Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА С ТВЕРДОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗОЙ В ПРОЦЕССЕ ХЛОРИДОВОЗГОНКИ

И. Н. Пискунов, А. К. Орлов, А. Н. Гуров, Ю. М. Смирнов, Е. С. Алявдина

Несмотря на значительные успехи, достигнутые при разработке методов селективного хлорирования [1—4] и хлоридовозгонки [5, 6] материалов, содержащих никель, кобальт и медь, хлориды железа остаются непременным компонентом как газовой фазы, так и конденсата. Это указывает на возможность взаимодействия газообразного хлорного железа с окислами цветных металлов в зоне хлорирования и с кислородом в конденсационной системе. В результате последнего процесса железо из газообразного хлорида переводится в твердую окись, что улучшает селективность конденсата, а выделившийся хлор может быть возвращен в процесс хлоридовозгонки. Настоящая работа посвящена исследованию некоторых закономерностей указанных процессов.

Кинетика взаимодействия паров хлорного железа с закисью никеля, закисью кобальта и окисью меди изучалась в кипящем слое при 700—900°С. Установка для исследований отличалась от описанной ранее [5] лишь конструкцией кварцевого реактора. Пары хлорного железа синтезировались в нижней расширенной части реактора, в которую вставлялась кварцевая трубка, заполненная смесью стружки железа марки «Армко» (около 30 *г*) с фарфоровой крупой. Температуру (350—400°С) в зоне синтеза хлорного железа поддерживали при помощи автономного трубчатого нагревателя. В трубку синтеза хлор подавали в смеси с небольшим количеством азота (0,8—0,9 *л/мин*). Основное количество азота, необходимого для создания кипящего слоя, вводили в реактор вне зоны синтеза. Общий расход газовой смеси 2,75 *л/мин*, концентрация паров хлорного железа в ней около 2,7% (в пересчете на $FeCl_3$).

Исследовались образцы закиси никеля, полученные при прокалке на воздухе брикетированной окиси никеля при

1000°С; окиси меди, прокаленной на воздухе при 800°С; закиси кобальта, полученной прокалкой при 1000°С в атмосфере очищенного от кислорода азота брикетированной закись-окиси кобальта. Продолжительность прокалки окислов никеля и меди 30 *ч*, закись-окиси кобальта 20 *ч*. Брикеты закиси кобальта охлаждали до комнатной температуры в токе азота. Брикеты дробили и для исследований отбирали фракцию крупностью — 0,16+0,10 *мм*.

Хлорируемые образцы весом 5 *г* загружали в разогретый до требуемой температуры реактор спустя 50—60 *сек* после подачи хлора в зону синтеза, когда в зону кипящего слоя начинали поступать бурые пары хлорного железа.

Степень хлорирования цветных металлов хлорным железом рассчитывали по результатам химического анализа растворов, полученных при промывке конденсационной системы, и растворов от выщелачивания твердого остатка. Химическим анализом определяли также содержание железа в твердых остатках.

Процесс взаимодействия окислов никеля, кобальта и меди с парами хлорного железа протекает энергично в первые 2—7 *мин* (рис. 1). Степень хлорирования закиси никеля при

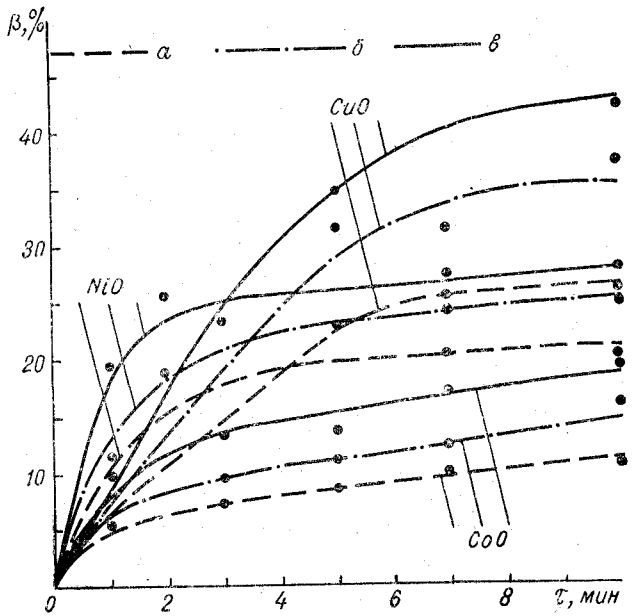


Рис. 1. Зависимость степени хлорирования CoO, NiO и CuO от времени τ при воздействии на них паров $FeCl_3$ при температуре, °С: *а* — 700, *б* — 800, *в* — 900

