Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

О ХЛОРИДОВОЗГОНКЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОГАРКОВ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. К. Орлов, И. Н. Пискунов

С целью усовершенствования процесса хлоридовозгонки огарков пиритных концентратов изучено поведение кобальта, меди, цинка и железа в этом процессе. Исследования проводились на укрупненной лабораторной установке [1] с необходимыми в процессе работы изменениями и добавлениями в схеме.

Исследовано влияние концентрации хлора в газовой смеси, температуры, продолжительности хлоридовозгонки, концентрации кислорода, паров воды и сернистого газа в газовой смеси, крупности и количества огарка, загружаемого в реактор, и содержания серы в огарке на степень возгонки металлов. Изучена также возможность добавки к огарку хлорного железа как дополнительного хлорирующего агента.

Так как использовавшийся в предыдущих исследованиях азот содержал около 2% кислорода, то с целью исключения влияния кислорода при изучении других факторов азот очищался в специальной печи при помощи гопкалитовой смеси. Отсутствие кислорода в азоте контролировалось периодическими замерами аппаратом Орса. Осушка азота проводилась путем пропускания его последовательно через склянки с серной кислотой и хлористым кальцием.

Изготовление реактора из химического фарфора, не разрушающегося при резких колебаниях температуры, позволило загружать холодный огарок в реактор, разогретый до температуры хлорирования.

Исследования проводились с двумя типами огарков (см. таблицу), различных по содержанию цветных металлов и почти одинаковых по содержанию железа и серы.

Ситовый анализ огарков пиритных концентратов

Материал	Содержание классов крупности (*мм*),		
	−0,16+0,10	−0,10+0,05	−0,05+0,0
Огарок 1	30,0	48,3	21,7
Огарок 2	23,8	44,0	32,2

Извлечение кобальта, меди и цинка в конденсат оценивалось по содержанию их в остатках от хлорирования, а извлечение железа

[1] См. А. К. Орлов, И. Н. Пискунов. «О закономерностях процесса хлоридовозгонки кобальта из огарков пиритных концентратов» в настоящем сборнике.

в конденсат — по количеству его в фильтратах от выщелачивания конденсата.

Опыты проводились с навесками огарка по 100 *г* при расходе газовой смеси 16 *л/мин*. Вследствие малой крупности огарка при хлорировании 10—20% его выносилось в конденсационную систему.

Влияние концентрации хлора в газовой смеси на степень извлечения кобальта, меди, цинка и железа в конденсат изучалось при температуре хлорирования $t=800°$ и продолжительности $\tau=40$ *мин*. Концентрация хлора изменялась от 0,1 до 2%. Результаты исследований (рис. 1) показывают, что хлоридовозгонка кобальта и цинка происхо-

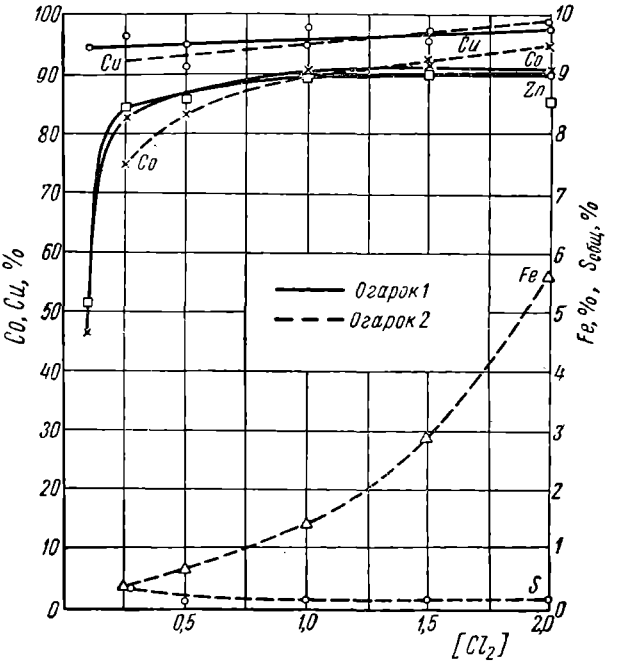


Рис. 1. Зависимость извлечения Co, Cu, Zn, Fe в конденсат и содержания $S_{общ}$ в остатке от хлорирования от концентрации Cl_2 в газовой смеси. $t=800°$, $\tau=40$ *мин*

