

УДК 669.017:536

Термодинамика восстановления железа из кислородных и сульфидных соединений

Владимир С. Чекушин*, **Наталья В. Олейникова**
*Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 5.04.2008, received in revised form 28.04.2008, accepted 5.05.2008

В статье представлены результаты термодинамической оценки возможности восстановления железа из кислородных и сульфидных соединений посредством различных восстановителей, в том числе содержащих серу с различной степенью окисления. Установлено, что наиболее предпочтительный восстановитель железа из оксидов – моноокись углерода. Из серосодержащих восстановителей наиболее активна элементарная сера, однако металлизация возможна при температуре выше 1000 °С. Предложено несколько вариантов взаимодействия сульфидов железа, пирита и пирротинов со щелочью для получения металлического железа, его гидроксидов и оксидов.

Ключевые слова: восстановление железа, кислородные и сульфидные соединения, углеродсодержащие и серосодержащие восстановители.

Природное сырье для производства тяжелых цветных металлов (меди, никеля, кобальта, свинца, а также золота и серебра) представлено кислородными и серосодержащими минеральными формами, характеризующимися высоким содержанием многообразных соединений железа. Обоганительные и металлургические процессы, связанные, в конечном счете, с получением металлических фаз меди, никеля, кобальта, свинца, имеют своей целью последовательное выделение в отвальные или шлаковые продукты железосодержащих составляющих руд и концентратов, обеспечивая тем самым повышение содержания в промпродуктах целевого или целевых извлекаемых компонентов [1, 2]. В этой связи поведение исходных оксидных и сульфидных железоминеральных форм в металлургических, прежде всего в восстановительных, процессах, связанных с металлизацией целевых компонентов, представляется весьма важным с точки зрения количественного выхода материальных масс финишных продуктов, а также организации технологии рафинирования извлекаемого металла.

К основным природным кислородным соединениям железа относятся вюстит, гематит, магнетит, сидерит, фаялит и др. [3]. В свою очередь, к наиболее распространенным сульфидным минералам относятся пирит, пирротины [4]. Все указанные соединения отличаются различной химической активностью, в том числе к участию в восстановительных процессах.

* Corresponding author E-mail address: doz.008@rambler.ru (указать – для В.С. Чекушина)

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

В нашей работе приводятся результаты термодинамических исследований восстановления железа из соединений различного вещественного состава с использованием как общеизвестных углеродсодержащих, так и «нетрадиционных» серосодержащих восстановителей. Термодинамические расчеты выполнены по методике, отраженной в работе [4] и реализованной в собственной программе, с использованием банка данных в [4–6]. Подтверждением надежности используемой методики являются данные, приведенные в [7].

В табл. 1 можно увидеть данные о стандартных значениях изменения энергии Гиббса образования кислородных и сульфидных соединений железа, а также ΔG_{298}^0 реакций восстановления металла из кислородных и сульфидных соединений углеродом и моноокисью углерода. Химическая активность кислородных соединений железа увеличивается в ряду: $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, а для сульфидов – в ряду: $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Fe}_7\text{S}_8 \rightarrow \text{FeS}$. В свою очередь, вероятность восстановления железа из кислородных соединений моноокисью углерода при температуре 298 К увеличивается в последовательности: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Последнее свидетельствует об отсутствии корреляции между величиной химической активности исходных соединений, участвующих в восстановлении железа, и вероятностью осуществления восстановления металла. Аналогично кислородным соединениям, отсутствует связь между указанными характеристиками у сульфидных соединений железа (табл. 1).

В табл. 2 приведены данные о ΔG восстановления железа из соответствующих оксидов углеродом и моноокисью углерода в интервале температур 298–1273 К. Из таблицы следует, что моноокись углерода является более предпочтительным восстановителем железа, чем твердый углерод. При этом вероятность восстановления железа из гематита углеродом возможна при температуре 970 К и выше. В свою очередь, магнетит и вюстит активно участвуют в восстановительном процессе начиная с температуры 1070 К. Зависимости ΔG восстановления железа из FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 углеродом и моноокисью углерода в указанном интервале температур приведены на рис. 1 и описываются следующими уравнениями (табл. 3).

