

Štúdium tvorby sulfátovej síry pri pražení čínskeho molybdenitového koncentrátu

J. BEŇA, M. GREGOR, J. BIZMÁR

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Pri výrobe feromolybdénu sa molybdenitový koncentrát praží na nízky obsah zvyškovej síry, ktorý rozličné normy maximalizujú hodnotami približne od 0,05 do 0,25 % váh. S. Podľa podmienok praženia, podobne ako pri iných sírnikoch, tvoria sa v praženci sírany, ktorých obsah síry môže dosahovať aj niekoľko percent z váhy praženca.

V predloženej práci sa dokazuje, že vznikajúci ión SO_4^{2-} sa viaže na ióny Fe^{3+} a Al^{3+} . Na základe tohto poznatku sú navrhnuté vhodné podmienky pre praženie čínskeho molybdenitového koncentrátu.

Teoretická časť

Ak pri pražení molybdenitového koncentrátu sú také podmienky, že môžu vznikáť rozličné sírany, tvorbe sulfátovej síry v praženci zabránime tým, že budeme pri pražení udržiavať teplotu vyššiu, než je rozkladná teplota najstabilnejšieho síranu. Rozkladnú teplotu síranov možno meniť zmenou parciálneho tlaku kyslíčnika sírového v pražnom plyne, ako vyplýva z nasledujúcej termodynamickej úvahy:

Termický rozklad síranov prebieha v dvoch stupňoch. Síran sa najprv rozpadáva na kyslíčnik kovu a kyslíčnik sírový, napríklad podľa vratnej reakcie:



kde M je katión trojmocného prvku (Fe^{3+} , resp. Al^{3+}). Rovnovážna konštanta K'_p pri reakcii (A) je daná vzťahom

$$K'_p = \bar{P}_{\text{SO}_3}^3, \quad (I)$$

kde \bar{P}_{SO_3} je parciálny rovnovážny tlak kyslíčnika sírového nad príslušnými tuhými fázami. Hodnota K'_p so stúpajúcou teplotou rastie, pretože reakcia podľa rovnice (A) je endotermická. Uvoľnený SO_3 je termodynamicky nestály a rozkladá sa podľa stechiometrickej rovnice:



V uzavretom systéme sa rozklad SO_3 zastaví po dosiahnutí rovnovážneho stavu, ktorý definuje rovnovážna konštanta:

$$K_p = \frac{\bar{P}_{\text{SO}_3}^2}{\bar{P}_{\text{SO}_2}^2 \cdot \bar{P}_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

kde \bar{P}_{SO_3} , \bar{P}_{SO_2} , \bar{P}_{O_2} sú rovnovážne parciálne tlaky plynných produktov rozkladu: SO_3 , SO_2 , resp. O_2 . Hodnota konštanty K_p je charakteristická pre sústavu $\text{SO}_2\text{—O}_2$ v plynnom skupenstve; pri tlakoch blízkych atmosferickému tlaku sa rovná hodnote pravej termodynamickéj rovnovážnej konštanty. Jej závislosť od teploty je daná [1] vzťahom

$$\log K_p = 9624,4 T^{-1} - 5,6508 \log T + 4,568 \cdot 10^{-3} T - 14,024 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,394 \cdot 10^{-10} T^3 + 4,46, \quad (3)$$

ktorý v intervale teplôt $400 \leq t \text{ } ^\circ\text{C} \leq 700$ s relatívnou chybou menšou než $\pm 1 \%$ aproximuje rovnica

$$\log K_p = 9811,0 T^{-1} - 9,2910. \quad (4)$$

Rozkladný tlak P_T príslušného síranu (tlak rozkladných plynov) závisí len od teploty a rovná sa súčtu rovnovážnych parciálnych tlakov:

$$\bar{P}_{\text{SO}_3} + \bar{P}_{\text{SO}_2} + \bar{P}_{\text{O}_2} = P_T. \quad (5)$$