700 и 900°С достигает за 2 *мин* соответственно 16 и 25,5%, что существенно выше степени хлорирования β закиси никеля газообразным хлором (при тех же температурах и том же содержании хлора, равном 4%) : соответственно 1 и 12% [7].

Взаимодействие закиси кобальта и окиси меди с хлорным железом при тех же температурах в течение 5 *мин* сопровождается переводом в хлорид 8,5 и 15% окиси кобальта и окиси меди соответственно 23 и 35%.

В дальнейшем процесс сильно замедляется (для закиси никеля практически прекращается), что объясняется экранированием поверхности хлорируемого образца окисью железа, образующейся в результате реакций взаимодействия окислов цветных металлов с парами хлорного железа

$$3MeO+2FeCl_3=3MeCl_2+Fe_2O_3.$$

Выгружаемые из реактора остатки окислов цветных металлов заметно меняли окраску на бурую, интенсивность которой зависела от температуры и продолжительности опыта. По данным химического анализа, содержание железа в остатках после хлорирования достигало 4,7% для закиси никеля и 10% для окиси меди. Не исключена также возможность образования пленки ферритов никеля, кобальта и меди на границе контакта окиси железа с окислом соответствующего цветного металла, что еще затрудняет процесс его хлорирования.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что во всех случаях основной фазой остатков является окисел цветного металла при определенных содержаниях окиси железа, возрастающих с увеличением продолжительности эксперимента. Просмотр под микроскопом шлифов остатков наглядно подтвердил данные рентгеноструктурного анализа: вокруг зерна окисла цветного металла располагался слой окислов железа красно-бурого цвета.

Исследование под бинокуляром и микроскопическое изучение в иммерсионных препаратах остатков взаимодействия окислов с хлорным железом позволило отметить красноватые пленки гематита и отдельные зерна гематита. Все остатки после хлорирования характеризуются появлением магнитных свойств, усиливающихся по мере продолжительности опыта. Последнее возможно и обусловлено образованием ферритов металлов, а также магнетита.

Хлорированию парами хлорного железа в течение 5 *мин* (в аналогичных условиях) подвергали 5 *г* навески огарка пирротинового концентрата:

Температура, °С	700	800	900
Степень хлорирования, %			
Cu	29,6	38,1	46,3
Ni	2,65	2,5	3,5

Итак, хлорное железо в процессах хлоридовозгонки медь- и никельсодержащих огарков может играть значительную роль как хлорирующий агент лишь по отношению к окислам меди. На соединения никеля пары хлорного железа существенного влияния не оказывают, что, по-видимому, обусловлено тем, что никель и медь находятся в огарке в форме ферритов, а вероятность взаимодействия феррита закиси никеля с хлорным железом существенно ниже, чем феррита меди с хлорным железом [8].

Как известно [9], кажущаяся энергия активации реакции взаимодействия хлорного железа с кислородом E_1 в интервале температур 475—600°С, когда практически имеет место только прямая реакция, равна 72 000 *дж/моль*. При температуре выше 600°С начинает оказывать влияние обратная реакция взаимодействия окиси железа с хлором. Ее кажущаяся энергия активации $E_2 = 189\,000$ *дж/моль*. Значительно большее значение E_2 по сравнению с E_1 должно сопровождаться более быстрым увеличением скорости обратной реакции хлорирования окиси железа с ростом температуры.

