Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 669. 2/. 8

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХЛОРИДОВОЗГОНКИ

А. К. Орлов

Для более детального исследования процесса переработки огарков пиритных концентратов методом хлоридовозгонки изучены кинетика перехода в газовую фазу кобальта и железа и влияние на возгонку металлов состава газовой среды. Опыты проводились на огарке крупностью —0,25 +0,16 *мм*, содержащем 0,5% серы.

Рентгеноструктурный анализ показал, что практически все железо в огарке представлено окисью.

Установка для опытов хлорирования, детально описанная А. К. Орловым и И. Н. Пискуновым [1963 *а*, *б*], дополнена лишь печью для очистки азота от кислорода с помощью гопкалитовой смеси и загрузочным устройством, позволяющим вводить пробу огарка в реакционное пространство по достижении рабочей температуры и заданного состава газовой смеси (10—12 *мин* для вытеснения из системы воздуха после разогрева реактора).

Методика исследований состояла в следующем. По установлении заданных условий опыта в реактор вводили пробу огарка весом 5 *г*. Время начала опыта отсчитывали с момента достижения в реакторе установленной температуры (спустя 25—30 *сек* после загрузки). По истечении определенного промежутка времени остаток после хлорирования выгружали из реактора, взвешивали и анализировали на кобальт и железо. Степень перехода металлов в газовую фазу рассчитывалась по этим данным.

Для установления режима дутья, обеспечивающего течение процесса хлоридовозгонки металлов из огарка в кинетической области, предварительно изучили влияние скорости газового потока (при 750° С и концентрации хлора в газовой смеси 2%) на степень отгонки кобальта. Как показали опыты, изменение дутья от 1 до 2 *л/мин* оказывает небольшое влияние на степень хлоридовозгонки кобальта, свидетельствуя тем самым о течении процесса в кинетической внешней области. Все дальнейшие исследования проводили поэтому при расходе газовой смеси 2 *л/мин*.

Результаты хлоридовозгонки огарка при концентрации хлора в дутье 2% и 750—900° С (рис. 1) свидетельствуют о том, что процесс перехода кобальта в газовую фазу протекает очень интенсивно в течение первых 10—25 *мин* (степень хлоридовозгонки кобальта достигает в этот период 76—88%). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 60 *мин* сопровождается постепенным повышением извлечения кобальта в возгоны еще на 6—7%.

Интенсивный переход кобальта в газовую фазу в начальный период обусловлен преимущественным взаимодействием с хлором легко хлорируемых соединений кобальта (сульфиды, свободные окислы, сульфаты) и в некоторой степени ферритов кобальта. По мере удаления легкохлорируемых соединений кобальта и ферритов кобальта, находящихся у поверхности зерен огарка, доступ хлора к оставшейся части соединений, расположенных внутри зерен, затрудняется, что сопровождается уменьшением скорости хлорирования и возгонки кобальта.

Повышение температуры увеличивает скорость и степень разрушения ферритов кобальта. Это приводит к возрастанию извлечения кобальта в газовую фазу, достигающего за 60 *мин* при 750 и 900° С соответственно 83 и 95%.

Для железа хлоридовозгонка в первые 10—20 *мин* также протекает интенсивнее, чем в последующие промежутки времени. Это, вероятно, опять-таки обусловлено взаимодействием с хлором легко хлорируемых соединений железа (сульфиды, сульфаты) и активирующим действием соединений серы с хлором. По истечении этого периода степень перехода железа в газовую фазу возрастает пропорционально увеличению продолжительности процесса. Скорость хлорирования в этом периоде особенно сильно увеличивается при температурах выше 800° С. Так, если при 800° С увеличение продолжительности пребывания огарка в реакторе с 20 до 60 *мин* сопровождается повышением извлечения железа в газовую фазу на 4,5%, то при 900° С — на 16%.

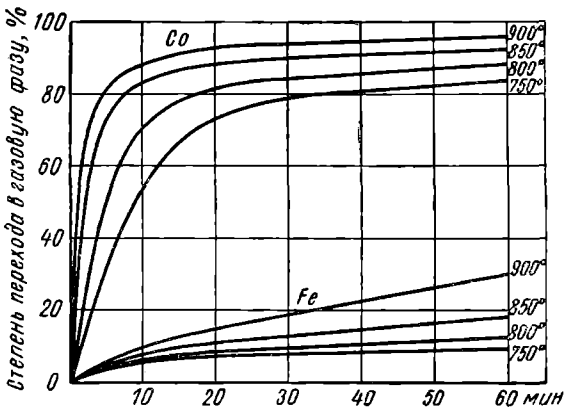


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки Co и Fe из огарка пиритного концентрата.