S ohľadom na rovnicu (B) musí pri atmosfére nad síranom, zloženej z vlastných rozkladných plynov, platiť vedľajší vzťah:

$$\bar{P}_{\text{SO}_2} = 2\bar{P}_{\text{O}_2}. \quad (6)$$

Rovnicami (1), (2), (5) a (6) je rovnováha jednoznačne definovaná. Ak poznáme závislosť rovnovážnych konštánt K'_p a K_p od teploty, môžeme pri zadanej teplote vypočítať štyri neznáme: \bar{P}_{SO_3} , \bar{P}_{SO_2} , \bar{P}_{O_2} a P_T . Osobitný praktický význam majú veličiny \bar{P}_{SO_3} a P_T .

Podmienky pre rozklad síranov

Rozklad síranu nastane zrejme vtedy, ak vo vonkajšej atmosfére nad síranom bude parciálny tlak kysličníka sírového P_{SO_3} menší než rovnovážny parciálny tlak podľa rovnice (1); síran bude teda nestabilný, resp. nemôže vzniknúť z kysličníkov, ak platí nerovnosť

$$P_{\text{SO}_3} < \bar{P}_{\text{SO}_3} = (K'_p)^{1/3}. \quad (7)$$

Rýchlosť rozkladu závisí od pomeru celkového tlaku P vonkajšej atmosféry k rozkladnému tlaku P_T . Ak platí

$$P < P_T \quad (8)$$

a je zabezpečený dostatočne intenzívny prívod tepla, nastáva búrlivý rozklad síranu. Plyny uvoľňované pri rozklade vnikajú do okolitej atmosféry pod pretlakom. Pri obrátenej nerovnosti, resp. rovnosti tlakov

$$P \geq P_T \quad (9)$$

bude sa existujúci síran rozkladať len pomaly, pretože SO_3 uvoľňovaný pri rozklade prestupuje z povrchu tuhej fázy do okolitej atmosféry len pomalou difúziou.

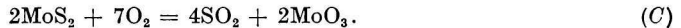
Termodynamické podmienky stability síranov

Pri nerovnosti

$$P_{\text{SO}_3} > \bar{P}_{\text{SO}_3} \quad (10)$$

sú sírany stabilné a v prítomnosti príslušných kysličníkov vzniká síran. Pri rovnosti $P_{\text{SO}_3} = \bar{P}_{\text{SO}_3}$ je medzi síranom, kyslíkom a kysličníkmi termodynamická rovnováha.

Podľa toho možno tvorbu ľubovoľného síranu pri pražení vylúčiť prinajmenej troma spôsobmi, ktoré vyplývajú z nasledujúcej úvahy: Pri pražení molybdenitu vzniká primárne SO_2 podľa stechiometrickej rovnice:



Kysličník siričitý sa oxyduje katalytickým vplyvom kysličníka molybdénového. Pri prážnom procese prichádza do úvahy len malý stupeň premeny SO_2 na SO_3 , keď rýchlosť spätnej reakcie je zanedbateľná. Podľa povahy rýchlostných rovníc pri oxydácii SO_2 katalyzovanej Fe_2O_3 a katalyzátormi na báze V_2O_5 možno preto v prvom priblížení predpokladať, že koncentrácia SO_3 v prážnom plyne bude úmerná pomeru množstva W kysličníka molybdénového v peci k objemovému prietoku prážného plynu V , t. j. zlomku W/V , a obsahu SO_2 v prážnom plyne. Dokiaľ koncentrácia SO_3 v prážnom plyne nedosiahne rovnovážnu hodnotu, bude sa s rastúcou teplotou zväčšovať. Ak sa pri prážnom procese dosiahnu rovnovážne koncentrácie, budú sa s rastúcou teplotou zmenšovať, pretože reakcia je exotermická. Sírany nevzniknú, resp. existujúce sa budú rozkladať, ak parciálny tlak SO_3 v prážnom plyne bude vyhovovať nerovnosti (7). Pretože \bar{P}_{SO_3} závisí od teploty a P_{SO_3} sa dá meniť vplyvom rozličných kinetických činiteľov, možno nerovnosť (7) zabezpečiť:

1. pri zadanej teplote prážného procesu (teda nepriamo pri zadanom \bar{P}_{SO_3}) znížením obsahu SO_3 v prážnom plyne:

a) použitím kontaktných jedov, ktoré otrávia katalýzu; taký jed by musel spĺňať celý rad vedľajších podmienok technického i ekonomického charakteru;

b) vedením prážného procesu pri dostatočnom nadbytku vzduchu (malé koncentrácie SO_2), keď z kinetického hľadiska sú málo priaznivé podmienky pre vznik koncentrácie SO_3 dostačujúcej pre zmenu nerovnosti (7) na obrátenú;

2. pri známej závislosti koncentrácie SO_3 v prážných plynch od teploty vedením prážného procesu pri dostatočne vysokej teplote, pri ktorej nerovnosť (7) bude splnená.

Konkrétne podmienky, pri ktorých nemôže v praženci vznikáť sulfátová síra, závisia od povahy tvoriacich sa síranov.

Experimentálna časť

Analytické údaje

Vyšetroval sa praženec z čínskeho molybdenitového koncentrátu, ktorý sa vyznačuje pomerne stálym chemickým zložením, reprezentovaným napríklad hodnotami: 48,7 % Mo, 33,0 % S, 1,88—3,27 % FeO, 0,74—1,68 % Al_2O_3 , 0,36—0,57 % MgO, 4,80 až 5,65 % CaO, 6,85—7,22 % SiO_2 , 2,5—3,5 % H_2O , desatiny, resp. stotiny percenta Cu, Pb, P, Sn, As.

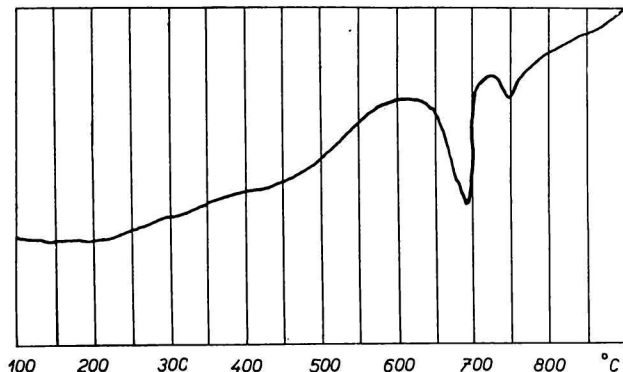
Osemhodinovým pražením pri 600 °C sa pripravil praženec s obsahom celkovej, resp. sulfátovej síry 1,24 % váh., resp. 1,21 % váh. Obidva obsahy predstavujú aritmetické stredy vždy desiatich paralelných stanovení.

Na stanovenie celkovej síry sa použila vážková metóda. Návažok výpražku sa stavil s peroxidom sodným a s uhličitanom sodným. Časť výluhu sa neutralizovala, okyslila predpísaným množstvom koncentrovanej kyseliny soľnej a z dostatočne zriedeného roztoku sa ión SO_4^{2-} zrážal roztokom BaCl_2 (10 % váh.). Vážil sa BaSO_4 .

Pri stanovení sulfátovej síry sa sírany vylúhovali 5 % roztokom uhličitanu sodného za varu pri intenzívnom miešaní. Prefiltrovaný roztok sa po odstránení uhličitanov a CO_2 spracoval ako pri stanovení celkovej síry.

Vyšetrovanie metódou DTA

Charakter sulfátov vo výpražku sa najprv vyšetroval pomocou DTA na citlivom zariadení s termočlánkom PtRh/AuPtPd. Záznam DTA je na obr. 1. Poukazuje na existenciu dvoch izotermických premení pri 700 a 750 °C. Podľa údajov literatúry [2] zodpovedajú tieto premeny rozkladu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.



