

PGS - PTS. PHÙNG VIẾT NGU (chủ biên)
PGS - PTS. PHẠM KIM ĐỈNH - PGS - PTS. NGUYỄN KIM THIẾT

LÝ THUYẾT
CÁC QUÁ TRÌNH LUYỆN KIM
HỎA LUYỆN
TẬP HAI

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC - 1997

LỜI NÓI ĐẦU

Lí thuyết các quá trình luyện kim gồm ba phần : hóa luyện, thủy luyện và điện phân.

Phần hóa luyện gồm những vấn đề lí thuyết cơ bản nhất của các quá trình hóa luyện và được chia thành hai tập.

Hóa luyện tập một gồm năm chương :

1. Quá trình cháy nhiên liệu.
2. Quá trình phân li oxit, cacbonat và sunfua.
3. Hoàn nguyên oxit kim loại.
4. Cấu trúc, tính chất của xỉ và kim loại lỏng.
5. Các quá trình oxi hóa, khử tạp chất và khí oxi trong luyện kim.
6. Các quá trình luyện sunfua.
7. Các quá trình luyện kim với tác nhân của các halogen và halogenua.
8. Quá trình bốc hơi và ngưng tụ.
9. Các quá trình luyện kim trên cơ sở phân tích.
10. Quá trình cacbonil.

Lí thuyết các quá trình luyện kim là giáo trình lí thuyết cơ sở đào tạo kĩ sư luyện kim, kĩ sư công nghệ vật liệu và là tài liệu tham khảo cho học viên sau và trên đại học của trường Đại học Bách khoa, cho kĩ sư, cán bộ nghiên cứu khoa học và cán bộ quản lí ngành Luyện kim và các ngành khác có liên quan.

Bộ sách do tập thể các cán bộ giảng dạy đầu ngành Trường Đại học Bách khoa, Hà Nội biên soạn : Hóa luyện tập hai do PGS – PTS Phùng Viết Ngư chủ biên. Phân công biên soạn như sau :

PGS – PTS Phạm Kim Đĩnh : Chương 6

PGS – PTS Phùng Việt Ngu : Các chương 7, 8, 9.

PGS – PTS Nguyễn Kim Thiết : Chương 10.

Mặc dù các tác giả đã có nhiều cố gắng, song cuốn sách khó tránh khỏi được thiếu sót. Rất mong được độc giả góp ý phê bình. Thư góp ý xin gửi về Nhà xuất bản Giáo dục – 81 Trần Hưng Đạo, Hà Nội. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn.