Для определения кажущейся энергии активации суммарного процесса хлоридовозгонки кобальта из огарка найдены скорости этого процесса в начальный период его развития методом построения касательных*. При этом были получены следующие результаты:

Температура, °С	750	800	850	900
Скорость хлоридовозгонки CO, %/*мин*	7	12	25	62

Полученная экспериментальная зависимость удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Значение кажущейся энергии активации суммарного процесса хлоридовозгонки кобальта из огарка 32 500 *кал/моль* (136 000 *дж/моль*) указывает на протекание этого процесса при данных температурах в кинетической области.

Сравнение этой величины с найденными величинами кажущейся энергии активации хлорирования газообразным хлором закись-окиси кобальта (22 600 *кал/моль*) и феррита кобальта (59 100 *кал/моль*) показывает, что кобальт, находящийся в огарке, хлорируется как в виде закись-окиси, так и в виде ферритов кобальта.

* Для получения более точных результатов начальные участки кривых строились в большем масштабе.

Сопоставляя результаты возгонки кобальта и железа из огарка при различных температурах и учитывая влияние температуры на скорость этих процессов, нетрудно заметить, что для процесса хлоридовозгонки кобальта из огарка наиболее благоприятна температура около 800° С. Продолжительность обработки огарка при этом должна быть не менее 30 *мин*.

Следующей серией опытов изучено влияние концентрации хлора в газовой смеси на процесс хлоридовозгонки кобальта и железа из огарка при 800° С. Установлено (рис. 2), что увеличение содержания хлора в дутье с 1 до 10% сопровождается большей скоростью перехода кобальта в газовую фазу лишь в первые 5—10 *мин*. При дальнейшем увеличении

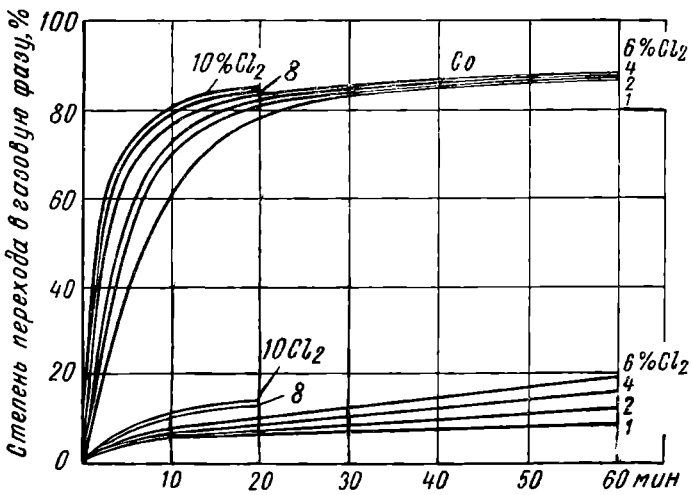


Рис. 2. Влияние концентрации хлора и продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки Co и Fe из огарка пиритного концентрата в хлоро-азотной среде.

продолжительности процесса разница в извлечении кобальта в возгоны при концентрации хлора в газовой смеси 1 и 6% составляет лишь около 3% (оставаясь такой же при увеличении продолжительности процесса до 60 *мин*), а при концентрации 2 и 6% — не более 1,5%.

Более существенное влияние увеличение концентрации хлора в газовой фазе оказывает на степень хлоридовозгонки железа. Так, если при 1 и 2% хлора в дутье степень хлорирования железа составляет за 60 *мин* соответственно около 11 и 13%, то при содержании хлора в смеси 6% она достигает 21%, т. е. увеличивается примерно в 1,9 и 1,6 раза.

Таким образом, хлоридовозгонку кобальта из огарков пиритных концентратов следует проводить при концентрации хлора в газовой фазе не выше 1—2% (кобальт в этих условиях уже при 800° С за 60 *мин* может быть отогнан на 87—88%).

Влияние состава газовой среды изучали на той же лабораторной установке, но с навесками огарка 20 *г* при расходе газовой смеси 0,7 *л/мин*. Для опытов был взят огарок пиритного концентрата крупностью $-0{,}4 + 0{,}16$ *мм*, содержащий 0,63% серы и окатанный с 5% бентонита. Степень отгонки кобальта, никеля и меди рассчитывали по их содержанию в остатках от хлоридовозгонки. О степени перехода железа в газовую фазу ориентировочно судили по изменению веса остатков от хлоридовозгонки.