Obr. 1. Prekreslený záznam DTA.

Vyšetrovanie rozkladu síranov

Predpoklad vyplývajúci z merania DTA sa ďalej preveroval pri použití vákuovej rozkladnej pecky, v ktorej sa dala udržiavať konštantná teplota s presnosťou ± 2 °C a ľubovoľne dlhá doba.

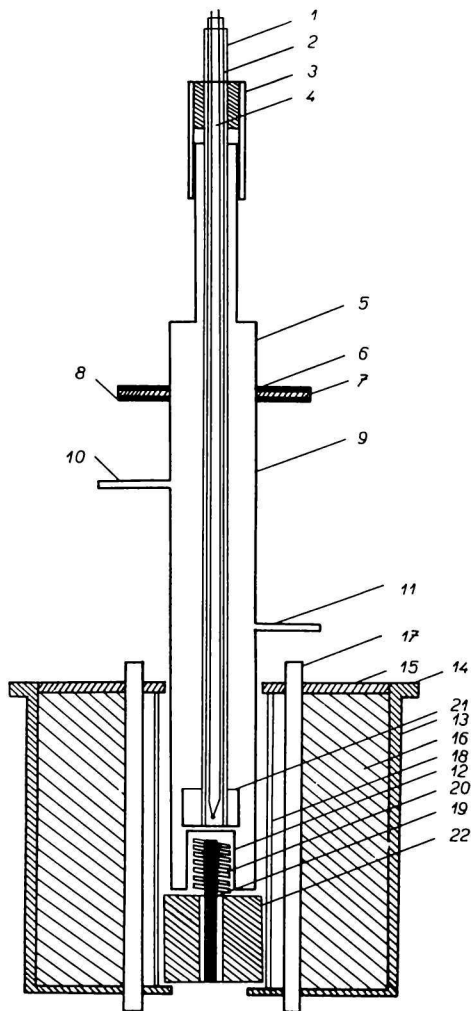
voľne stále vákuum, resp. absolútny tlak. Pri zvolených teplotách a tlakoch vyhovujúcich obidvom nerovnostiam (8), resp. (9) sa potom sledovala rýchlosť rozkladu síranov v praženci.

Konštrukcia a funkcia pecky sú zrejme z obr. 2. V prostriedku je koncentricky umiestená alundová rúrka 18 o priemere 50 mm, do ktorej sa zasúva reaktorová nádoba 9 a ktorá súčasne chráni tri sility 17 pred poškodením. Teleso reaktora 5 je z rúrky z nehrdzavejúcej ocele (priemer 48,2 mm, dĺžka 400 mm); jednou z privarených rúrok 11 sa vnútorný priestor reaktora zapája na vývevu, druhou na vákuometer. Užšia trubica v priestore dna, ktorá je hore uzavretá a dolu medzikružím privarená k stene telesa, vytvára priestor pre vnútorné regulované pomocné kúrenie 12. Na druhom konci je reaktor opatrený prírubou 6, na ktorú dosadá príruha veka. Cez veko vchádza do reaktora vodiaca rúrka 1, na ktorú je pripojený maličký kelímok 21.

Posunovaním vodiacej rúrky možno kelímok so vzorkou zasunúť do vyhrievanej časti reaktora alebo vytiahnuť do pásma nízkych teplôt. Pri pokuse sa kelímok dotýka dna reaktora. Teplota v kelímku sa meria termočlánkom 4, ktorý je v ochrannej rúrke 2 zasunutý do vnútra vodiacej rúrky. Horúci zvar termočlánku sa cez stenu ochrannej rúrky dotýka dna kelímka.

Funkcia pece

Teploto vyvinuté na silitoch kryje tepelné straty. Prikon a tým aj teplota sa regulovali regulačným otočným transformátorom RT-20; už pri intenzite prúdu 8,3 A sa dosiahla teplota 900 °C, ktorá sa ustálila asi za 2 hodiny. Jemná regulácia ustálenej teploty sa dosahovala zapojením regulovaného vnútorného kúrenia 12 o príkone ca 120 W, ktoré sa podľa potreby zapínalo alebo vypínalo tyratronovým regulátorom teploty.



