Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 1 (2008) 58-67
~ ~ ~

УДК 669.017:536

Термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфидных соединений

Владимир С. Чекушин*, Наталья В. Олейникова
Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79 [1]

Received 1.02.2008, received in revised form 12.05.2008, accepted 30.05.2008

Рассмотрена термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфидных соединений в температурном интервале 298–1273 К с применением углерод- и серосодержащих восстановителей. Установлено, что элементная сера в условиях высоких температур (более 1000 К) является эффективным восстановителем никеля и кобальта из оксидов. Использование электронодонорных свойств серы, входящей в состав сульфидов никеля и железа для восстановления никеля из оксидов, приводит к образованию соединения Ni_3S_2. Исследована возможность восстановления никеля и кобальта из сульфидных соединений с использованием электронодонорных свойств собственной сульфидной серы. Определены условия осуществления процесса.

Ключевые слова: никель, кобальт, термодинамика восстановления, углеродсодержащие восстановители, серосодержащие восстановители.

В работе обобщены сведения по термодинамике восстановления никеля и кобальта из соединений с применением общеизвестных и «нетрадиционных» восстановителей. В выполненных нами расчетах используется методика, приведенная в [1], обеспечивающая определение изменения свободной энергии реакций восстановления в широком температурном интервале, по разработанной нами программе с привлечением банка данных, сконцентрированных в [1–5].

К основным кислородным соединениям никеля промышленного значениия в первую очередь относятся его силикаты, имеющие примерный состав $(Ni,Mg)_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ (непуит) или $(Mg,Ni)_4[Si_4O_{10}][OH]_8 \cdot 4H_2O$ (гарниерит), где никель присутствует в форме закиси. Основными сульфидными минералами никеля являются пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$ и миллерит NiS. Кобальт в окисленных рудах представлен ассоциацией с никелем, марганцем и мышьяком типа $m(Co,Ni)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ (асболан), $Co_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ (эритрин) и др. В сульфидных никелевых концентратах содержатся CoS (джайпурит), CoS_2 (каттьерит), (Co, Fe)AsS (глаукодот), CoAsS (кобальтин), Co_3S_4 (линнеит) [6].

В условиях высокотемпературных металлургических превращений (более 1400 ºС), в присутствии флюсов, особенно окиси кальция, происходит деструкция сложных оксидов никеля и кобальта с образованием простых оксидов. В сульфидных никелевых концентратах при об-

* Corresponding author E-mail address: doz.008@rambler.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

разовании штейнов происходит разложение сложных природных сульфидов никеля и кобальта с образованием моносульфида никеля (аналог миллерита) и сульфидов кобальта. При конвертировании никелевых штейнов происходит изменение вещественного состава с накапливанием малосернистых сульфидов типа Ni_3S_2 и CoS. Никелевые продукты разделения файнштейна подвергают обжигу «намертво» с накапливанием кислородных соединений, прежде всего оксидов, в меньшей степени ферритов и сульфатов.

Независимо от минералогического состава природного никель-кобальтового сырья (окисленное, сульфидное) определяющей операцией получения никеля является восстановление его из кислородных соединений совместно с кобальтом. Широко применяемые в последние десятилетия в производстве меди автогенные процессы, обусловленные использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы, не реализованы в металлургии никеля и кобальта [7].

В табл. 1 приведены значения $\Delta G^0_{298,15}$ образования кислородных соединений никеля и кобальта и $\Delta G^0_{298,15}$ восстановления металлов из указанных соединений углеродом и монооксью углерода. Из таблицы следует, что в порядке убывания химической активности соединения никеля и кобальта можно расположить в последовательностях:

$$NiO\cdot Al_2O_3 \rightarrow NiO\cdot Fe_2O_3 \rightarrow NiSO_4 \rightarrow 2NiO\cdot SiO_2 \rightarrow NiO;$$

$$CoO\cdot Al_2O_3 \rightarrow CoO\cdot Fe_2O_3 \rightarrow CoSO_4 \rightarrow 2CoO\cdot SiO_2 \rightarrow Co_3O_4.$$

Для кислородных соединений независимо от состава (алюминаты, ферриты, силикаты) характерным является участие в восстановительных процессах оксидов никеля и кобальта в соответствии с уравнениями реакций:

$$MeO + C = Me + CO, \quad (1)$$

$$2MeO + C = 2Me + CO_2, \quad (2)$$

$$MeO + CO = Me + CO_2, \quad (3)$$

где Me – Ni и Co.

