Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛОВ И ГИДРООКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

А. Т. Привольнев

Методы фазового химического анализа руд железа разработаны недостаточно. Особенно мало исследованы способы раздельного определения окислов, гидроокислов и силикатов железа. При их изучении можно применить обработку пробы газообразным хлористым водородом. В отличие от хлора, распространенного и достаточно изученного хлорирующего агента [1—4, 6], хлористый водород не является окислителем и не изменяет валентности железа исходных соединений при переводе их в хлориды.

Гидроокислы железа при нагревании подвергаются дегидратации, и взаимодействие как окислов, так и гидроокислов с хлористым водородом при температурах выше 280—300° С в конечном счете протекает по реакциям

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightleftarrows 2FeCl_3 + 3H_2O;$$

$$FeO + 2HCl \rightleftarrows FeCl_2 + H_2O;$$

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightleftarrows 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O.$$

Результаты расчета значений термодинамического потенциала ΔZ (рис. 1) указывают на возможность самопроизвольного течения этих реакций для Fe_2O_3 и Fe_3O_4 при температурах ниже 400—500° К, а для FeO — ниже 1200° К. В условиях непрерывной подачи хлористого водорода и отвода продуктов реакции достигается постоянное смещение равновесия вправо,

что обеспечивает полноту перевода окислов в хлориды при низких и высоких температурах, когда осуществление реакции необходимо во избежание кинетических ограничений.

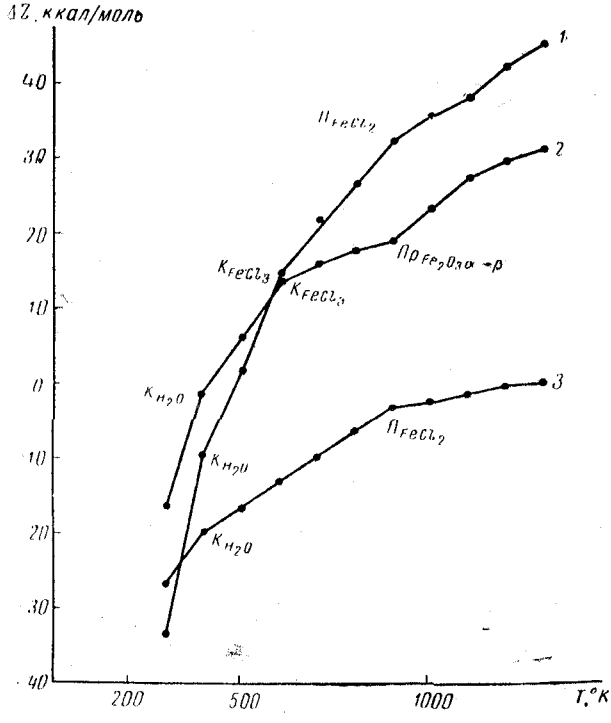


Рис. 1. Термодинамический потенциал взаимодействия окислов железа с хлористым водородом:

1 — $Fe_3O_4+8HCl \leftrightarrows 2FeCl_3+4H_2O$; *2* — $Fe_2O_3+6HCl \rightleftarrows 2FeCl_3+3H_2O$;
3 — $FeO+2HCl \rightleftarrows FeCl_2+H_2O$.

$К_{H_2O}$, $К_{FeCl_3}$ — точки кипения H_2O и $FeCl_3$;
$П_{FeCl_2}$ — точки плавления $FeCl_2$;
$Пр\,Fe_2O_3\alpha\rightarrow\beta$ — точки превращения αFe_2O_3 в βFe_2O_3.

Кинетика взаимодействия окислов и гидроокислов железа с газообразным хлористым водородом при различных температурах изучалась на искусственно приготовленных и природных окислах и гидроокислах железа. Искусственные минералы синтезировали мокрым (осаждением из водных растворов) или сухим высокотемпературным путем (сплавлением или спеканием, иногда с одновременным химическим взаимодействием).