Obr. 2. Vákuová rozkladná pecka.
1. vodiaca rúrka; 2. ochranná rúrka s termočlánkom; 3. tesnenie; 4. termočlánok; 5. teleso reaktora; 6. príruha veka; 7. tesnenie; 8. príruha; 9. vlastný reaktor; 10, 11. vývody k výveve a vákuomeru; 12. regulované kúrenie; 13. plášť pece; 14. príruha; 15. snímateľné veko pece; 16. tepelná izolácia; 17. silitová tyč; 18. alundová ochranná rúrka; 19. keramické teleso; 20. ochranná rúrka z nehrdzavejúcej ocele; 21. kelímok; 22. keramická izolačná vložka.

Pracovný postup

Do kelímka 21 sa vloží vzorka výpražky, reaktor sa uzavrie a kelímok sa vytiahne do hornej polohy. Zapne sa vonkajšie kúrenie nastavením príslušnej intenzity prúdu podľa kalibračnej krivky pre požadovanú teplotu. Po jej dosiahnutí sa zapne vnútorné regulované kúrenie a kelímok sa zasunie na dno reaktora. Za 6 až 7 minút sa teplota v kelímku ustáli, potom sa vytvorí potrebné vákuum. Keď uplynie doba rozkladu, prevedie sa tlak na atmosférický, kelímok sa vytiahne do pásma nízkych teplôt a rýchlo sa ochladí prúdom vzduchu. Reaktor sa vyberie z pece, otvorí sa a vzorka sa analyzuje.

Prehľad zistených rýchlostí a stupňov rozkladu podáva tab. 1.

Tabuľka 1

Rozklad síranov v praženci pri rôznych teplotách a tlakoch

Teplota (°C)	Tlak vonkajšej atmosféry (tor)	Rozkladný tlak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (tor)	Rozkladný tlak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (tor)	Čas rozkladu (min.)	Konečný obsah síry (% váh.)	Stupeň rozkladu (%)
650	152	119	13,2	5	1,21	2,84
				10	1,07	14,5
				15	1,00	20,3
				20	0,897	30,4
700	20	419	44,8	5	0,068	97,2
				10	0,024	100,7
				15	0,012	101,7
				20	0,009	102,0
700	152	419	44,8	5	0,928	26,3
				10	0,711	44,3
				15	0,430	67,5
				20	0,176	87,7
750	152	1060	174	5	0,0419	99,3
				10	0,0269	100,5
				15	0,0190	101,2
				20	0,0129	101,7
780	684	2020	881	5	0,290	79,0
				10	0,179	88,1
				15	0,131	92,0
				20	0,0995	94,6
800	684	3550	—	5	0,0680	97,2
				10	0,0445	99,1
				15	0,0350	99,9
				20	0,0125	101,7
820	684	4580	—	1	0,0289	100,3
				2	0,0239	100,7
				3	0,0209	101,0
				4	0,0188	101,2

Diskusia

Ak je správny záver vyplývajúci z obr. 1 a iné sírany sa v pražení nevyskytujú, možno pri ľubovoľnej teplote dosiahnuť veľmi rýchle odsírenie výpražku jednoducho tým, že vonkajší tlak znížime pod príslušnú hodnotu rozkladného tlaku (tlaku rozkladných plynov) nad $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Ako sme už ukázali, závislosť rozkladného tlaku P_T od teploty pri týchto síranoch možno zistiť napríklad riešením sústavy rovníc (1), (2), (5), (6). Pritom sa predpokladá, že poznáme závislosť K'_p od teploty. Vo všeobecnosti možno závislosť pravej termodynamickkej rovnovážnej konštanty K_f od teploty vyjadriť vzťahom