Независимо от состава никель- и кобальтсодержащих соединений восстановительная способность углеродсодержащих реагентов (298,15 К) возрастает при переходе от твердого углеро-

Таблица 1. Значения ΔG образования исходных кислородных соединений никеля и кобальта и ΔG реакций восстановления металлов углеродом и окисью углерода при 298 К, кДж/г-атом Me

Соединение	$\Delta G^0_{298,15}$	$\Delta G^0_{298,15}$ реакций восстановления по схемам		
		1	2	3
NiO	-251,05	74,4	14,14	-45,6
$2NiO\cdot SiO_2$	-718,12	79,87	19,87	-40,14
$NiO\cdot Fe_2O_3$	-1122,04	96,34	36,34	-23,67
$NiO\cdot Al_2O_3$	-1950,81	83,28	23,28	-36,72
$NiSO_4$	-903,11	187,88	67,88	-52,13
CoO	-253,74	77,02	17,02	-42,99
Co_3O_4	-314,7	81,8	2,06	-78,16
$CoO\cdot Al_2O_3$	-1979,33	111,73	51,73	-8,27
$CoO\cdot Fe_2O_3$	-1135,4	109,62	49,62	-10,38
$2CoO\cdot SiO_2$	-728,06	89,73	29,73	-30,28
$CoSO_4$	-923,25	207,95	87,95	-32,06

да к его монооксиси. При этом реакции по схеме (2), сопровождающиеся образованием четырехвалентного углерода, представляются более предпочтительными, чем реакции, осуществляемые по схеме (1), сопровождающиеся образованием двухвалентного углерода. Лишь в первом приближении существует зависимость возрастания вероятности восстановления никеля и кобальта с увеличением химической активности исходных кислородных соединений (табл. 1). Как следует из рис. 1 и 2, с увеличением температуры вероятность восстановления никеля и кобальта из их кислородных соединений существенно возрастает. Помимо углерода и его монооксиси, отмечается высокая восстановительная способность по отношению к рассматриваемым металлам водорода [5] и производных углеводородов [6, 7]. Хорошими восстановителями для кислородных соединений никеля и кобальта являются металлическое железо и кремний [8].

Представляет несомненный интерес возможность восстановления никеля и кобальта из кислородных соединений серосодержащими реагентами, в частности сероводородом, элементной серой, диоксидом серы. Химизм процессов описывается схемами реакций:

$$3MeO + H_2S = 3Me + H_2O + SO_2, \quad (4)$$

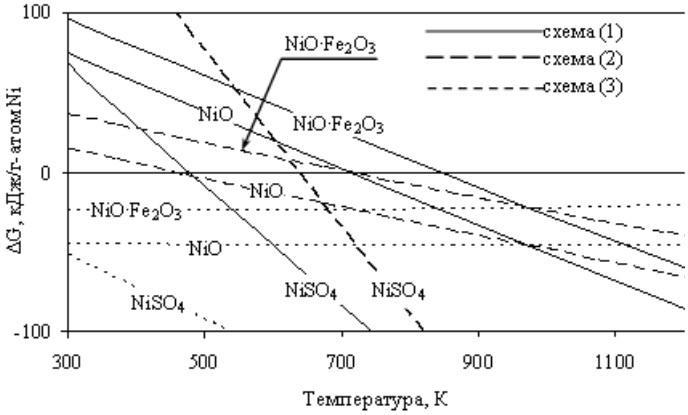

Рис. 1. Зависимости ΔG реакций восстановления никеля из кислородных соединений углеродом и монооксиcью углерода от температуры