Для обратимых экзотермических реакций, к каким относится изучаемое окисление хлорного железа кислородом, максимально возможное извлечение целевого продукта (в рассматриваемом случае окиси железа) ограничено условиями равновесия. Повышение температуры приводит к увеличению скорости прямой реакции, но при этом уменьшается значение константы равновесия и, следовательно, снижается предельно достижимая степень превращения. В данном случае кинетические и термодинамические требования вступают в противоречие. С точки зрения оптимизации процесса важно, чтобы на входе в реакционную зону, где пока еще мало продукта реакции, температура была возможно высокой. По мере накопления продукта реакции она должна постепенно понижаться, чтобы скорость обратной реакции снижалась в большей степени, чем прямой.

К. Г. Денбиг [10] дает расчетный метод нахождения оптимальной температуры для подобного вида процессов, который, однако, требует знания предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и энергии активации для прямой и обратной реакций. В нашем случае, при неизвестных предэкспоненциальных множителях, этот метод осложнен присутствием хлорного железа в газовой фазе в виде мономера и димера, поэтому окисление в значительном интервале температур протекает по двум параллельным реакциям

$$2Fe_2Cl_6 + 3O_2 \rightleftarrows 2Fe_2O_3 + 6Cl_2, \qquad (1)$$

$$4FeCl_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2Fe_2O_3 + 6Cl_2. \qquad (2)$$

Поскольку оптимальную температуру для любого сечения реактора можно найти на основании кинетических исследований, то этот метод и был нами применен.

Кинетику реакции взаимодействия хлорного железа с кислородом изучали в проточном реакторе вытеснения на известной установке [9]. Количество подаваемой в реакционную зону газовой смеси, состоящей из паров хлорного железа, кислорода и азота, при сохранении стехиометрического соотношения между реагентами по реакциям (1) и (2) подбиралось в опытах таким, чтобы при объеме реакционной зоны 0,155 *л* время пребывания газовой смеси в реакторе могло изменяться от 0,01 до 1 *мин*. Концентрация кислорода в газовой смеси в опытах колебалась в пределах (0,83—1) 10^{-2} *моль/л* *. В изотермических условиях определяли изменение степени превращения хлорного железа в окись в зависимости от температуры при различном времени пребывания газовой смеси в реакционной зоне (рис. 2). Кривая равновесной степени превращения рассчитана по известным данным [11, 13].

Скорость реакции, протекающей в стационарных условиях в реакторе вытеснения, можно подсчитать по формуле [12]

$$\omega = C_0 \cdot v_0 \frac{dX}{dV}, \qquad (3)$$

где C_0 — мольная концентрация компонента в исходной смеси, *моль/л*; v_0 — отнесенный к нормальным условиям объем реакционной газовой смеси, *л/мин*; dX — изменение степени превращения вещества в единицу времени; dV — элементарный объем реакционного пространства.

Это общее выражение скорости реакции для модели реактора идеального вытеснения в изотермических условиях при незначительном изменении объема реакционной смеси по длине реактора приобретает вид

$$\omega = \frac{C_0 \cdot X}{\tau \cdot i}, \qquad (4)$$

где τ—время пребывания реагентов в реакционной зоне, *мин*; i — стехиометрический коэффициент вещества, участвующего в реакции (при введении i скорость реакции одинакова для всех участников реакции).

* В связи с термической диссоциацией димера хлорного железа с повышением температуры.