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_f,$$

kde ΔG_T^0 je zmena štandardnej voľnej entalpie pri uskutočnení príslušnej premeny podľa stechiometrickej rovnice. Závislosť ΔG_T^0 od teploty možno zistiť rozličnými metódami podľa tabelovaných hodnôt niektorých termodynamických veličín, avšak pre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ také údaje zatiaľ chýbali. Len nedávno publikovali N. A. Warner a T. T. Ingraham [3] pre K'_p z rovnice (1) vzťah

$$\log K'_p = 28,34 - 29\,600 T^{-1}. \quad (11)$$

V tab. 2 sú uvedené rozkladné tlaky pre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v určitom rozsahu teplôt podľa tých istých autorov. V dôsledku toho odpadá nevyhnutnosť výpočtu P_T .

Tabuľka 2

Rozkladné tlaky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ podľa N. A. Warnera a T. T. Ingrahama

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
Teplota (°C)	Rozkladný tlak (tor)	Teplota (°C)	Rozkladný tlak (tor)
630	73	652	14
638	84	673	24
658	147	680	24
660	168	694	36
680	271	708	45
685	286	730	78
700	419	743	135
705	481	753	194
715	611	762	284
724	720	769	400
		777	720

*Dôkaz o existencii všetkej sulfátovej síry vo forme síranu železitého
a síranu hlinitého*

Pomocou údajov v tab. 1 a tab. 2 možno preveriť predpoklad o existencii $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ktorý vyplýva z obr. 1, a určiť, aká časť síry je viazaná práve na tieto sírany. Pre teploty podľa tab. 1 boli na základe údajov v tab. 2 odčítané, resp. interpolované hodnoty P_T . Výsledné údaje sú v tab. 1. Pri teplote 650 °C, kde sú rozkladné tlaky obidvoch zlúčenín menšie než vonkajší tlak (152 tor), prebiehal rozklad pomaly. Pri 700 °C a tlaku 20 tor prebehol úplný rozklad v krátkom čase, ale pri tlaku 152 tor bol rozklad neúplný, pretože rozkladný tlak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ je značne menší. Pri ostatných teplotách bol vonkajší tlak menší než tlaky P_T a sírany sa veľmi rýchlo rozkladali, s výnimkou prípadu pri 800 °C, kde sa proces rozkladu spomalil pravdepodobne vplyvom topenia. Týmto je záznam DTA jednoznačne potvrdený. Dosiahnuté stupne rozkladu (tab. 1) súčasne dokazujú, že celá sulfátová síra je viazaná na Fe^{3+} a Al^{3+} . M. Beránek a I. Roušarová [4] pražením pri 700 °C získali výpražok s obsahom 0,23 % sulfátovej síry. Predpokladajú, že zodpovedá primárne prítomným síranom vápnika, horčíka a olova, ktoré majú vyššie rozkladné teploty. Naše merania túto domnienku nepotvrdzujú. Pomerne vysoký obsah síry, ktorý zistili v praženci autori [4], možno podľa tab. 2 vysvetliť tým, že pri 700 °C je rozkladný tlak síranu hlinitého pomerne malý a rozklad tejto zlúčeniny, ktorá bola už primárne prítomná alebo vznikla na určitej etape praženia, bude veľmi pomalý.

Podmienky praženia bez vzniku síranov

Sírany sa zrejme nebudú tvoriť, ak obsah SO_3 v pražnom plyne bude vyhovovať podmienke podľa nerovnosti (7), t. j. $P_{\text{SO}_3} < \bar{P}_{\text{SO}_3}$. Rovnovážny parciálny tlak kyslíčnika sírového v tejto nerovnosti \bar{P}_{SO_3} závisí pri zadanom sírane len od teploty. Pri sírane železitom definuje ho podľa rovnice (1) a (11) vzťah