Синтетические гидроокислы железа приготовляли осаждением из сильно разбавленных солянокислых растворов при pH=6,7 с медленным выпариванием и добавлением новых порций раствора для улучшения условий кристаллизации [7]. Согласно химическому и термовесовому анализам, состав полученной гидроокиси железа примерно отвечал $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Закись железа приготовляли осторожным окислением порошка железа в эвакуированных кварцевых ампулах при 1200—1300° С. Во избежание диссоциации продукта реакции на Fe и Fe_3O_4 при охлаждении его закаливали, получая соединение $Fe_{0,95}O$—$Fe_{0,96}O$, очень близкое чистому вюститу.

Состав природных образцов минералов устанавливали по химическому и термовесовому анализам.

В опытах хлорирования газообразный хлористый водород после тщательной очистки и обезвоживания подавался в кварцевую трубку, реакционное пространство которой нагревалось в автоматически регулируемой трубчатой электропечи. Навеску образца весом 0,5—1,0 *г*, узко классифицированную по крупности (—0,100+0,060 *мм*), помещали тонким слоем в лодочку, одна из торцевых стенок которой представляла собой чехол регистрирующей термопары. Это позволяло измерять температуру в самой зоне реакции. Достаточная длина кварцевой трубки обеспечивала поддержание температуры газового потока на выходе не выше 60°. Возогнавшийся хлорид железа ($t_{кип}$=319° С) осаждался на стенках трубки, откуда после опыта вымывался водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Хлорид двухвалентного железа ($t_{кип}$=1026° С) оставался в лодочке, откуда также вымывался водой. Растворы, содержащие $FeCl_3$ и $FeCl_2$, анализировали объемным методом (комплексометрическое титрование с трилоном Б). Непрореагировавшие окислы из лодочки высушивали и взвешивали.

Получены следующие результаты извлечения окислов и гидроокислов железа при взаимодействии с газообразным хлористым водородом, %:

	Искусственный Fe_2O_3					Искусственный $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$		Природный $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$*	
t, мин.	10	20	30	40	60	10	40	10	40
300 °С	17,5	—	45	57	76	15	55	16	58
350 °С	21	35	—	64	90	21	66	20	65
400 °С	26,5	37,5	—	73	98,5	75	72	25	75
500 °С	50	66,5	—	95	—	51	96,5	52	96

Природный $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$* Искусственный вюстит

t, мин	10	20	40	60		10	30	40	60
400°С	25	42	74	98		18	52	66	94

Искусственный Fe_3O_4

t, мин	10	30	40	60
300°С	17	45	58	81
400°С	22	55	70	98
500°С	34	—	88	99

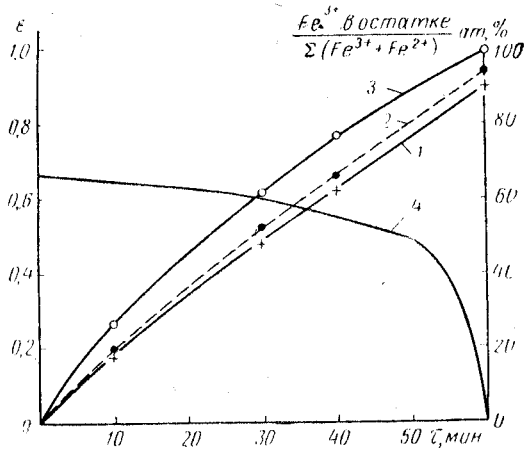


Рис. 2. Кинетика взаимодействия магнетита и вюстита с хлористым водородом при 400° С:
1 – Fe^{2+} – магнетита; *2* – Fe^{2+} – вюстита; *3* – Fe^{3+} – магнетита; *4* – $Fe^{3+}/Fe_{общ}$ в остатке, ат. %

Опыты показали, что поведение при хлорировании синтетических и природных минералов вполне идентично. Заметной разницы в поведении окислов и гидроокислов железа не наблюдается, что обусловлено процессами дегидратации, которые завершаются при 280—300° С. При более высоких температурах остаются только окислы железа. Закись железа (вюстит) хлорируется медленнее окиси (гематита). При хлорировании магнетита заключенное в нем двухвалентное железо также реагирует заметно медленнее трехвалентного (рис. 2).