Таблица 1. ΔG_{298}^0 образования кислородных и сульфидных соединений железа, а также восстановления железа углеродом и моноокисью углерода, кДж/г-атом Fe

Соединение	ΔG_{298}^0 образования [4–6]	Восстановитель	
		Углерод	Моноокись углерода
FeO	-284,44	108,55	-11,46
Fe ₂ O ₃	-424,53	164,75	-15,25
Fe ₃ O ₄	-387,32	155,17	-4,8
FeO*SiO ₂	-1180,86	81,74	-38,26
2FeO*SiO ₂	-762,07	124,56	4,56
FeS	-119,56	330,23	70,23
FeS ₂	-186,08	615,37	95,37
Fe ₂ S ₃	-162,71	482,64	92,63
Fe ₇ S ₈	-125,89	367,87	70,69

Таблица 2. Изменения энергии Гиббса (ΔG^0) реакций восстановления железа из кислородных соединений, кДж/г-атом Fe

Температура, К	Восстановитель					
	Углерод			Моноксид углерода		
	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
298,15	108,55	164,75	155,17	-11,46	-15,25	-4,79
373,15	96,47	144,39	137,60	-10,26	-15,70	-4,66
473,15	80,52	117,35	114,34	-8,34	-15,94	-4,11
573,15	64,75	90,55	91,33	-6,20	-15,88	-3,25
673,15	49,15	64,03	68,63	-3,94	-15,59	-2,13
773,15	33,67	37,79	46,28	-1,63	-15,15	-0,77
873,15	18,28	11,82	24,32	0,69	-14,56	0,88
973,15	2,92	-13,90	2,61	2,94	-13,88	2,63
1073,15	-12,47	-39,52	-19,06	5,05	-13,23	4,30
1173,15	-27,88	-65,09	-40,71	7,07	-12,68	5,87
1273,15	-43,28	-90,63	-62,34	8,99	-12,23	7,34

Таблица 3. Зависимости ΔG восстановления железа из FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ углеродом и моноксидом углерода

Соединение	Восстановитель			
	Углерод		Моноксид углерода	
	Уравнение	R ²	Уравнение	R ²
FeO	$\Delta G_T = -0,153T + 152,3$	0,99	$\Delta G_T = 0,022T - 18,2$	0,99
Fe ₂ O ₃	$\Delta G_T = -0,258T + 238,5$	0,99	$\Delta G_T = 0,0036T - 17,3$	0,8
Fe ₃ O ₄	$\Delta G_T = -0,219T + 217,1$	0,99	$\Delta G_T = 0,013T - 9,91$	0,97

Следует отметить, что наши расчетные данные о ΔG восстановления железа из вюстита и магнетита моноксидом углерода при температуре 298 К находятся в удовлетворительном согласии с величинами, приведенными в работе [8].

Высокая вероятность восстановления железа моноксидом углерода подтверждается экспериментальными исследованиями различных авторов [3], а также практикой осуществления металлургических процессов, в том числе переработки окисленных никелевых руд, когда продуктом восстановительного процесса является железо-никелевый сплав – ферроникель [9]. При этом содержания железа и никеля в указанном сплаве могут изменяться в широких пределах.

Помимо углерода (при температурах более 1073 К), отмечается высокая восстановительная способность по отношению к железу водорода [10] и производных углеводородов. Важное значение имеет использование в качестве восстановителя элементарного кремния [9].

Особый интерес представляет исследование возможности восстановления железа из его оксидов (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) серосодержащими реагентами. В качестве восстановителей рассматривали серу в различных степенях окисления: (-2, 0, +4). При этом сульфидная сера представлена соединениями FeS и H₂S; смесь сульфидной и элементарной серы – пиритом (FeS₂), и, наконец,