дит в значительной степени уже при концентрации хлора в газовой смеси 0,1% (46,4 и 51% соответственно). Степень перехода их в газовую фазу значительно возрастает до 0,25—0,5%. Дальнейшее увеличение концентрации хлора до 2% сопровождается постепенным повышением извлечения этих металлов в конденсат до 90—91,6%. Степень хлоридовозгонки меди уже при концентрации хлора 0,1—0,25% превышает 90% и при дальнейшем увеличении концентрации хлора до 2% постепенно повышается до 96—98%. Переход железа в газовую фазу увеличивается с повышением концентрации хлора в среде, постепенно возрастая при более высоких концентрациях в газовой смеси. Содержание серы в остатке от хлорирования лишь при концентрации хлора 0,25% составляет 0,39% (содержание серы в исходном огарке около 0,9%), а при дальнейшем увеличении концентрации хлора оно составляет 0,12—0,18%, причем основное количество серы находится в сульфатной форме.

Таким образом, при отсутствии кислорода и паров воды в газовой смеси хлоридовозгонку огарков пиритных концентратов можно успешно осуществить при концентрации хлора в газовой смеси 0,5—1%.

Влияние температуры на степень хлорирования кобальта, цинка, и железа носит прямо пропорциональный характер (рис. 2, *а*). При 900° степень возгонки этих металлов достигает соответственно 90; 94,8 и 1,84%, а степень хлорирования меди уже при 750° составляет 93,5%, незначительно увеличиваясь при дальнейшем повышении температуры.

Сравнение результатов хлорирования огарков при разных температурах и концентрациях хлора в газовой смеси (рис. 1 и 2, *а*) показывает, что осуществление процесса при более низкой концентрации хлора, но более высокой температуре улучшает селективность хлорирования. Так, при $[Cl_2]=1\%$ и 800° извлечение кобальта, цинка и железа в конденсат составляет соответственно 90,6; 89,8 и 3,16%, а при $[Cl_2]=0{,}25\%$ и 900° оно будет 90; 94,8 и 1,81%.

Изучение влияния продолжительности процесса на степень хлорирования кобальта, цинка, меди и железа (рис. 2, *б*) показало, что переход кобальта и цинка в газовую фазу уже при $\tau=20$ *мин* достигает соответственно 58,2 и 65,6% и повышается при $\tau=80$ *мин* до 90—92% для каждого из металлов. Увеличение продолжительности хлорирования более 80 *мин* практически не изменяет достигнутой величины извлечения.

Степень хлорирования меди уже при τ- 20 *мин* достигает 95,1% и в дальнейшем остается без изменения. Степень хлорирования железа увеличивается прямо пропорционально продолжительности процесса. Таким образом, оптимальная продолжительность хлорирования (при данной концентрации хлора и температуре) составляет 60—80 *мин*.

Влияние кислорода в газовой смеси на степень хлорирования металлов изучалось при 800° и $\tau=40$ *мин*. На рис. 2, *в* показано поведение металлов при $[Cl_2]=0{,}5\%$ и изменении концентрации кислорода от 0 до 4%. Как следует из опытов, присутствие кислорода до 0,5% ($Cl_2:O_2=1$ 1) практически не влияет на степень хлорирования кобальта и цинка, но значительно снижает степень хлорирования железа. Увеличение содержания кислорода до 1% ($Cl_2:O_2=1:2$) приводит к небольшому снижению степени возгонки кобальта и цинка (на 2—3%), но значительно снижает степень хлорирования железа: при отсутствии кислорода она составляет 1,04%, а с 1% кислорода лишь 0,43%, т. е. снижается почти в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к снижению степени хлорирования кобальта и цинка. Степень же хлорирования железа уменьшается довольно мало На степень хлорирования меди присутствие кислорода в газовой смеси до 4% практически не оказывает влияния.

Зависимость извлечения металлов в конденсат от концентрации хлора в газовой смеси (в пределах 0,5—2%) при постоянном отношении в ней $Cl_2:O_2=1:4$ (рис. 2, *г*) показывает, что увеличение концентрации хлора в этом случае приводит к небольшому увеличению извлечения в конденсат кобальта, цинка и меди и несколько большему — железа. Лучшая селективность при хлорировании пиритного огарка обеспечивается в присутствии кислорода в газовой смеси. Наиболее благоприятные результаты получаются при отношении хлор : кислород от 1 : 1 до 1 : 2.