* Из разных месторождений.

Математическая обработка полученных результатов показала, что при 300° С течение суммарного процесса отвечает закономерностям реакций первого порядка, при 350° С — близко к первому, а при более высоких температурах порядок реакций дробный ($1<n<2$). При постоянной скорости поступления в зону реакции избыточного количества реагирующего газа и непрерывного отвода продуктов реакции скорость реакции изменяется только в зависимости от величины поверхности контакта твердое — газ, т. е.

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = KS, \qquad (1)$$

где ε — степень разложения твердого вещества; S — величина поверхности твердого в момент времени τ, $м^2$; K — условная константа скорости реакции, $мин^{-1}\ м^{-2}$.

Скорость реакции $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$ определяется графическим дифференцированием экспериментальной кривой $\varepsilon = f(\tau)$. Для установления значения константы K определяли удельную поверхность $S_{уд}$ остатков после хлорирования окиси железа в течение различных промежутков времени газохроматографическим методом низкотемпературной сорбции благородных газов [5] с использованием аргона в качестве адсорбата в токе газа-носителя гелия. Полученные величины пересчитывали на общую величину поверхности по известной степени хлорирования в момент τ и вычисляли величины K.

Гидроокислы железа как синтезированные искусственно осаждением из растворов, так и природные, по условиям генезиса, должны обладать очень развитой поверхностью с большим числом опор и микротрещин. Такой же должна быть и поверхность окиси железа, полученной прокаливанием гидроокиси. Интересно оценить соотношение величины поверхности, измеренной фактически и рассчитанной по внешней геометрической конфигурации минеральных зерен, по измеренным под микроскопом размерам и формам. Последняя величина для исходного материала опыта определялась ранее применявшимся методом для оценки удельной поверхности непористых веществ, т. е. без учета микротрещин и пор [6]. Для непрореагировавшей за промежуточное время τ окиси железа величина удельной поверхности вычислялась в предположении сохранения изометричности монодисперсного материала

$$S = S_0(1-\varepsilon)^{2/3} = Q_0 m_0 (1-\varepsilon)^{2/3}, \qquad (2)$$

$$Q = Q_0(1-\varepsilon)^{-1/3}, \qquad (3)$$

Кинетика взаимодействия газообразного хлористого водорода с синтетической окисью железа крупностью +60 —100 μ при 400° С. Навеска 0,5 *г*

τ, *мин*	ε	$\frac{d\varepsilon}{d\tau}$, $мин^{-1}$	Сорбционный метод			Микроскопический расчетный метод			$\frac{S_{общ}}{S_{вн}} = \frac{Q_{общ}}{Q_{вн}}$
			$S_{общ}$, $м^2/г$	$S_{общ}$, $м^2$	K', $мин^{-1}м^{-2}$	$Q_{вн}$, $м^2/г$	$S_{вн}$, $м^2$	K'', $мин^{-1}м^{-2}$	
0	0	0,034	92	46	0,000740	8,000	4,00	0,00850	11,5
10	0,265	0,019	56	21	0,000905	8,8865	3,26	0,00580	6,3
20	0,375	0,0165	38	12	0,001375	9,365	2,93	0,00546	4,1
40	0,730	0,013	12	1,62	0,008025	12,378	1,67	0,00778	1

где m_0 — исходная навеска окиси железа, $г$; ε — доля прореагировавшей окиси железа к моменту τ; Q_0 и Q — удельная поверхность, соответственно, исходной и остаточной окиси железа, $м^2/г$; S_0 и S — величина внешней поверхности, соответственно, исходной навески и оставшейся окиси железа, $м^2$.

Как видно из таблицы, отношение между суммарной поверхностью твердой фазы $S_{общ}$ (измеренной методом низкотемпературной сорбции) и внешней геометрической поверхностью $S_{вн}$ (по микроскопическим измерениям) с течением времени непрерывно падает от 11,5 до ~1. Это обусловлено уменьшением относительного количества поверхностных микротрещин и пор в результате постепенного сглаживания неправильностей строения поверхности по мере удаления хлорируемых поверхностных слоев вещества.