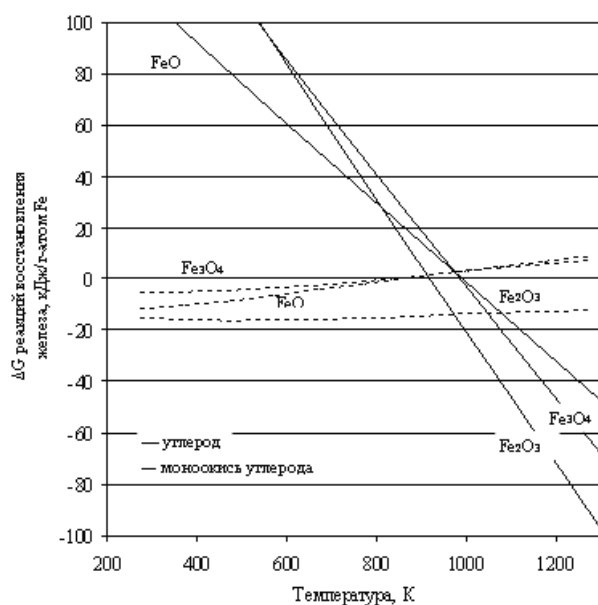


Рис. 1. Зависимости изменений энергии Гиббса реакций восстановления железа углеродом и его монооксидом от температуры

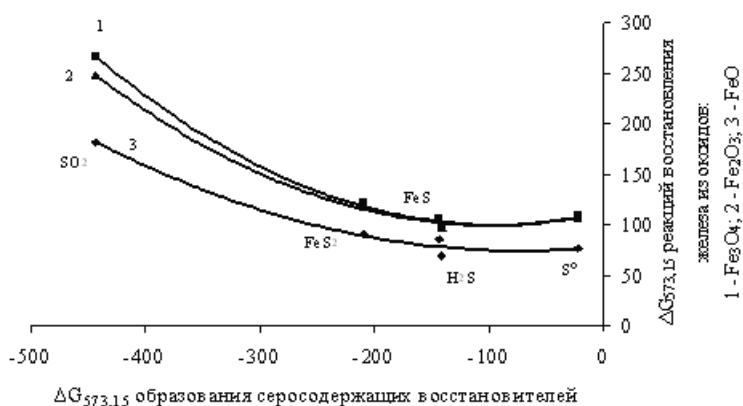
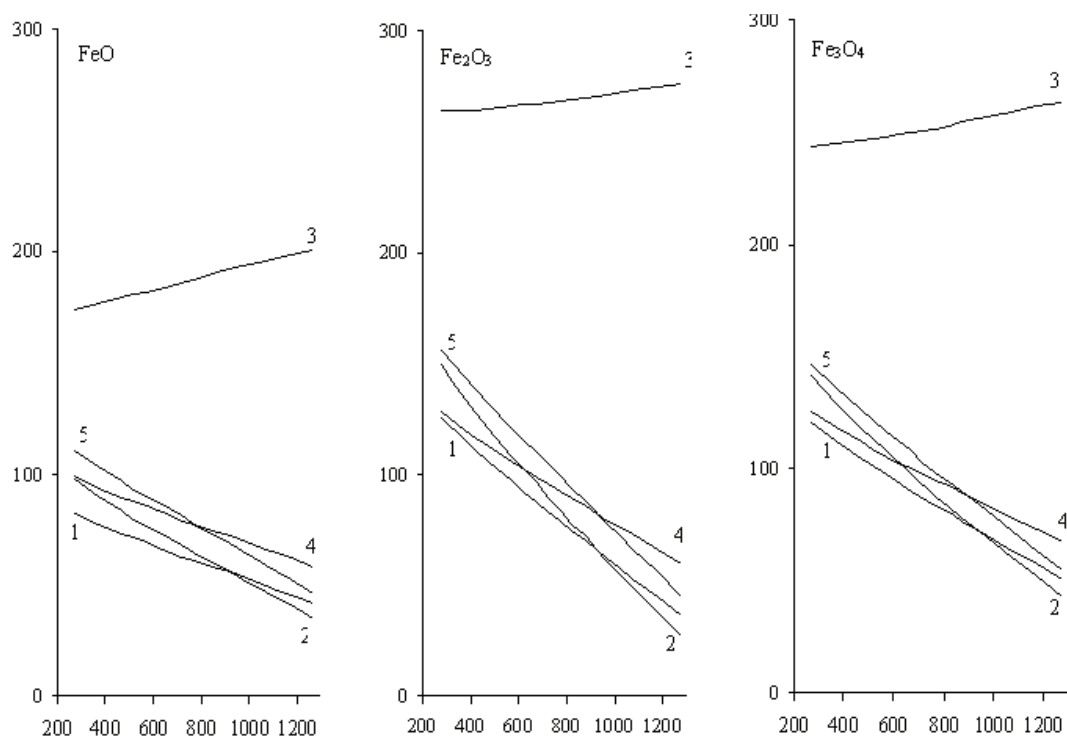