Влияние паров воды на хлорирование в пределах от 0 до 4% изучалось при концентрации хлора 1—8% (рис. 3, *а*). Вода вводилась бюреткой небольшими порциями (через определенные промежутки времени) в колбу, установленную над плиткой, куда подавалась и смесь азота с хлором. Регулированием высоты расположения колбы над плиткой достигалась требуемая скорость испарения воды.

Присутствие в газовой смеси 1% паров воды ($Cl_2:H_2O=2:1$) снижает степень хлорирования кобальта на 2—3%, а железа с 5,53 до 3,72%, т. е. примерно в 1,5 раза (рис. 3, *а*). Дальнейшее увеличение

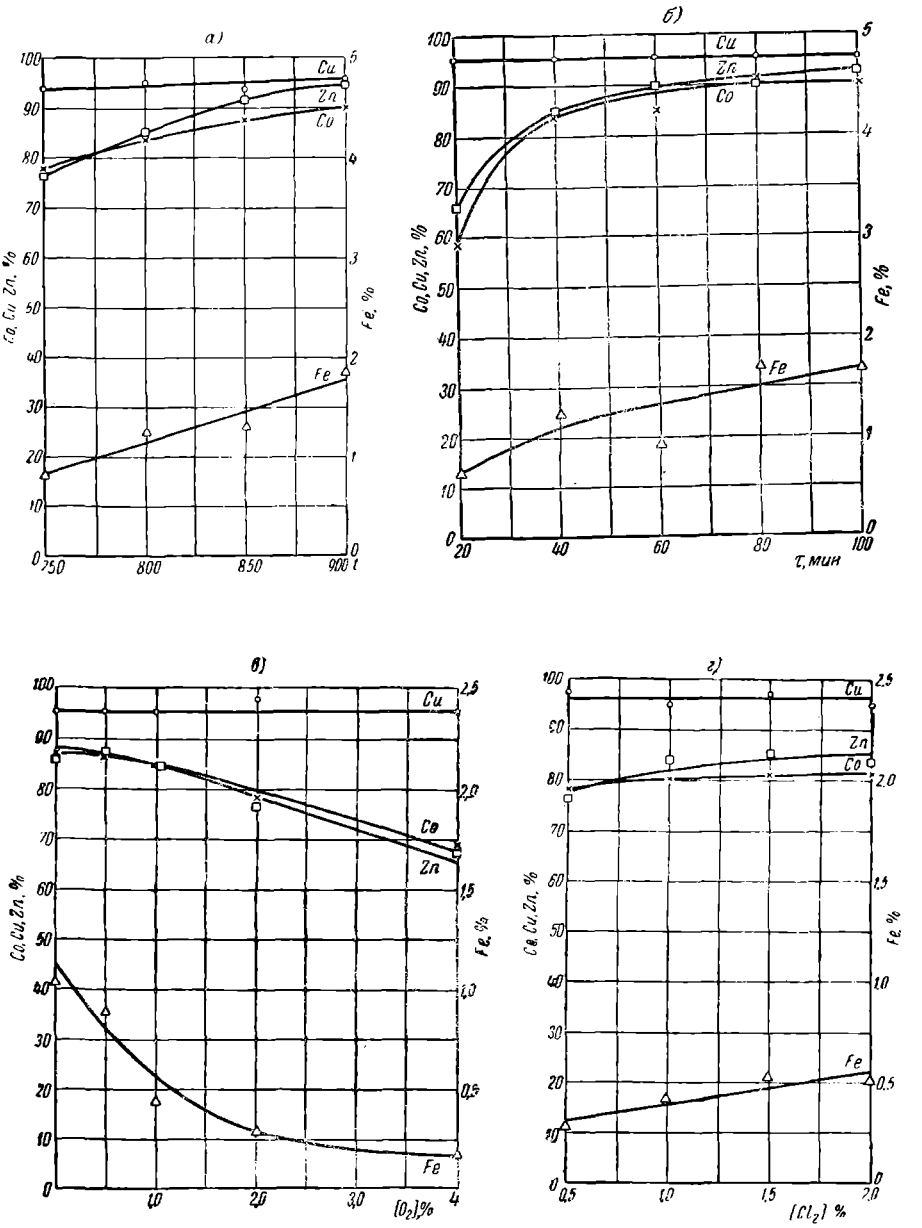
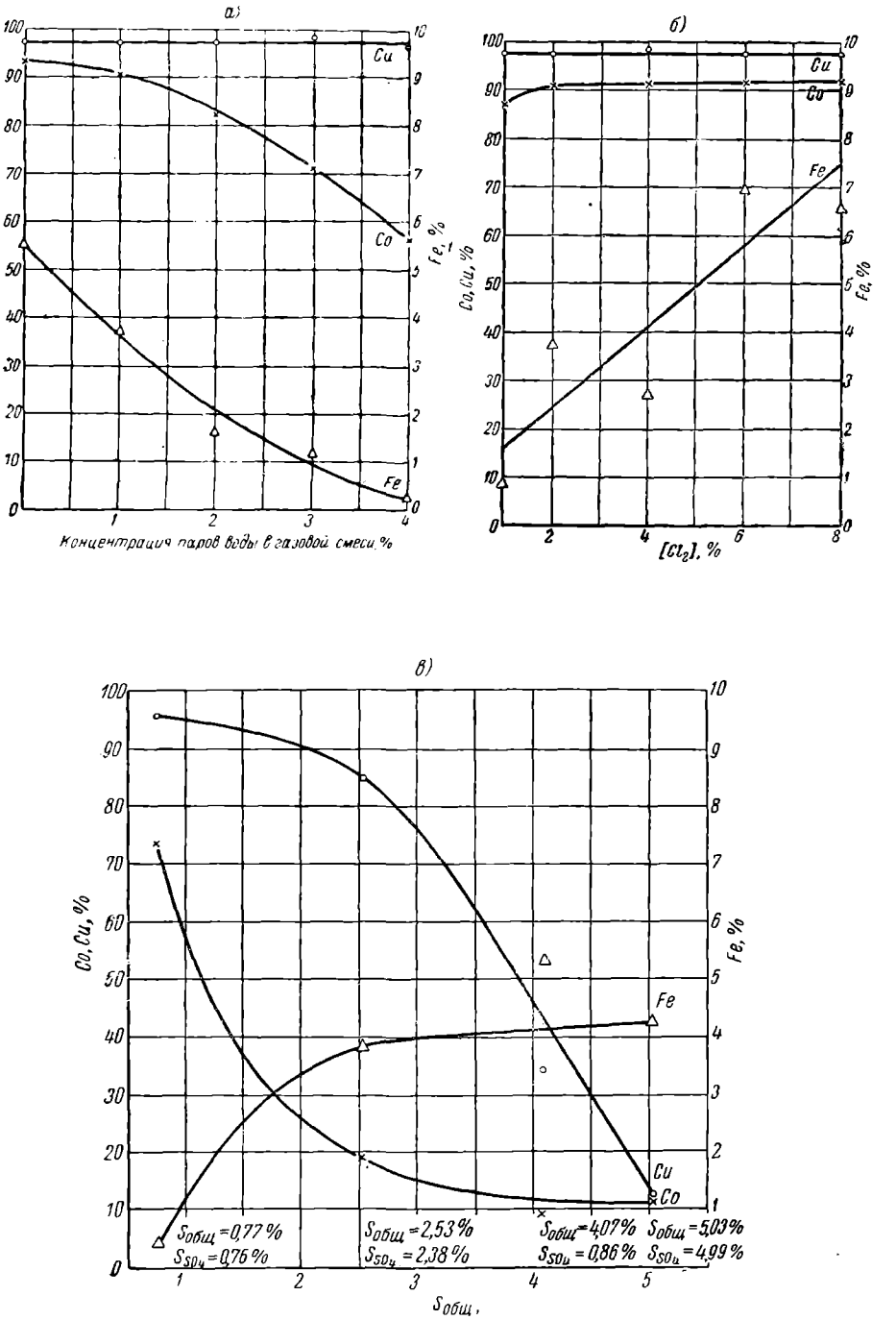


Рис. 2. Зависимость извлечения Co, Cu, Zn, Fe в конденсат

а — от температуры хлорирования, $[Cl_2]$ = 0,25%; *б* — от продолжительности, $[Cl_2]$ = = 0,25%; *в* — от концентрации кислорода в газовой смеси, $[Cl_2]$ = 0,5%; *г* — от концентрации Cl_2 в газовой смеси в присутствии кислорода, $[Cl_2]$ $[O_2]$ 1 4; *t* 800°; τ 40 *мин*