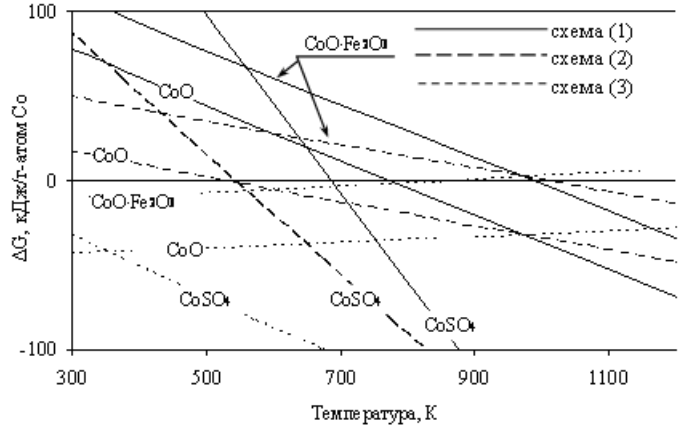

Рис. 2. Зависимости ΔG реакций восстановления кобальта из кислородных соединений углеродом и монооксиcью углерода от температуры

$$4MeO + H_2S = 4Me + H_2O + SO_3, \quad (5)$$

$$2MeO + S = Me + SO_2, \quad (6)$$

$$3MeO + S = 3Me + SO_3, \quad (7)$$

$$MeO+SO_2=Me+SO_3. \quad (8)$$

Применение сероводорода и сернистого газа в интервале температур 298–1273 ºС для металлизации никеля и кобальта не перспективно (рис. 3). При использовании элементной серы восстановление никеля возможно лишь при температуре более 1050 К, а кобальта – более 1200 К. Во всех случаях предпочтительнее получение в качестве продукта окисления диоксида серы (4), (6). Осуществление процесса с образованием в качестве продукта окисления S^{6+} снижает вероятность металлизации никеля. Последнее подтверждается чрезвычайно низкой восстановительной способностью диоксида серы при реализации процесса по схеме (8).

В современных процессах получения металлического никеля из окисленных руд и сульфидных концентратов образующуюся сульфидную фазу (штейн) подвергают окислительной обработке (кислородом) с целью дальнейшего обогащения. В условиях осуществления операции 1350–1400 ºС в системе сосуществуют две фазы – NiS и NiO, которые должны взаимодействовать между собой. Например, при конвертировании медных штейнов в аналогичной ситуации происходит восстановление меди [7, 8]:

$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2. \quad (9)$$

Проанализирована возможность восстановления никеля в системе NiO – MeS с участием сульфидов никеля и железа в соответствии со следующими уравнениями реакций:

$$2NiO + NiS = 3Ni + SO_2, \quad (10)$$

$$4NiO + Ni_3S_2 = 7Ni + 2SO_2, \quad (11)$$

$$3NiO + FeS = 3Ni + FeO + SO_2, \quad (12)$$

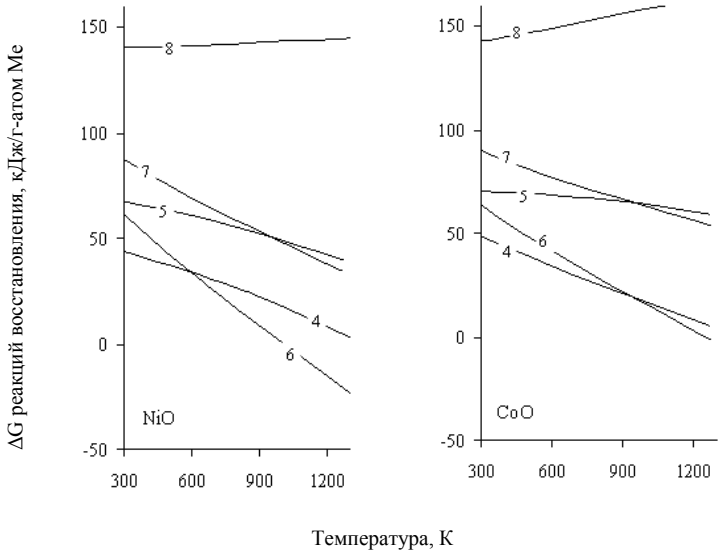

Рис. 3. Зависимости ΔG (кДж/г-атом Me) реакций восстановления никеля и кобальта (4)–(8) серосодержащими восстановителями от температуры (К)