CÁC TÁC GIẢ

CHƯƠNG 6

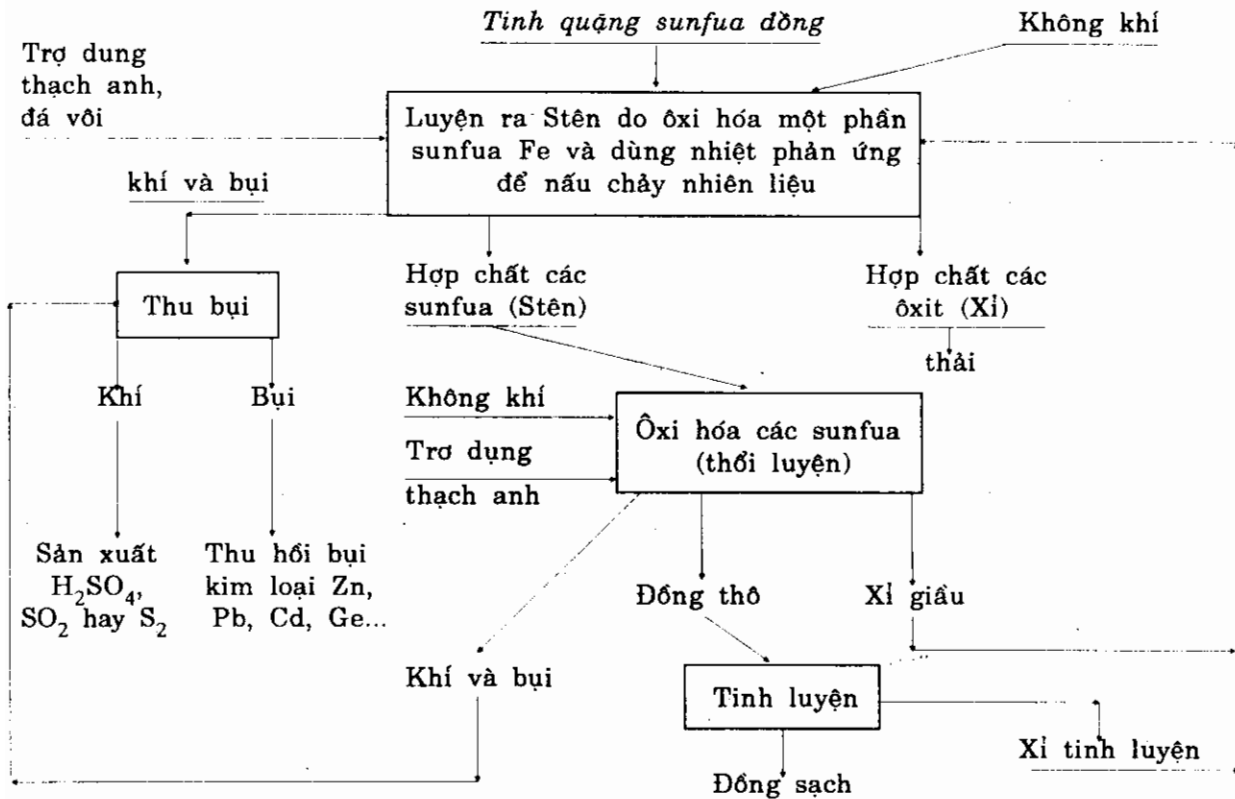
CÁC QUÁ TRÌNH LUYỆN SUNFUVA

6.1. Mở đầu

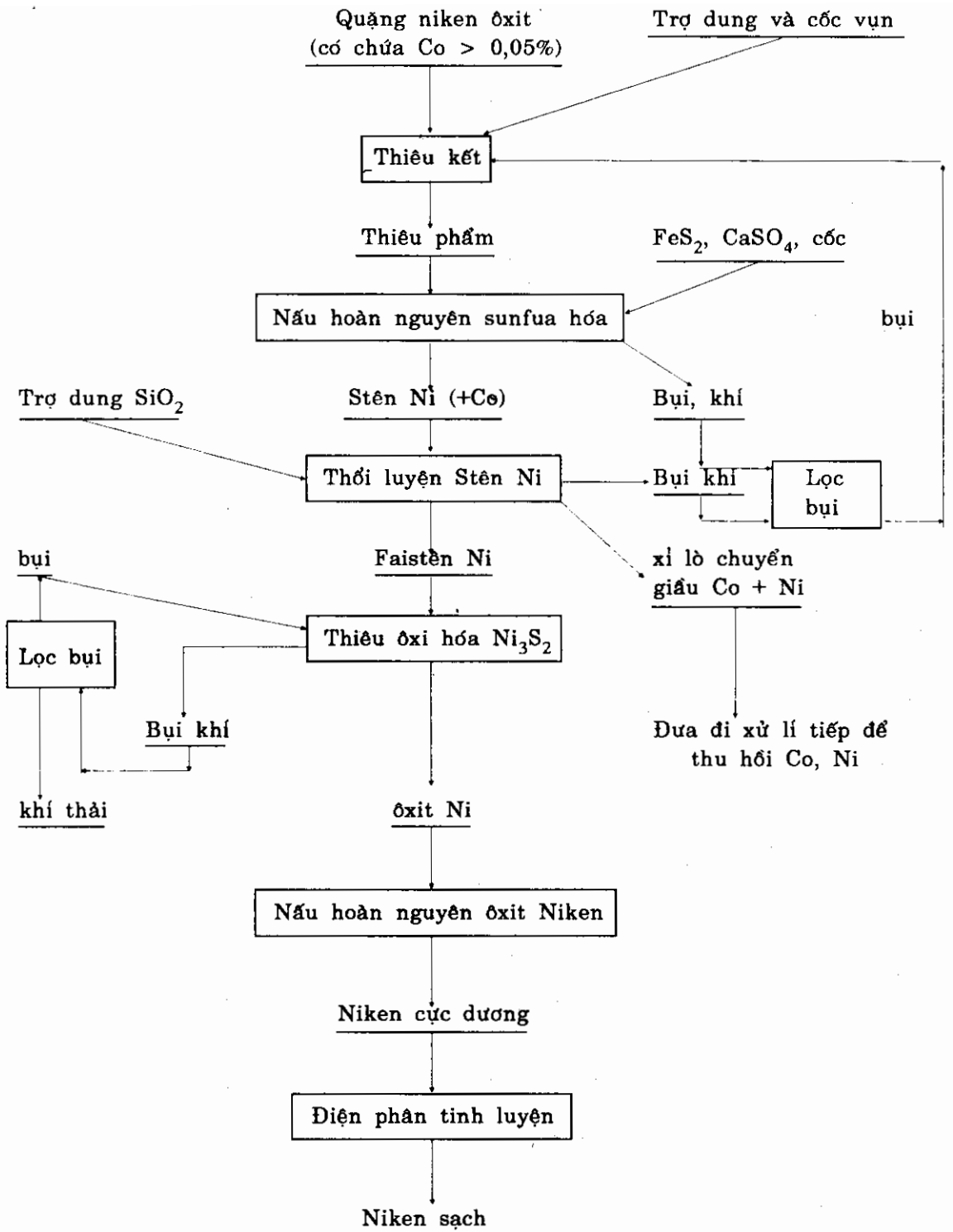
Vai trò và đặc điểm của quá trình luyện sunfua trong luyện kim.