Один из путей поддержания рабочей температуры в печи для хлоридовозгонки — подача в нее горячего огарка из печи окислительного обжига с одновременным подогревом дутья до необходимой температуры. Используя азот в качестве инертного разбавителя при работе с оборотом газа, довольно трудно поддерживать низкое содержание кислорода в газовой смеси (что позволяет работать при небольших концентрациях хлора в дутье), так как в отработанных газах содержание кислорода непрерывно увеличивается за счет хлорируемых окислов металлов и подсосов воздуха в газоотводящей системе. Это требует вывода определенной части кислорода из оборотных газов.

Возможность использования в качестве инертного разбавителя воздуха упрощает поддержание содержания кислорода в оборотных газах на необходимом уровне.

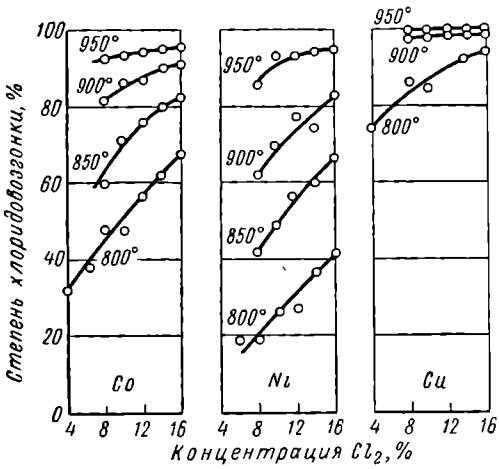


Рис. 3. Влияние концентрации хлора и температуры на степень хлоридовозгонки Co, Cu и Ni из огарка пиритного концентрата в хлоро-воздушной среде.

В следующей серии опытов изучено поведение кобальта, никеля и меди при хлоридовозгонке огарка хлоро-воздушной смесью, содержащей от 4 до 16% хлора в течение 60 *мин* (рис. 3).

Повышение температуры хлоридовозгонки с 800 до 950° С (при постоянном составе газовой фазы) сопровождается значительным повышением степени перехода в газовую фазу указанных металлов. При этом наиболее сильное влияние повышение температуры оказывает на увеличение степени хлоридовозгонки никеля, затем кобальта и наконец меди. По легкости хлорирования эти металлы располагаются в обратном порядке. Характер изменения веса остатков от хлоридовозгонки свидетельствует о том, что на степень перехода железа в газовую фазу оказывает влияние увеличение как температуры, так и концентрации хлора в газовом потоке. Одновременное повышение концентрации хлора в дутье и температуры приводит к более сильному влиянию каждого из этих факторов.

Результаты настоящих исследований подтверждают также ранее сделанный вывод [Орлов, Пискунов, 1963а, б] о том, что лучшая селективность может быть достигнута проведением хлоридовозгонки при более низких концентрациях хлора в газовой смеси, но более высоких температурах. Так, при 900° С и концентрации хлора в дутье 10% извлечение в газовую фазу кобальта и никеля составляет соответственно 85,5 и 70%, а при 850° С и содержании хлора в дутье 16% соответственно 82 и 66,5% при равном весе остатка от хлоридовозгонки.

В следующей серии опытов изучали влияние на результаты процесса присутствия в огарках различных количеств серы. Опыты проводили в хлоро-воздушной смеси, содержащей 10% хлора, при 850° С в течение 60 *мин*.

Как видно из табл. 1, увеличение содержания серы в огарках при хлорировании их хлоро-воздушной смесью, так же как и при использовании в качестве инертного разбавителя азота [Орлов, Пискунов, 1963], сопровождается снижением степени перехода в газовую фазу цветных металлов. Степень хлоридовозгонки железа при этом повышается.

Таблица 1

Поведение Co, Ni и Cu при возгонке хлоро-воздушной смесью огарков пиритного концентрата с различным содержанием S

Содержание в огарке, %		Извлечение в газовую фазу, %		
$S_{общ}$	S_{SO_4}	Co	Ni	Cu
0,63	Не опр.	71,4	49,3	83,5
2,39	1,11	56,5	37,8	77,0
4,03	1,67	49,1	45,0	72,4

По результатам предварительных опытов проведен балансовый опыт на полунепрерывной укрупненной лабораторной установке в фарфоровом реакторе диаметром 60 *мм*, при 900° С, концентрации хлора в дутье 10% (остальное воздух), расходе газовой смеси 10 *л/мин*, загрузке огарка 300 *г* и продолжительности хлоридовозгонки 90 *мин*. Расчетное извлечение в конденсат при этом составило (%): Co — 95,3, Cu — 98,2, Ni — 92,8, Fe — 2,59. Выход остатка после хлоридовозгонки около 93,5% от веса огарка.

Таким образом, отчетливо показана возможность использования хлоро-воздушной смеси для осуществления процесса селективной хлоридовозгонки цветных металлов из огарков пиритных концентратов.