$$5NiO + FeS_2 = 5Ni + FeO + 2SO_2, \quad (13)$$

$$2NiO + 7NiS = 3Ni_3S_2 + SO_2, \quad (14)$$

$$9NiO + 7FeS = 3Ni_3S_2 + 7FeO + SO_2, \quad (15)$$

$$3{,}75NiO + 1{,}75FeS_2 = 1{,}25Ni_3S_2 + 1{,}75FeO + SO_2. \quad (16)$$

На рис. 4 приведены зависимости ΔG реакций восстановления никеля из его закиси сульфидами никеля и железа от температуры, свидетельствующие о том, что металлизация никеля с участием данных реагентов практически не происходит в исследуемом температурном интервале. Исключение составляет применение пирита, когда появляется возможность образования металлического никеля при температуре более 1150 К (13). Это можно объяснить диссоциацией пирита с образованием элементной серы, которая ответственна за металлизацию никеля в указанных температурных условиях.

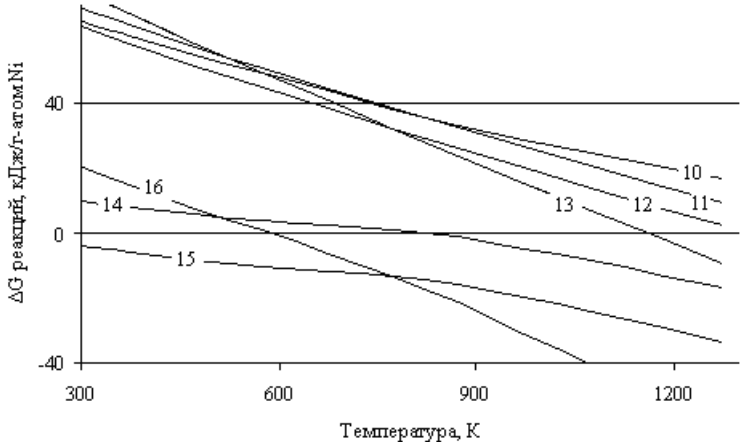

Рис. 4. Зависимости ΔG реакций восстановления никеля из закиси никеля серой сульфидов никеля и железа (10)–(16) от температуры

Термодинамическими расчетами подтвержден известный факт частичного восстановления никеля из его оксида сульфидами никеля и железа с образованием ассоциации Ni_3S_2 (Ni·2NiS). Это соединение образуется при участии всех исследуемых сульфидов, из которых наиболее эффективен FeS, обеспечивающий образование Ni_3S_2 начиная с температуры 298 К, далее пирит – при температуре более 500 К, и, наконец, NiS – около 850 К. В табл. 2 приведены зависимости ΔG реакций (10)–(16) от температуры.

Следует отметить, что термодинамическая устойчивость сульфидных соединений никеля и кобальта ниже, чем их кислородных аналогов, при незначительном влиянии вещественного состава (табл. 1 и 3).

Проанализирована вероятность восстановления металлов из сульфидов углеродсодержащими реагентами в предположении о реализации процессов в соответствии с уравнениями

$$MeS + C = Me + CS, \quad (17)$$

$$MeS + C = Me + CS_2, \quad (18)$$

$$MeS + CO = Me + COS, \quad (19)$$

Таблица 2. Зависимости ΔG реакций (10)–(16) от температуры

№ реакции	Уравнение ΔG = f(T)
10	$\Delta G_T^o = -4\cdot10^{-9}T^3 + 2\cdot10^{-5}T^2 - 0{,}0781T + 91{,}366;\ R^2 = 1$
11	$\Delta G_T^o = 6\cdot10^{-9}T^3 - 10^{-6}T^2 - 0{,}0612T + 83{,}51;\ R^2 = 0{,}99$
12	$\Delta G_T^o = -8\cdot10^{-9}T^3 + 3\cdot10^{-5}T^2 - 0{,}0854T + 86{,}939;\ R^2 = 1$
13	$\Delta G_T^o = -4\cdot10^{-9}T^3 + 10^{-5}T^2 - 0{,}0981T + 102{,}38;\ R^2 = 1$
14	$\Delta G_T^o = -2\cdot10^{-8}T^3 + 4\cdot10^{-5}T^2 - 0{,}0395T + 18{,}71;\ R^2 = 0{,}99$
15	$\Delta G_T^o = -3\cdot10^{-8}T^3 + 6\cdot10^{-5}T^2 - 0{,}057T + 8{,}38;\ R^2 = 0{,}99$
16	$\Delta G_T^o = -2\cdot10^{-8}T^3 + 3\cdot10^{-5}T^2 - 0{,}0853T + 43{,}78;\ R^2 = 0{,}99$