Trong công nghệ luyện các kim loại màu, bên cạnh các quặng ở dạng ôxit còn có nhiều kim loại tồn tại trong quặng ở dạng sunfua kim loại. Ví dụ như quặng sunfua đồng, niken, chì, kẽm, antimon...

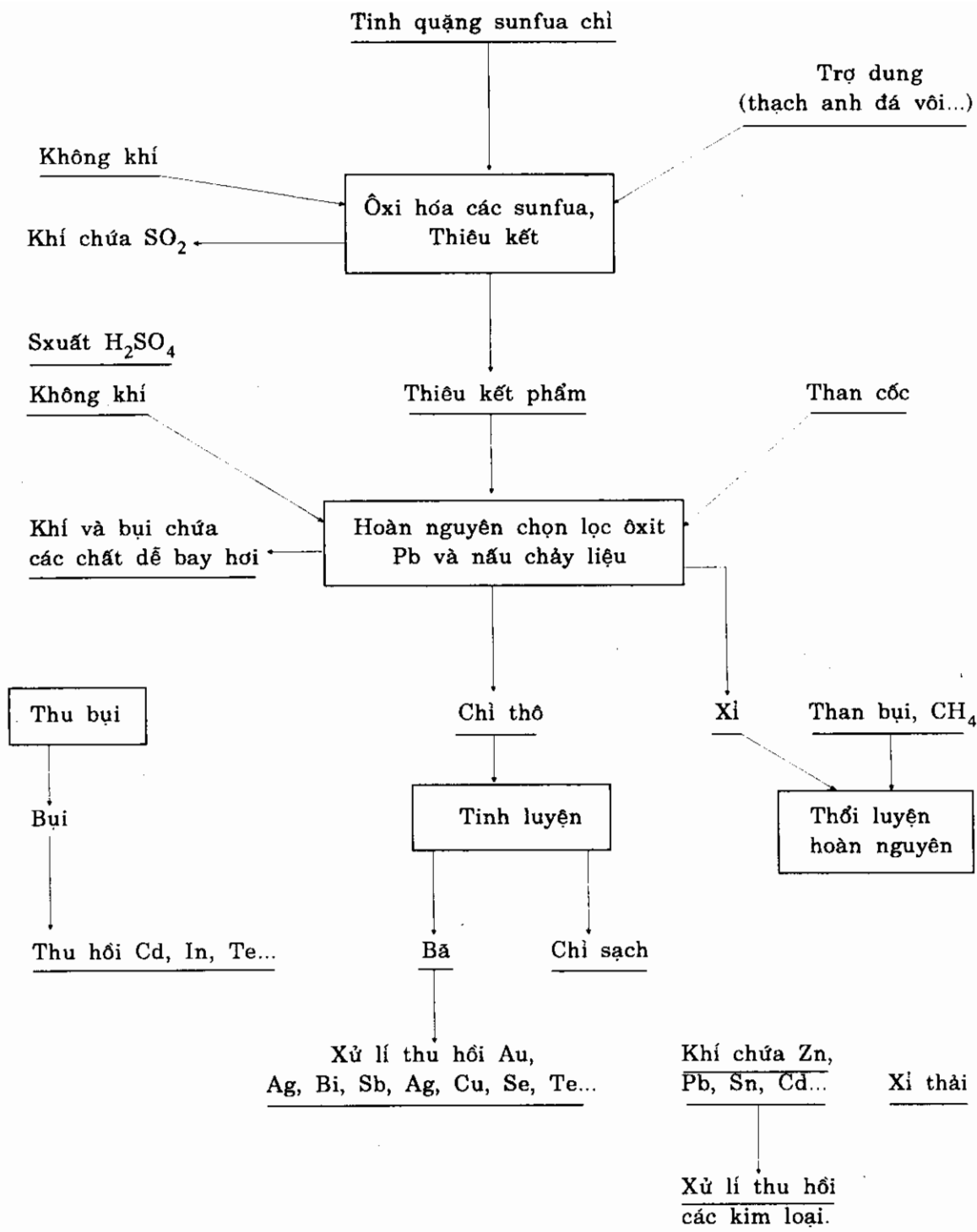
Chính vì vậy các nhà luyện kim đã nghiên cứu và đề xuất nhiều lưu trình công nghệ luyện các sunfua kim loại. Để làm ví dụ, chúng ta có thể đưa ra 3 lưu trình công nghệ luyện Cu, Ni và Pb gắn liền với các quá trình luyện sunfua như sau (hình 6-1, 6-2 và 6-3).