Другим способом поддержания в печи рабочей температуры может быть подача в печь горячих топочных газов при введении необходимого процента хлора. Основными составляющими топочных газов при полном сжигании топлива с минимальным избытком воздуха будут азот, двуокись углерода и пары воды. При изучении влияния паров воды на ход процесса хлоридовозгонки пиритных огарков [Орлов, Пискунов, 1963а, б] было установлено, что лучшая селективность при высоком извлечении в газовую фазу кобальта может быть достигнута, когда отношение $[Cl_2]$ $[H_2O]$ в дутье не ниже 2 1 (при содержании в нем хлора 2%). Это отношение может быть уменьшено лишь при более высоких концентрациях хлора в газовой смеси.

Влияние двуокиси углерода на результаты хлоридовозгонки характеризуется опытами, в которых в газовой смеси, состоящей из азота и хлора, различные части азота заменяли равными количествами CO_2. Опыты проводили при 850° С в течение 60 *мин*. Расход газовой смеси 0,7 *л/мин*, содержание Cl_2 2%. Замена до 30% азота углекислым газом несколько повышает степень хлоридовозгонки кобальта (%).

CO_2	0	5	10	15	20	30
Извлечение Co в газовую фазу	61,8	69,1	70,4	70,3	76,6	76,6

Введение двуокиси углерода в дутье не оказывает значительного влияния и на степень перехода железа в газовую фазу.

В табл. 2 приведены результаты опытов хлоридовозгонки в газовой среде, содержащей 20% CO_2 и 2% Cl_2 в течение 60 *мин*, при различных расходе газовой смеси, температуре и загрузке огарка.

Уменьшение плотности слоя за счет увеличения расхода газовой смеси или уменьшения величины загрузки огарка приводит к повышению извлечения кобальта в газовую фазу. Повышение температуры при наличии углекислого газа в дутье увеличивает степень возгонки кобальта.

Наши исследования влияния CO_2 на ход процесса хлоридовозгонки согласуются с данными, полученными Исимицу Акитоси, Фуруи Такео, Сува Акира [1962]. Они показали, что при хлорировании окисленной

Таблица

Поведение Co при хлоридовозгонке огарка пиритного концентрата газовой смесью, состоящей из N_2 (в азоте около 2% O_2), Cl_2 и CO_2

Температура, °С	Расход газовой смеси, *л/мин*	Загрузка огарка, *г*	Извлечение Co в газовую фазу, %
850	0,7	20	76,6
850	1,0	20	82,8
850	1,5	20	89,1
850	0,7	10	88,5
900	0,7	20	86,5
900	0,7	10	93,4

никелевой руды газообразными смесями, содержащими O_2 и CO_2, с увеличением концентрации CO_2 в смеси от 0 до 50% (отношение $Cl_2 : O_2$ остается постоянным) максимальная степень возгонки никеля достигает во всех случаях 95%, но увеличивается продолжительность обжига.

Выводы

1. Процесс хлоридовозгонки кобальта из огарков пиритных концентратов протекает при 750—900° С в кинетической области. Кажущаяся энергия активации составляет 32 500 *кал/моль* (136 000 *дж/моль*).

2. Вновь подтверждена целесообразность осуществления процесса при температуре около 800° С и концентрации хлора в газовой смеси, не превышающей 2% (при низкой концентрации в дутье кислорода и паров воды). Продолжительность контакта огарка с газовой фазой в этих условиях должна быть не менее 30 *мин*.

3. Процесс хлоридовозгонки цветных металлов из огарков пиритных концентратов может быть осуществлен с высокими показателями в хлоровоздушной среде. При 900° С и концентрации хлора в дутье 10% в течение 90 *мин* в газовую фазу переходит 95% Co, 98% Cu и 92% Ni при выходе Fe в конденсат менее 3%.

4. Присутствие углекислого газа в дутье не сопровождается снижением степени хлоридовозгонки кобальта, что свидетельствует о реальной возможности обогрева печи для хлоридовозгонки горячими топочными газами. Необходимым условием при этом является минимальное содержание паров воды в газах, что может быть обеспечено использованием в качестве топлива воздушного или кислородного генераторного газа, полученного из топлива с небольшим содержанием летучих компонентов и влаги.

ЛИТЕРАТУРА

Исимицу Акитоси, Фуруи Такео, Сува Акира. Селективный хлорирующий обжиг железных руд, содержащих никель. Экспресс-информация, Цветная металлургия, № 34, 108, 1962.

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

Орлов А. К., Пискунов И. Н. О хлоридовозгонке металлов из огарков пиритных концентратов. Там же, 1963б.