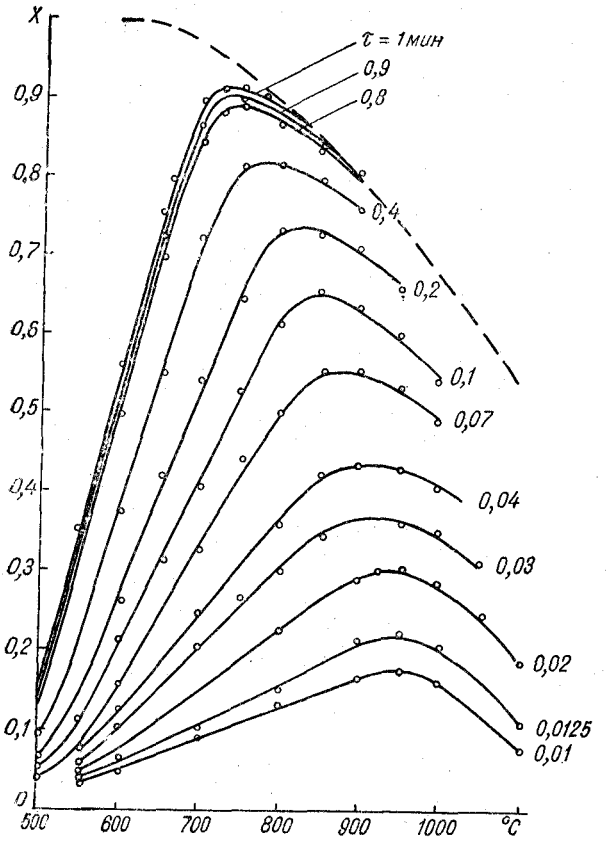


Рис. 2. Влияние температуры на степень окисления хлорного железа кислородом при различном времени пребывания газовой смеси в реакционной зоне. Штриховая — кривая равновесной степени превращения

Кривая максимальных скоростей на рис. 3 соединяет точки, соответствующие максимальным значениям скорости реакции при различных степенях превращения и, следовательно, дает оптимальный профиль температур. Для получения максимального значения суммарной скорости реакции ω_{max} в сечении, близком ко входу реактора, где степень превращения X еще очень мала, следует поддерживать температуру около 950°С. Наоборот, на выходе из реактора, где превращение достигает 90% и выше, следует поддерживать температуру ниже 735°С. Наибольшее значение $X=09$ в изотермических условиях было получено при $\tau=0{,}87$ *мин*, чему соответствует $v_0=0{,}186$ *л/мин*.

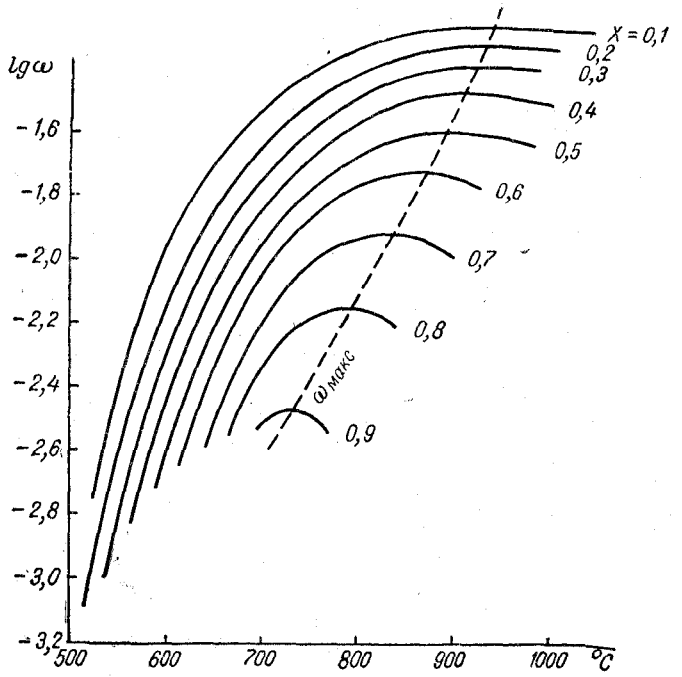


Рис. 3. Зависимость скорости окисления хлорного железа кислородом от степени превращения и температуры. Штриховая — кривая максимальных скоростей

Чтобы выяснить эффект осуществления процесса окисления хлорного железа в режиме максимальных скоростей в каждом поперечном сечении реактора по сравнению с этим процессом в изотермических условиях применялся графический анализ. Интегрирование уравнения (3) дает выражение для расчета объема реактора от входа до сечения, где степень превращения достигла значения X:

$$V = C_0 \cdot v_0 \int_0^X \frac{dX}{\omega}. \qquad (5)$$

Определяя графическим интегрированием площадь под кривой, которая соответствует подынтегральному выражению в формуле (5), и подставляя значения $C_0 = 0{,}87 \times 10^{-2}$ *моль/л*, $v_0 = 0{,}186$ *л/мин* для 940°С, находим $V = 0{,}086$ *л*, что составляет лишь 55% от объема реактора при процессе в изотермических условиях.