Hình 6-1. Sơ đồ công nghệ luyện đồng từ tinh quặng sunfua



Hình 6-2. Sơ đồ lưu trình luyện niken từ quặng ôxit bằng phương pháp hoàn nguyên sunfua hóa.



Hình 6-3 - Sơ đồ lưu trình công nghệ luyện kim tinh quặng sunfua chì.

Trong các lưu trình đã nêu trên, chúng ta có thể thấy rõ các quá trình luyện kim cơ bản xử lý các sunfua kim loại và ứng dụng của chúng :

- Các quá trình sunfua hóa kim loại và ôxit kim loại được ứng dụng để nấu luyện và tinh luyện các kim loại.

- Các quá trình ôxi hóa các sunfua kim loại được ứng dụng để thiêu hoặc thiêu kết nguyên liệu kim loại, ở dạng sunfua.

Quặng sunfua thường là quặng đa kim như quặng đồng - niken - coban ; chì - kẽm, đồng - kẽm. Nó luôn chứa các kim loại quý như bạc, vàng, bạch kim, osmi, rênê và paladi. Một đặc điểm đáng lưu ý của quặng sunfua là nó thường chứa một số kim loại cộng sinh không có khoáng sàng riêng biệt. Ví dụ molipden, giecmani trong quặng sunfua đồng ; coban trong quặng sunfua đồng - niken ; bismut và cadimi trong quặng sunfua chì - kẽm... Vì vậy xử lý các quặng sunfua để thu hồi các kim loại cộng sinh có giá trị này luôn luôn là đòi hỏi cấp thiết và đây hấp dẫn đối với các nhà luyện kim.

Ngoài ra trong quặng dạng sunfua luôn có chứa pirit (FeS_2) và pirôtin (Fe_7S_8). Đó là các nguyên liệu có giá trị kinh tế, từ đó có thể thu hồi lưu huỳnh để sản xuất axit sunfuric (H_2SO_4) hoặc lưu huỳnh nguyên tố. Đồng thời, cùng với lưu huỳnh còn có thể thu hồi được selen (Se) và telua (Te) là hai nguyên tố hiếm rất cần thiết cho nhiều ngành kĩ thuật mới thường cộng sinh với lưu huỳnh.