$$\log \bar{P}_{\text{SO}_3} = \frac{1}{3} (28,34 - 29\,600 T^{-1}) \quad (12)$$

a prehľadne ho podáva tab. 3. Rovnovážny parciálny tlak kyslíčnika sírového pri sírane hlinitom treba vypočítať riešením sústavy rovníc. Pretože rozkladný tlak P_T tohto síranu je v tab. 2, pre výpočet \bar{P}_{SO_3} postačujú rovnice (2), (5) a (6), kde K_p z rovnice (2) je definované vzťahom (3), resp. (4). Riešením tejto sústavy dostávame pre výpočet \bar{P}_{SO_3} rovnicu

$$K_p = \frac{27}{4} \bar{P}_{\text{SO}_3}^2 (P_T - \bar{P}_{\text{SO}_3}^2)^{-3}. \quad (13)$$

Riešením uvedenej rovnice pri teplotách z tab. 2 a príslušných hodnotách K_p , resp. P_T zodpovedajúcich síranu hlinitému dostaneme rovnovážne parciálne tlaky SO_3 . Výsledok riešenia podáva tab. 3.

Tabuľka 3

Závislosť rovnovážneho parciálneho tlaku SO_3 nad $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ od teploty

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
Teplota (°C)	\bar{P}_{SO_3} (atm)	Teplota (°C)	\bar{P}_{SO_3} (atm)
400	$6,16 \cdot 10^{-6}$	652	$3,26 \cdot 10^{-3}$
420	$1,63 \cdot 10^{-5}$	673	$5,58 \cdot 10^{-3}$
450	$6,35 \cdot 10^{-5}$	680	$5,22 \cdot 10^{-3}$
470	$1,48 \cdot 10^{-4}$	694	$8,03 \cdot 10^{-3}$
500	$4,84 \cdot 10^{-4}$	708	$9,85 \cdot 10^{-3}$
520	$1,04 \cdot 10^{-3}$	730	$1,71 \cdot 10^{-2}$
550	$2,89 \cdot 10^{-3}$	743	$3,27 \cdot 10^{-2}$
600	$1,40 \cdot 10^{-2}$	753	$4,98 \cdot 10^{-2}$
620	$2,51 \cdot 10^{-2}$	762	$7,86 \cdot 10^{-2}$
670	$5,74 \cdot 10^{-2}$	769	$1,18 \cdot 10^{-1}$
700	$2,03 \cdot 10^{-1}$	777	$2,49 \cdot 10^{-1}$

Dosadením za \bar{P}_{SO_3} z tab. 3 do nerovnosti (7) pri určitej teplote dostaneme dovolené parciálne tlaky kyslíčnika sírového v prážnom plyne, pri ktorých nemôže vznikáť síran železitý, resp. síran hlinitý. Obsah SO_3 v prážnom plyne závisí od viacerých faktorov a dá sa v určitom rozsahu regulovať. Podľa skúseností s pražením pyritu možno v prážnom plyne predpokladať maximálny obsah SO_3 rovný 1 % obj., resp. $P_{\text{SO}_3} = 1 \cdot 10^{-2}$ atm. Za tohto predpokladu by sírany $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, resp. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nemohli vzniknúť už pri teplotách nad 600 °C, resp. 710 °C. Pre zabránenie vzniku sulfátovej síry je tu rozhodujúcou vyššia teplota (710 °C).

Taká vysoká teplota pri pražení molybdenitu je neprijemná. Vo všeobecnosti sa tvrdí, že pri teplotách nad 640—660 °C sa praženec z molybdenitového koncentráту speká. Toto však platí len pri značnom obsahu sulfidickej síry. Použitý praženec (obsah sulfátovej síry 1,21 % váh. a prakticky nulový obsah sulfidickej síry) sa nespeká pri teplotách do 750 °C. Pri pražení v takých peciach, ako je fluidizačná, kde oveľa prevládajúca časť praženca má vysoký stupeň vypraženia, bola by teplota 710—720 °C realizovateľná bez nebezpečenstva spekania. Použitím kontaktných jedov alebo udržiavaním dostatočného nadbytku vzduchu pri pražení (dostatočne malá koncentrácia SO_2) možno podstatne znížiť P_{SO_3} a tým aj teplotu praženia bez vzniku síranov. Tu však bude rozhodovať celý rad ďalších problémov a otázku treba riešiť osobitne, v súvislosti s realizáciou prážneho procesu. Z tohto hľadiska si dobre možno

predstaviť pražný proces bez vzniku síranov pri teplotách v rozmedzí 600 až 650 °C.