Таблица 3. Значения ΔG образования исходных сульфидных соединений никеля и кобальта и ΔG реакций восстановления металлов углеродом и окисью углерода при 298 К

Соединение	$\Delta G^0_{298,15}$	$\Delta G^0_{298,15}$ реакций восстановления по схемам								
		17	18	19	20	21	22	23	24	25
NiS	-103,67	313,49	118,53	53,49	---	---	---	---	---	---
NiS_2	-152,83	---	---	---	353,1	158,13	93,1	---	---	---
Ni_3S_2	-85,41	---	---	---	---	---	---	146,1	80,44	59,52
CoS	-115,29	325,05	130,08	65,05	---	---	---	---	---	---
CoS_2	-173,72	---	---	---	373,91	178,94	113,91	---	---	---

$$MeS_2 + C = Me + CS + S^o, \quad (20)$$

$$2MeS_2 + C = {}_2Me + CS_2 + 2S^o, \quad (21)$$

$$MeS_2 + CO = Me + COS + S^o, \quad (22)$$

$$Me_3S_2 + 2C = 3Me + 2CS + S^o, \quad (23)$$

$$Me_3S_2 + C = 3Me + CS_2 + S^o, \quad (24)$$

$$Me_3S_2 + 2CO = 3Me + 2COS + S^o. \quad (25)$$

Как следует из табл. 3, углерод и моноокись углерода не могут обеспечить восстановление металлов при температуре 298 К. Нами сделано предположение о том, что последнее обусловлено трудностями образования углеродсодержащих продуктов восстановительных процессов. Выполнены расчеты ΔG^0 образования карбонилсульфида, дисульфида и моносульфида углерода в интервале температур 298 – 1273 К (рис. 5), которые позволили заключить, что моносульфид углерода не образуется при температуре ниже 1173 К, дисульфид углерода может образоваться при температуре выше 500 К; в свою очередь, образование карбонилсульфида вероятно в исследуемом температурном интервале. Термодинамический анализ восстановления никеля и кобальта из их сульфидов углеродными восстановителями в интервале температур 298–1273 К позволил сделать заключение о невозможности протекания восстановительных реакций по схемам (17)–(25) с участием как углерода, так и его моноокиси.

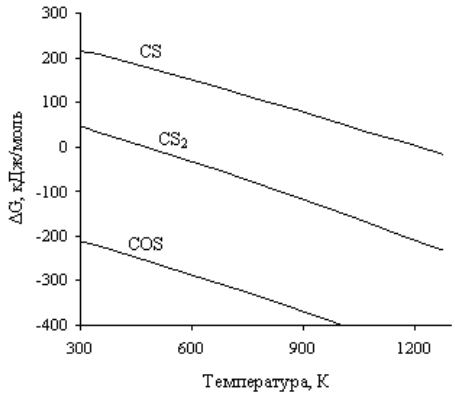

Рис. 5. Зависимости ΔG образования продуктов реакций (4)–(12) от температуры

В работах [9–14] нами предложено осуществление процесса прямого восстановления тяжелых цветных металлов из сульфидных соединений с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы. Однако термодинамические расчеты показывают, что восстановление никеля и кобальта непосредственно из сульфидов с использованием электронодонорных свойств собственной сульфидной серы не является вероятным. Величины $\Delta G^0_{298,15}$ для реакций

$$NiS = Ni + S, \quad (26)$$

$$CoS = Co + S, \quad (27)$$

составляют 85,22 и 96,78 кДж/моль, соответственно, при незначительном влиянии температуры на их изменение (при температуре 1273 К – 70,3 и 80,97 кДж/моль).

Нами было высказано предположение о решающей роли среды, в которой происходят окислительно-восстановительные реакции (26) и (27), определяющим свойством которой служит способность эффективного связывания (ассимиляции) продукта окисления сульфидной серы – в данном случае серы элементной [9, 10]. В результате в качестве реакционной среды для таких превращений предложена щелочь, обладающая как сольватационной, так и реакционной способностью по отношению к ряду серосодержащих соединений, в том числе элементной сере и индифферентной по отношению к вновь образующейся металлической фазе.