Từ vai trò và đặc điểm của các quặng sunfua kim loại màu, các nhà luyện kim đã không ngừng nghiên cứu để xuất các phương pháp xử lý có hiệu quả nhất đối với dạng nguyên liệu này. Vì vậy đồng thời với những nghiên cứu về lí thuyết và thực tiễn các quá trình hoàn nguyên, ôxi hóa các kim loại, trong lí thuyết và công nghệ luyện kim các kim loại màu không thể thiếu được các quá trình luyện nguyên liệu sunfua.

Để hoàn thiện các lưu trình đã có nhằm nâng cao hiệu suất thu hồi các kim loại trong quặng sunfua và để xuất những sơ đồ công nghệ ngày càng có hiệu quả hơn, các nhà luyện kim phải nắm vững cơ sở lí thuyết của các quá trình luyện nguyên liệu sunfua trên cơ sở hiểu rõ bản chất hóa lí các quá trình cơ bản xảy ra trong hệ thống kim loại - lưu huỳnh, kim loại - lưu huỳnh - ôxi, trong các quá trình sunfua hóa kim loại và ôxit kim loại cũng như các quá trình ôxi hóa các sunfua kim loại ; sự ứng dụng các quá trình này trong các nguyên công xử lý cụ thể như thiêu ôxi hóa và sunfát hóa, tạo stên, tinh luyện sunfua - hóa...

6.2. Nhiệt động học hệ thống kim loại - lưu huỳnh

Trước khi xem xét các quá trình sunfua hóa các kim loại và ôxit kim loại và quá trình ôxi hóa các sunfua kim loại, cần tìm hiểu một vài tính chất nhiệt động đặc trưng cho các sunfua kim loại và hệ Me - S.

6.2.1 Một vài tính chất đặc trưng của các sunfua kim loại

Trong hóa luyện các kim loại thường gặp 2 loại hợp chất cơ bản là các ôxit và sunfua kim loại. Hai dạng quặng cơ bản cũng là quặng ôxit và quặng sunfua. Các hợp chất dạng ôxit là dạng phổ biến nhất do 3 nguyên nhân sau đây :

- O_2 là nguyên tố chiếm tới 49,13% khối lượng vỏ quả đất.

- Khí quyển trái đất có tính ôxi hóa ($p_{O_2} = 0,21$ at).

- Năng lượng liên kết Me - O đối với đa số các kim loại rất lớn.

Quặng sunfua chiếm ưu thế trong luyện kim các kim loại Cu, Ni, Mo, Zn và Pb. Ngoài ra không ít trường hợp người ta dùng cách sunfua hóa các kim loại để thu hồi chúng.

Tuy hàm lượng S trong vỏ quả đất rất nhỏ so với O_2 (0,1% theo khối lượng), nhưng nhờ các đặc trưng hóa lí và các điều kiện của quá trình địa chất tạo khoáng, nó được tập trung lại trong các khoáng sàng lớn ở dạng lưu huỳnh nguyên tố và ở dạng hợp chất sunfua với các kim loại.

Mạng tinh thể của lưu huỳnh nguyên tố ở nhiệt độ thường thuộc hệ thoi. Ở $95,5^\circ C$ lưu huỳnh chuyển sang hệ thù hình đơn tà.

Nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh là $119^\circ C$. Ở áp suất khí quyển (760 mm cột Hg), lưu huỳnh sôi ở $444,6^\circ C$, tạo thành hơi các phân tử đa nguyên tử S_6 và S_8 . Trong khoảng nhiệt độ $700 - 1200^\circ C$, dạng hơi phân tử S_2 bền vững. Trên $1500^\circ C$, phân tử lưu huỳnh sẽ phân hủy ra các nguyên tử S. Vì vậy trong công nghệ luyện kim có thể coi gần đúng rằng, lưu huỳnh tồn tại ở dạng khí hai nguyên tử (S_2).

Ở trạng thái khí và lỏng các nguyên tử lưu huỳnh (cũng như selen và telua) có khuynh hướng tạo nên với nhau liên kết đồng hóa trị bền vững. Ở thể lỏng điều đó gây nên sự tạo thành các tổ chức mắt xích. Còn ở thể rắn, điều đó trở thành nguyên nhân tạo thành các khuyết tật với liên kết $S = S$. Lưu huỳnh trong các sunfua đều có hóa trị -2. Ở nhiệt độ cao, nó tác dụng trực tiếp với các kim loại tạo thành các sunfua có hóa trị cao hơn hoặc thấp hơn 2.