Súhrn

Pri výrobe feromolybdénu sa kyslíčnik molybdénový získava oxydačným pražením molybdenitu. V praženci často ostáva nežiadúci obsah síry vo forme síranov. Experimentálne sa dokázalo, že prakticky celá sulfátová síra v praženci z čínskeho molybdenitového koncentrátu je viazaná vo forme síranu železitého a hlinitého. Na základe tohto poznatku a termodynamickej úvahy sa zostavili tabuľky, pomocou ktorých možno pri zadanom obsahu SO_3 v pražnom plyne určiť takú teplotu, pri ktorej sírany nevznikajú. Možnosť praženia čínskeho molybdenitu bez tvorby síranov sa javí ako celkom reálna.

ИЗУЧЕНИЕ ТВОРЕНИЯ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ ПРИ ОБЖИГЕ МОЛИБДЕНИСТОГО КОНЦЕНТРАТА КИТАЙСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Я. Бенья, М. Грегор, Й. Бизмар

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

При производстве молибденистого железа молибденовый ангидрид получается окислительным обжигом молибденита. В огарках часто остается нежелательное количество серы в виде сульфатов. Экспериментально доказалось, что практически вся сульфатная сера в огарках из молибденистого концентрата китайского происхождения находится в виде сульфата трехвалентного железа и алюминия. На основании этого познания и термодинамического соображения построились таблицы при помощи которых возможно при данном содержании SO_3 в обжигательном газе определить такую температуру, при которой сульфаты не возникают. Возможность проведения обжига молибденита китайского происхождения без возникновения сульфатов показывается совсем реальной.

STUDIUM DER BILDUNG VON SULFATSCHWEFEL BEI DER RÖSTUNG DES MOLYBDÄNITKONZENTRATS CHINESISCHER PROVENIENZ

J. Beňa, M. Gregor, J. Bizmár

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Bei der Produktion des Ferromolybdäns wird Molybdän(VI)-oxid durch oxydierende Röstung von Molybdänit hergestellt. Im Rösterzeugnis verbleibt oft der unerwünschte Schwefelgehalt in Form von Sulfaten. Experimentell wurde nachgewiesen, dass praktisch

der gesamte Sulfatschwefel im Rösterzeugnis aus dem Molybdänitkonzentrat chinesischer Provenienz in Form von Eisen(III)-sulfat und Aluminiumsulfat gebunden ist. Auf Grund dieser Erkenntnis und thermodynamischer Betrachtung wurden Tabellen aufgestellt, mit Hilfe deren es möglich ist, bei gegebenem SO_3 -Gehalt des Röstgases jene Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Sulfatbildung nicht stattfindet. Die Möglichkeit einer Röstung des Molybdänits chinesischer Provenienz erweist sich als völlig real.

LITERATÚRA

1. Malin K. M., Arkin N. I., Boreskov G. K., Sliňko M. G., *Technologie kyseliny sírové*, 341. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1953.
2. Beránek M., Roušarová I., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické v Praze*, 540. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1958.
3. Warner N. A., Ingraham T. T., *Can. J. Chem.* **38**, 2916 (1960).
4. Beránek M., Roušarová I., *Sborník Vysoké školy chemickotechnologické v Praze*, 537. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1958.

Do redakcie došlo 29. 11. 1962

V revidovanej podobe 2. 5. 1963

Adresa autorov:

Doc. inž. Ján Beňa, C. Sc., člen korešpondent SAV Mikuláš Gregor, inž. Jozef Bizmár, Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.