Как указывалось в [10–12], в щелочной среде элементная сера диспропорционирует с накапливанием соответствующих продуктов – сульфидов, тиосульфатов, сульфитов и сульфатов натрия. Из термодинамического анализа следует, что вероятность различных вариантов диспропорционирования очевидна, однако наиболее предпочтителен вариант с получением в качестве продуктов сульфидной и сульфатной серы [12–14]. Процесс описывается уравнением

$$2NaOH + S = 0{,}75Na_2S + 0{,}25Na_2SO_4 + H_2O. \quad (28)$$

ΔG реакции (28) при температурах 298 и 1273 К составляет –58,4 и –124,4 кДж/моль, соответственно.

Химизм восстановления никеля и кобальта из сульфидов собственной сульфидной серой в щелочной среде описывается уравнениями:

$$NiS + 2NaOH = Ni + 0{,}75\ Na_2S + 0{,}25Na_2SO_4 + H_2O, \quad (29)$$

$$NiS_2 + 4NaOH = Ni + 1{,}5Na_2S + 0{,}5Na_2SO_4 + 2H_2O, \quad (30)$$

$$2Ni_3S_2 + 8NaOH = 6Ni + 3Na_2S + Na_2SO_4 + 4H_2O, \quad (31)$$

$$CoS + 2NaOH = Co + 0{,}75Na_2S + 0{,}25Na_2SO_4 + H_2O, \quad (32)$$

$$CoS_2 + 4NaOH = Co + 1{,}5Na_2S + 0{,}5Na_2SO_4 + 2H_2O. \quad (33)$$

В результате термодинамических расчетов получены зависимости ΔG восстановления от температуры, приведенные на рис. 6. В табл. 4 даны математические зависимости ΔG = f(T) для рассматриваемых процессов.

Таблица 4. Уравнения зависимостей ΔG реакций (29)–(33) от температуры

№ реакции	Уравнение ΔG = f(T)
29	$\Delta G_T^o = -8\cdot10^{-8}T^3 + 3\cdot10^{-4}T^2 - 0{,}2911T + 98{,}939$; $R^2 = 0{,}99$
30	$\Delta G_T^o = -2\cdot10^{-7}T^3 + 5\cdot10^{-4}T^2 - 0{,}5636T + 149{,}2$; $R^2 = 0{,}99$
31	$\Delta G_T^o = -3\cdot10^{-8}T^3 + 10^{-4}T^2 - 0{,}1804T + 77{,}187$; $R^2 = 0{,}99$
32	$\Delta G_T^o = -8\cdot10^{-8}T^3 + 2\cdot10^{-4}T^2 - 0{,}2783T + 107{,}37$; $R^2 = 0{,}99$
33	$\Delta G_T^o = -2\cdot10^{-7}T^3 + 5\cdot10^{-4}T^2 - 0{,}5697T + 171{,}46$; $R^2 = 0{,}99$

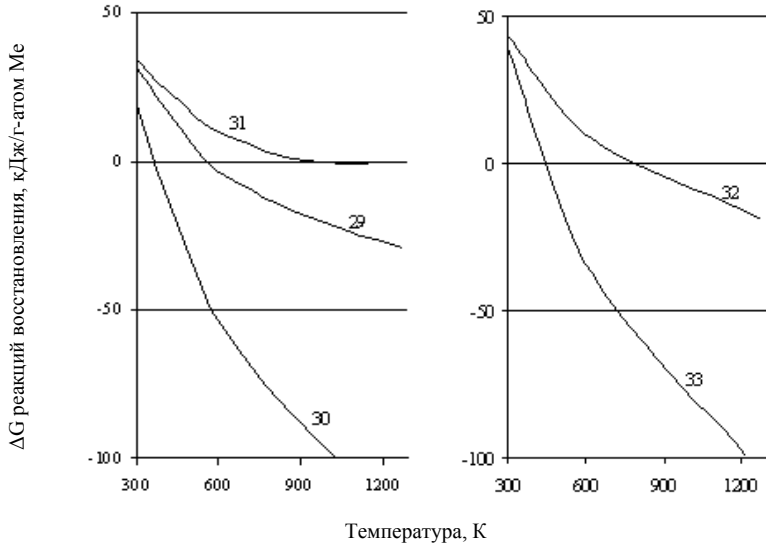

Рис. 6. Зависимости ΔG (кДж/г-атом Ме) реакций восстановления никеля и кобальта (29)–(33) в щелочной среде от температуры (К)

