с	1,35	1,36	1,38	1,4	1,41	1,43	1,45	1,47
Lt·10 ⁵ , Вт/(м·К)	1867,37	1883,58	1924,92	1969,76	2062,49	677,936	2146,47	2188,48
Pr·10 ³	677,265	677,922	679,632	680,823	676,581		679,211	680,411



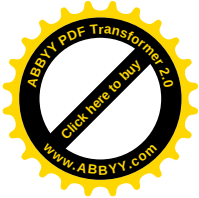


Таблица 3

Изменение свойств системы: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ при $P=0,1$ МПа, $T=298-330$ К, $\mu=17,7453$ моль/кг, $MMq=52,0284$ г/моль,

$Rq=159,804$ Дж/(кг·К), $z=0,185162$

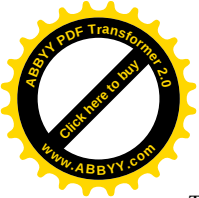
Наименование параметров	$\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1), моль/кг: Fe - 2,084; S - 4,168; H - 14,700; O - 41,686; C - 5,681							
	Температура, К							
	298	300	305	310	315	320	325	330
$V \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{кг}$	38.8043.9173	39.06443.923	40.7195	43.0521	43.7465	44.4409	45.1353	45.8297
$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	8-6970.93	3 - 6969.13	4.00563	4.12919	4.14364	4.15796	4.17215	4.18623
$I, \text{кДж}/\text{кг}$	-	-6969.37	6944.15	6906.26	-6901.75	-6897.2	6892.62	6888.02
$U, \text{кДж}/\text{кг}$	6970.918951.	8979.46	-6945.06	-6907.91	-6904.09	-6900.24	-6896.35	-6892.44
$C_p \cdot 10^4, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	96	1.41865	-	8995.05	9060.93	9125.04	9187.47	9248.3
$Mu \cdot 10^5, \text{Па} \cdot \text{с}$	1.4	1849.2	1.43	1.44	1.46	1.48	1.51	1.53
$Lt' \cdot 10^5, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	687.12	687.627	1920.74	1984.07	2025.96	2067.82	2109.63	2151.43
$Pr' \cdot 10^3$			687.545	686.595	687.714	688.763	689.756	690.68

Таблица 4

Изменение свойств системы: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при $P=0,1$ МПа, $T=298-330$ К, $\mu=25,298$ моль/кг, $MMq=36,049$ г/моль,

$Rq=230,64$ Дж/(кг·К), $z=0,14813$

Наименование параметров	$\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1:1), моль/кг: Fe - 2,779; S - 5,557; H - 19,599; O - 40,434							
	Температура, К							
	298	300	305	310	315	320	325	330
$V \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{кг}$	58.5497	58.9427	59.9251	60.9074	61.8898	62.8722	65.2778	67.124
$S, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	5.32419	5.33148	5.34957	5.36746	5.38515	5.40265	5.50339	5.56892
$I, \text{кДж}/\text{кг}$	8261.36	8259.17	8253.7	8248.2	-8242.67	-8237.12	8204.43	8183.09
$U, \text{кДж}/\text{кг}$	8261.33	-8259.54	-8255.05	-8250.53	-8245.98	-8241.41	-8209.83	-8189.57
$C_p \cdot 10^4, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	10892.8	10914.5	10972.3	11028.6	11083.5	11137.2	-	11133.7
$C_p \cdot 10^4, \text{Па} \cdot \text{с}$	1.26	1.27	1.29	1.31	1.34	1.36	1.37	1.39
$Lt' \cdot 10^5, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	2148.51	2166.18	2210.97	2255.89	668.112	668.811	2400.31	2450.94
$Pr' \cdot 10^3$	665.394	665.716	666.568	667.365			669.129	669.545



Здесь следует отметить, что массовая доля конденсированных фаз (z) незначительная в системе $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1:1, и в отдельных случаях значение z имеет аномальный характер, например в системе $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ $z=0.392771$ при 330 К; в системе $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ $z=0.245357$ при 310 К, $z=0.221856$ при 315 К, $z=0.221856$ при 320 К; в системе $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ $z=0.17803$ при 305 К, $z=0.166392$ при 310 К.

По равновесной теплоемкости газовой фазы тоже имеются аномальный характер полученных результатов, например для: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ при 310 К $C_p = 13,4937$, кДж/(кг·К) ; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ при 305 К $C_p = 11,3098$ кДж/(кг·К) ; $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 325 К $C_p = 9,9381$ кДж/(кг·К). В остальных случаях изменения свойств системы показывают определенной закономерности их изменения в зависимости от температуры.

Из данных (табл.1 -4 и рис.1-4) видно, что пероксидная конверсия сульфида железа при указанных режимных параметрах имеет место ($I < 0$, $U < 0$) и эффективно осуществляется в системе $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1:1) с деструкцией FeS_2 при высоких значениях энтропии.

Сравнения результатов термодинамических исследований по конверсии сульфида железа в системах: $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ (1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CO}_2$ [1] и $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ (1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ (1:1:1), $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ (1:1:1:1) позволяют определить эффективного выщелачивающего агента в системе твердая фаза-жидкость – газ в практических условиях.

Таким образом, результаты исследований позволяют определить равновесные составы и концентрации продуктов, разложения сульфида железа с перекисью водорода в газо-жидкостной среде. Показано, что концентрации примесей H_2 , SO_3 , H_2S незначительны (10^{-4} - 10^{-11} моль/кг) и они не оказывают влияния на кинетику процесса.

Литература

1. Самбаева Д.А., Маймеков З.К., конверсия сульфида железа и определение равновесных составов газовой и конденсированных фаз// Известия НАН КР. – Бишкек, 2008- №3- С. 30-34.
2. Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Сыдыков Ж.Д. Разработка процесса получения диоксида углерода путем разложения техногенного карбоната кальция минеральными кислотами// Химическая технология- Москва, 2009 -№3- Т.10-С.139-143.
3. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов - Москва: Наука, 1982.