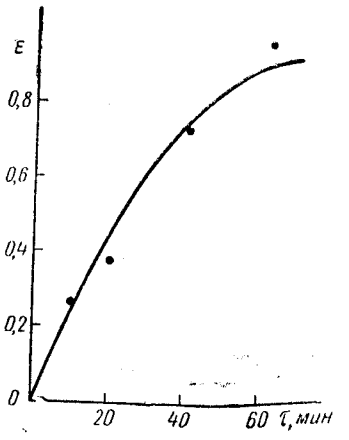


Рис. 3. Расчетная кривая кинетики взаимодействия Fe_2O_3 с хлористым водородом при 400° С. Точками отмечены экспериментальные данные

Константа K', соответствующая величине общей поверхности реагирующего вещества, непрерывно возрастает по мере течения реакции, увеличиваясь более чем на один порядок за 40 *мин*. Наоборот, постоянство константы K'', рассчитанной с учетом лишь внешней геометрической поверхности зерен, вполне удовлетворяет приближенный расчет. Следовательно, скорость реакции определяется не общей, а лишь внешней поверхностью окиси железа, что очевидно связано с диффузионным торможением газообразных реагирующих веществ внутри микропор и микротрещин поверхности.

На рис. 3 показана интегральная кривая кинетики рассматриваемой реакции, построенная по уравнению

$$\varepsilon = 1 - \left(1 \frac{\overline{K''} S_0}{3} \tau\right)^3, \qquad (4)$$

полученному интегрированием уравнения (2) после подстановки в него значения S из реакции. В нашем случае $S_0 = 4{,}0$ $м^2$

и $K''=0{,}006885$. Тогда

$$\varepsilon = 1-(1-0{,}00918\,\tau)^3.$$

Как показывает кривая рисунка, это уравнение удовлетворительно описывает кинетику процесса.

Выводы

1. Хлорирование окислов железа различной валентности в непрерывном токе газообразного хлористого водорода протекает без окисления. В продуктах реакции сохраняется валентность железа окислов, что дает удобный путь их раздельного определения.

2. Взаимодействие газообразного хлористого водорода с окислами и гидроокислами железа протекает при 300° С по закономерностям реакций первого порядка, при более высоких температурах — дробного, между первым и вторым.

3. В процессе взаимодействия окиси железа с газообразным хлористым водородом отношение величин общей поверхности минеральных зерен твердой фазы (определенной методом низкотемпературной сорбции аргона) и внешней геометрической поверхности (установленной микроскопическими измерениями размеров и формы зерен) непрерывно падает от 11,5 до 1. Это обусловлено уменьшением относительного числа поверхностных микротрещин и пор при последовательном удалении поверхностных слоев вещества в результате образования и возгонки хлорида железа.

4. В условиях постоянства скорости поступления в зону реакции хлористого водорода и непрерывного отвода продуктов реакции скорость хлорирования окиси железа определяется изменяющейся величиной лишь внешней, а не общей поверхности твердой фазы, что объясняется диффузионным торможением реагирующих веществ при транспорте их внутрь микропор и микротрещин. Вычисленные на этой основе константы скорости реакции сохраняют величину одного порядка, и соответствующие уравнения кинетики удовлетворительно согласуются с результатами экспериментальных определений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доливо-Добровольский В. В., Брегман К. Я. Опыты по хлорированию Керченской железной руды. Сб. «Проблемы обогащения железных руд Керченского полуострова». Вып. I. Госгориздат, 1932.

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

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

4. Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. Изд-во Наука, 1966.

5. Буянова И. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Изд. СО АН СССР, 1965.

6. Доливо-Добровольский В. В. Автореферат докт. диссерт. Теоретические основы и закономерности процесса растворения дисперсного твердого вещества. ЛГИ, 1949.

7. Kangro W., Flügge R. Z. Electrochem. .B. 35, № 4, 1929.

8. Лесохин И. Г. О массопередаче при горении сульфидов железа péral. et cristallogr., v. LXXVIII, № 4—6, 1955.

9. Brunnauer S., Emmt P. H., Teller H. E. J. Amer. Soc. Chem., № 60, 1938.