Из рис. 6 следует, что вероятность восстановления возрастает с увеличением содержания серы в составе исходного соединения. В случае восстановления никеля из дисульфида процесс вероятен уже при температуре более 350 К, из моносульфида – более 570 К, а из Ni_3S_2 – более 970 К. В случае восстановления кобальта образование металлической фазы возможно из дисульфида при температуре более 460 К, а из моносульфида – более 860 К.

Выводы

1. Рассмотрены термодинамические закономерности восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфидных соединений с использованием углерод- и серосодержащих восстановителей в температурном интервале 298–1273 К.

2. Подтверждена восстановительная способность элементной серы по отношению к никелю и кобальту в оксидах.

3. Подтверждена термодинамическая вероятность восстановления никеля из оксидов серой сульфидов никеля и железа с образованием, в конечном счете, соединения Ni_3S_2.

4. Доказана термодинамическая вероятность восстановления никеля и кобальта непосредственно из сульфидов собственной сульфидной серой в условиях эффективного связывания продукта ее окисления – элементной серы в щелочной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

1. Наумов Г.Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971.
2. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974.
4. Справочник химика: в 5 т. / под общ. ред. Б.П. Никольского. – Л.-М.: ГХИ, 1963. – Т. 1.
5. Герасимов Я.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я.И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. – М.: Металлургиздат, 1961. – Т. II.
6. Гудима Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.П. Шейн. – М.: Металлургия, 1975. – 536 с.
7. Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1988. – 432 с.
8. Мечев В.В. Автогенные процессы в металлургии / В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В. Тарасов и др. – М.: Металлургия, 1991. – 413 с.
9. Бакшеев С.П. Обзор исследований по термодинамике и кинетике восстановления свинца / С.П. Бакшеев, Н.В. Олейникова, В.С. Чекушин// Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 1
10. Олейникова Н.В. Восстановление металлов из сульфидных соединений / Н.В. Олейникова, В.С. Чекушин, С.П. Бакшеев// Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2.
11. Олейникова Н.В. Термодинамика восстановления меди из кислородных и сульфидных соединений / Н.В. Олейникова, В.С Чекушин // Вестник СибГАУ. – 2006. – № 4.
12. Чекушин В.С. Современные пирометаллургические технологии переработки сырья тяжелых цветных металлов / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова // Технология металлов. – 2007. – № 10.
13. Олейникова Н.В. Термодинамика восстановления меди из кислородных и сульфидных соединений / Н.В. Олейникова, В.С Чекушин // Вестник СибГАУ. – 2006. – № 4.

14. Олейникова Н.В. К вопросу восстановления металлов из сульфидных соединений / Н.В. Олейникова, В.С. Чекушин, С.П. Бакшеев // Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота. – Красноярск, 2006.

Thermodynamics of Reduction of Nicel and Cobalt from Oxide and Sulfide Compounds

Vladimir S. Chekushin and Natalie V. Olejnikova
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Thermodynamics of reduction of nickel and cobalt from oxide and sulfide compounds is investigated in the temperature range of 298–1273 K by means of carbon- and sulfur-containing reducing agents. It was fixed, that elemental sulfur under high-temperature conditions (higher than 1000 K) acts as efficient reducing agent for nickel and cobalt in oxides. Application of electron-donor properties of sulfur,that nickel and iron oxides contain, with the purpose of nickel reduction from oxides, results in the formation of Ni_3S_2*.In this work there has been investigated the capability of nickel and cobalt reduction from sulfide compounds by means of electron-donor properties of proper sulfide sulfur. The conditions of the process implementation have been developed.*

Key words: nickel, cobalt, thermodynamics of reduction, carbon-containing reducing agents, sulfur-containing reducing agents.