O_2 có độ âm điện (16,66 eV) lớn hơn so với lưu huỳnh (12,51 eV). Chính vì vậy mà các ôxit kim loại có phần liên kết ion lớn hơn so với các sunfua kim loại (47 - 84% so với 9 - 51%).

Như vậy cũng có nghĩa là phần liên kết đồng hóa trị ở các sunfua lớn hơn ở các ôxit kim loại. Điều này đã qui định sự khác biệt về tính chất và hành vi của ôxit và sunfua kim loại. Đối với các kim loại kiềm, phần liên kết ion của ôxit cũng như sunfua đều cao hơn cả.

Các sunfua kim loại màu nặng đều có liên kết đồng hóa trị là chủ yếu.

Dựa vào cấu trúc và các tính chất hóa lí người ta chia các sunfua kim loại thành các nhóm sau đây :

- Các sunfua kim loại kiềm và sunfua antimon. Ở đây liên kết Me - S mặc dù yếu hơn so với liên kết Me - O nhưng phần chủ yếu vẫn là liên kết ion.

- Các sunfua kim loại màu nặng (Pb, Cu, Bi, Ag, Zn, Cd, Hg...), với liên kết chủ yếu là đồng hóa trị, các sunfua này có tính bán dẫn điển hình với vùng cấm tương đối hẹp (0,1 - 2,5 eV). Phụ thuộc vào các điều kiện chế tạo, độ lệch so với hợp thức hóa học và hàm lượng tạp chất lạ, những sunfua này có thể là chất bán dẫn loại p hay loại n.

- Một số sunfua niken (Ni_3S_2) và coban, trong mạng tinh thể chứa quá nhiều chất tạp làm mất tính chất bán dẫn. Do đó các sunfua này có tính chất dẫn điện như các kim loại.

6.2.2. Các thông số nhiệt động của hệ Me - S

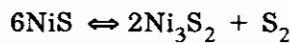
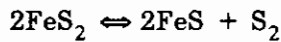
Để nghiên cứu khả năng nhiệt động học tham gia các phản ứng hóa học của các sunfua kim loại, người ta dựa vào 3 thông số sau đây :

- 1 - Áp suất phân li của các sunfua kim loại.
- 2 - Biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp sinh thành các sunfua kim loại.
- 3 - Hằng số cân bằng của phản ứng phân li của các sunfua kim loại.

Phản ứng phân li và tạo thành sunfua kim loại có dạng giống phản ứng phân li và tạo thành các ôxit kim loại.



Khi tăng nhiệt độ, các sunfua kim loại có hóa trị cao chuyển sang dạng có hóa trị thấp bền vững hơn. Ví dụ : $2\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{S}_2$



Khi kim loại và sunfua ở pha ngưng tụ hoặc tạo thành dung dịch bão hòa, hằng số cân bằng sẽ là :

$$K_p = P_{\text{S}_2} \quad (6-2)$$

Khi kim loại và sunfua tạo thành dung dịch không bão hòa, phản ứng phân li có dạng :



Hằng số cân bằng sẽ là :

$$K_{p_{\text{Me}_x\text{S}_y}} = \frac{P_{\text{S}_2} [a_{\text{Me}}]^{2x/y}}{(a_{\text{Me}_x\text{S}_y})^{2/y}} \quad (6-4)$$

Ở đây ($a_{\text{Me}_x\text{S}_y}$) là hoạt độ sunfua kim loại trong pha sunfua.

$[a_{\text{Me}}]$ là hoạt độ kim loại trong hợp kim.

Ở nhiệt độ thường gặp trong luyện kim, áp suất phân li các sunfua hóa trị cao tương đối lớn nên có thể đo trực tiếp nhờ phương pháp thực nghiệm. Còn áp suất phân li các sunfua hóa trị thấp thường phải xác định gián tiếp qua các phản ứng khác.

Ví dụ có thể coi phản ứng sau :



là hiệu của 2 phản ứng (2) và (3) sau đây :