Рис. 2. Зависимость ΔG реакций восстановления железа из кислородных соединений серосодержащими восстановителями от ΔG_T образования восстановителей

сера в состоянии окисления +4 – монооксидом SO_2 . На рис. 2 приведены зависимости ΔG реакций восстановления оксидов железа (при температуре 573 К) от ΔG образования серосодержащих восстановителей при данной температуре. Как следует из графиков, имеет место симбатное увеличение вероятности восстановления с увеличением химической активности серосодержащего восстановителя. Однако при данной температуре (573 К) отсутствует вероятность протекания восстановительных реакций с участием данных реагентов. Как следует из рис. 3, повышение температуры более чем до 573 К способствует некоторому ослаблению ΔG реакций. Однако можно заключить, что сероводород, сера и сульфиды железа не представляются перспективными реагентами-восстановителями в условиях температур, достигающих 1500 К.



Восстановители: 1 – H_2S ; 2 – S° ; 3 – SO_2 ; 4 – FeS ; 5 – FeS_2

Рис. 3. Зависимости изменений энергии Гиббса (кДж/г-атом Fe) реакций восстановления железа из его оксидов серой в различных степенях окисления от температуры

Несомненный интерес представляют исследования, связанные с восстановлением железа непосредственно из сульфидных соединений с использованием в качестве восстановителей углерода, производных углеводородов, водорода. По данным различных авторов, железо лишь частично может восстанавливаться из сульфидов в атмосфере водорода при температуре 950 °С. По данным [11], в указанных условиях из пирротина может восстановиться не более 70 % железа. Однако следует отметить, что процесс очень растянут во времени и не завершается полным восстановлением металла. Практически все исследователи отмечают тот факт, что наиболее заметным процесс восстановления становится в присутствии в системе металлического никеля, который связывается с восстановившимся железом с образованием ферроникеля [11, 12]. Осуществление восстановительного процесса в атмосфере CO [11] и производных углеводородов [13] к металлизации не приводит.

В соответствии с работами [14, 7] нами исследована возможность прямого восстановления железа из сульфидных соединений собственной сульфидной серой, когда в качестве исследуемых соединений выступали FeS и FeS_2 :



Для FeS ΔG восстановления железа по реакции (1) составляет 102–104 кДж/г-атом Fe в интервале температур 298–1273 К. В свою очередь, восстановление железа из пирита, в соот-

ветствии с уравнением (2), в исследуемом температурном интервале также маловероятно. При температуре 1273 К ΔG восстановления составляет около 90 кДж/г-атом Fe.

Высказанное нами предположение о том, что восстановительный процесс с участием в качестве реагента собственной сульфидной серы может быть реализован в соответствующей среде [15], обеспечивающей связывание или конверсию элементной серы, привело к необходимости изучения металлизации железа из сульфидных соединений в щелочной среде. Как следует из рис. 4б (кривая 1), восстановление железа из пирита сульфидной серой должно протекать весьма энергично начиная с температуры 550 К. В свою очередь, восстановление металла из соединения FeS (рис. 4а, кривая 1) возможно в условиях температур более 1300 К.

Процессы взаимодействий сульфидов железа со щелочью можно представить как восстановление металла собственной сульфидной серой, сопровождающееся образованием элементной серы с параллельным ее диспропорционированием и получением сульфида и сульфата натрия (схема 1, реакции (3) и (4), рис. 4а, 4б, кривые 1). Можно также предположить, что реакции взаимодействия указанных сульфидов со щелочью могут завершаться образованием гидроксидов (схема 2, реакции (5) и (6), рис. 4а, 4б, кривые 3) и оксидов (схема 3, реакции (7) и (8), рис. 4а, 4б, кривые 2) металла.