Как видно из рис. 4, процесс окисления хлорного железа наиболее интенсивен в начале реактора. Снижение температуры с 940 до 820°С в первой половине объема реактора сопровождается превращением примерно 75% хлорного железа в его окись.

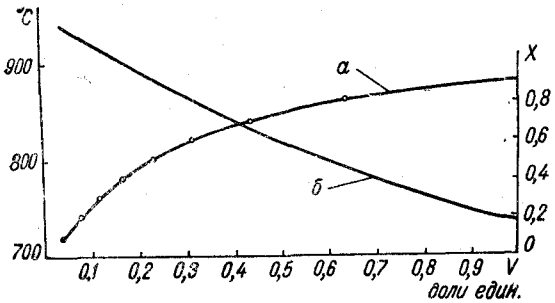


Рис. 4. Зависимость степени превращения a от относительного объема реактора ($V=1$ при $X=0{,}9$) при оптимальной температурной последовательности $б$

Выводы

1. Взаимодействие окислов никеля, меди и кобальта с парами хлорного железа протекает энергично в начальной стадии процесса. Затем процесс сильно тормозится продуктами реакции: окисью железа и, по-видимому, магнетитом или ферритом цветного металла. Повышение температуры с 700 до 900°С не меняет характера процесса, но степень хлорирования возрастает.

2. В процессах хлорирования и хлоридовозгонки обожженных полиметаллических материалов парами хлорного железа существенно хлорируются только соединения меди, а степень хлорирования никеля (очевидно, и кобальта) незначительна.

3. Для окисления хлорного железа кислородом при оптимальных температурных условиях необходимый объем реактора составляет 55% от объема реактора, работающего в изотермическом режиме.

4. Окисление хлорного железа наиболее интенсивно протекает в начале реактора. Объем реактора, где в окись железа может быть переведено около 75% хлорида железа, составляет лишь половину общего объема реактора, необходимого для окисления 90% хлорного железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабенко А. Р., Леонтьев Г. И. Хлорирующий обжиг пиритных огарков в кипящем слое. Бюлл. «Цветная металлургия», 1961, № 17.

2. Бабенко А. Р., Буров Г. Д., Слюнков В. К. Полупромышленные испытания хлорирующего обжига медистых пиритных огарков в кипящем слое. Бюлл. «Цветная металлургия», 1964, № 1.

3. Моторная Г. А., Гнатыщенко Г. И., Беньяш Е. Я. Низкотемпературный хлорирующий обжиг кобальтсодержащих пиритных огарков. Сб. тр. ВНИИцветмета. Усть-Каменогорск, 1967, вып. 10.

4. Денисов С. И. Изучение физико-химических условий раздельного хлорирования никеля, кобальта, железа. Автореф. канд. дисс., ЛГИ, 1960.

5. Орлов А. К., Пискунов И. Н. О закономерностях процесса хлоридовозгонки кобальта из огарков пиритных концентратов. Зап. ЛГИ, 1963, т. XLII, вып. 3.

6. Орлов А. К. Влияние газовой среды на некоторые закономерности хлоридовозгонки. Зап. ЛГИ, 1966, т. XLVI, вып. 3.

7. Смирнов Ю. М., Орлов А. К. О кинетике хлорирования закиси никеля газообразным хлором. В сб.: «Новые исследования в химии, металлургии, обогащении». Изд. ЛГИ, 1971, вып. 2.

8. Смирнов Ю. М., Орлов А. К. О роли хлорного железа в процессах хлоридовозгонки. В сб.: «Новые исследования в химии, металлургии, обогащении». Изд. ЛГИ, 1969, вып. 1.

9. Гуров А. Н., Орлов А. К. Изучение кинетики взаимодействия хлорного железа с кислородом. В сб.: «Новые исследования в химии, металлургии, обогащении». Изд. ЛГИ, 1971, вып. 3.

10. Денбиг К. Г. Теория химических реакторов. Наука, 1968.

11. Гуров А. Н., Орлов А. К., Пискунов И. Н. Изучение равновесия реакции взаимодействия окиси железа с хлором. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1971, № 6.

12. Левешпиль О. Инженерное оформление химических процессов. Химия, 1969.

13. Galmiche P. Ann. Chim, 1948, № 3 (21).