Схема 1

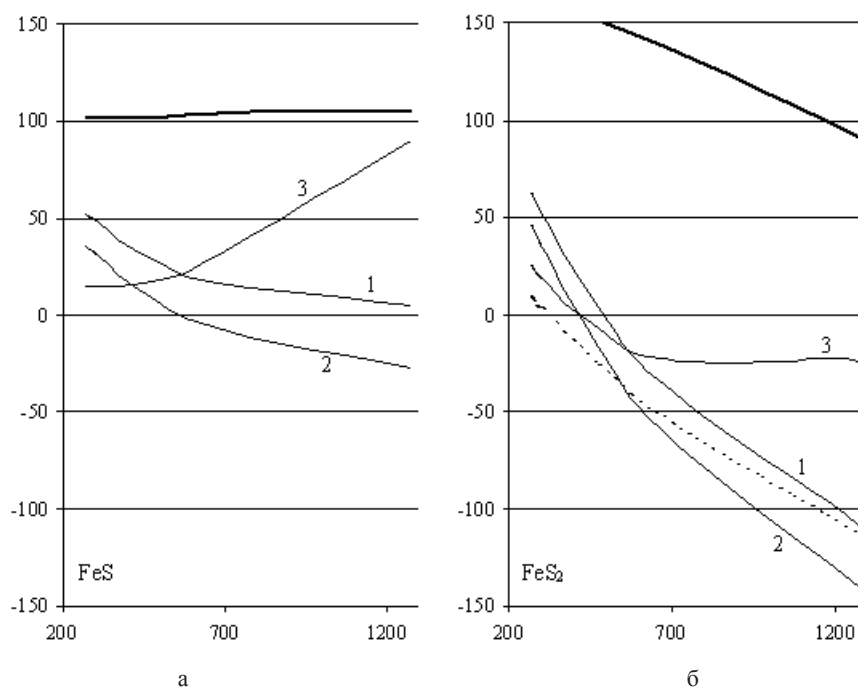
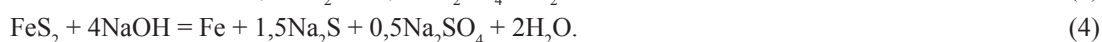


Рис. 4. Зависимость ΔG (кДж/г-атом Fe) реакций восстановления железа из сульфидов в щелочной среде от температуры. Жирной чертой выделены зависимости ΔG реакций (1) – а и (2) – б: 1 – получение металлического железа, 2 – получение оксида железа; 3 – получение гидроксида железа

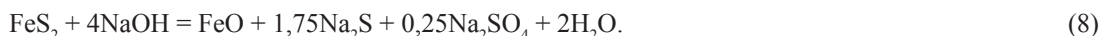
Таблица 4. ΔG^0 реакций взаимодействия сульфидов железа со щелочью, кДж/г-атом Fe

Реакция	Температура, К							
	298	373	573	673	773	973	1173	1273
$\text{FeS} + 2\text{NaOH} = \text{Fe} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	49,2	39,2	20,5	16,7	14,2	10,5	7,19	4,8
$\text{FeS} + 2\text{NaOH} = \text{FeO} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	32,3	20,9	-1,8	-7,3	-11,5	-18,3	-23,9	-26,9
$\text{FeS} + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S}$	15,2	15,1	21,6	30,3	39,8	59,8	80,0	89,7
$\text{FeS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Fe} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	53,3	30,0	-20,7	-36,3	-49,6	-73,5	-96,2	-108,9
$\text{FeS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{FeO} + 1,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	36,4	11,7	-43,0	-60,3	-75,3	-102,4	-127,4	-140,6
$\text{FeS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 1,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	19,3	5,9	-19,6	-22,7	-23,9	-24,2	-23,4	-24,0

Схема 2



Схема 3



Из термодинамических расчетов (табл. 4) следует, что при обменном взаимодействии со щелочью пирротина наиболее вероятно образование оксида железа, а для пирита – всех трех предполагаемых веществ с преимущественной вероятностью образования оксида. В ходе осуществления экспериментальной проверки вероятности образования различных форм железа при взаимодействии его сульфидов со щелочью установлено, что металлического железа не образуется. Было высказано предположение о том, что первой стадией взаимодействия пирита со щелочью является его диссоциация с образованием пирротина и серы, которая диспропорционирует в щелочной среде.

При изучении вопросов взаимодействия минералов железа, преимущественно пирротина и пирита, присутствующих в различных типах золоторудного сырья со щелочью, нами установлено, что металлическое железо не накапливается в качестве продукта реакций. В основном образуются гидроксиды и, реже, оксиды железа. В свою очередь, при контакте со щелочью в условиях температур 500–650 °С материалов, содержащих сульфидные соединения меди, никеля и железа, когда концентрационные соотношения никель – железо составляют 1,5–15, образуются никелево-железные сплавы различного состава.

Выводы

1. Термодинамическими расчетами реакций восстановления железа из кислородных и сульфидных соединений углеродом и CO установлено отсутствие корреляции между величинами химических активностей исходных соединений металла и вероятностью осуществления восстановительных процессов.

2. Наиболее предпочтительным восстановителем железа из оксидов является монооксид углерода, а из сульфидных – элементарная сера. Однако осуществление восстановительных реакций возможно в условиях температур более 1000 °С.

3. Рассмотрены варианты реакций взаимодействия сульфидов железа со щелочью. Установлено, что в щелочной среде имеет место вероятность восстановления железа из пирита. Из экспериментальных данных следует, что в присутствии металлического никеля процесс металлизации железа завершается образованием ферроникеля.

Список литературы

1. Гудима Н.В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н.В.Гудима, Я.П. Шейн. - М.: Металлургия, 1975. – 536 с.
2. Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. - Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1988. – 432 с.
3. Резник И.Д. Никель / И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: ООО «Наука и технологии», 2003. – Т. 2. - 468 с.
4. Совмен В.К. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В.К. Совмен, В.Н. Гуськов, А.В. Белый и др. – Новосибирск: Наука, 2007. – 144 с.
5. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971.
6. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968.
7. Чекушин В.С. Исследования по термодинамике восстановления меди из кислородных и сульфидных соединений / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2008. - № 3.
8. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов / Н.Л. Гольдштейн. – Свердловск: Свердловское отделение Гос. НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 334 с.
9. Диомидовский Д.А. Металлургия ферроникеля / Д.А. Диомидовский, Б.П. Оницин, В.Д. Линева. - М.: Металлургиздат, 1983. – 184 с.
10. Труды Института «Гипроникель» / Ф.Т. Кириенко, Г.И. Красковский, М.Н. Горбовская. – 1958. – Вып. 1. – С. 19 – 56.
11. Ерцева Л.Н. Восстановительная обработка пирротина из пирротинсодержащего медно-никелевого сырья / Л.Н. Ерцева, В.Т. Дьяченко, С.В. Сухарев // Цветные металлы. – 1997. - № 5. - С. 18.
12. Ерцева Л.Н. Восстановительная обработка пентландита из пирротинсодержащего медно-никелевого сульфидного сырья / Л.Н. Ерцева, В.Т. Дьяченко, С.В. Сухарев // Цветные металлы. – 1997. – № 6. - С. 24.
13. Онаев И.А. Восстановление сульфидов / И.А. Онаев, В.С. Спитченко.–Алма-Ата: Наука, 1988. – 144 с.
14. 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.
15. Олейникова Н.В. Восстановление металлов из сульфидных соединений / Н.В. Олейникова, В.С. Чекушин, С.П. Бакшеев // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2007. - № 2.

Thermodynamics of Iron Reduction from Oxide and Sulfide Compounds

Vladimir S. Chekushin and Natalya V. Oleinikova

*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The report presents the results of thermodynamic estimations of availability of iron reduction from oxygen compounds by means of various reducing agents, including those containing sulfur of various oxidation rate. It has been determined that the most preferable reducing agent of iron from oxides is carbon monoxide. As for sulfur containing reducing agents, elemental sulfur is the most active substance, however, metallization is possible at the temperatures of higher than 1000°C. Several variants were proposed for interaction of iron sulfides, pyrite and pyrrhotine, with alkali to obtain metallic iron, its hydroxides and oxides.

Key words: iron reduction, oxide and sulfide compounds, carbon-bearing and sulfur-containing reducing agents.