а)
Cu
Co
Fe
Co, Cu, %
Fe, %
Концентрация паров воды в газовой смеси, %
б)
Cu
Co
Fe
Co, Cu, %
Fe, %
[Cl2], %
в)
Co, Cu, %
Fe, %
Fe
Cu
Co
Sобщ = 0,77 %
SSO4 = 0,76 %
Sобщ = 2,53 %
SSO4 = 2,38 %
Sобщ = 4,07 %
SSO4 = 0,86 %
Sобщ = 5,03 %
SSO4 = 4,99 %
Sобщ,

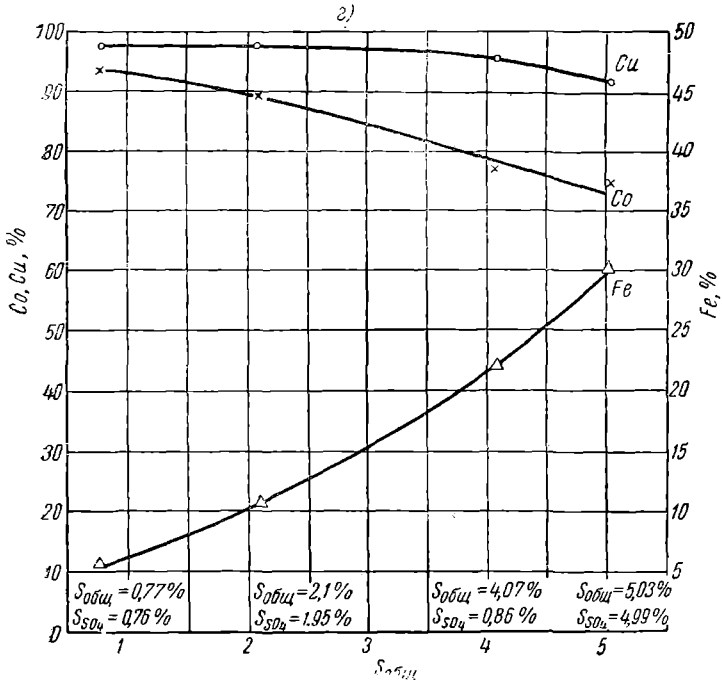


Рис. 3. Зависимость извлечения Co, Cu, Fe в концентрат:

а — от концентрации паров воды в газовой смеси, $[Cl_2]$ = 2%; *б* — от концентрации Cl_2 в газовой смеси в присутствии паров воды, $[Cl_2] : [H_2O]$ = 2 : 1; *в* — от содержания $S_{общ}$ в огарке, $[Cl_2]$ = 0,25%; *г* — от содержания $S_{общ}$ в огарке, $[Cl_2]$ = 2%; t = 800°; τ = 40 *мин*

концентрации паров воды приводит к более значительному падению степени хлорирования кобальта, которая при концентрации паров воды 4% (Cl_2 H_2O=1 2) снижается до 56,3%. Степень хлорирования железа в этих условиях составляет лишь 0,27%. Присутствие паров воды в указанных пределах не оказывает пассивирующего влияния на медь, степень хлорирования которой остается около 97,5%.

Хлорирование огарков при различных концентрациях хлора в газовой смеси и постоянном отношении в ней хлор : пары воды=2 : 1 (рис. 3, *б*) показывает, что повышение концентрации хлора в смеси с 1 до 2% сопровождается увеличением извлечения кобальта в конденсат с 86,9 до 91,3%. Количество кобальта, переходящего в газовую фазу, остается практически постоянным при дальнейшем увеличении содержания хлора в среде. Извлечение меди в конденсат не меняется (97,5%) при всех концентрациях хлора. Переход железа в газовую фазу увеличивается прямо пропорционально увеличению концентрации хлора.

Следовательно, в присутствии до 50% паров воды (от концентрации хлора) в газовой фазе достигается бо́льшая селективность при хлорировании. Лучшая селективность достигается при концентрациях хлора не выше 2%.

Влияние содержания серы в огарке на степень хлорирования металлов изучалось при концентрации хлора 0,25% (рис. 3, *в*) и 2% (рис. 3, *г*). Увеличение серы в огарке с 0,77 до 2,53% (рис. 3, *в*) приводит к резкому снижению степени извлечения кобальта в конденсат (с 73,9 до 19%), значительному снижению извлечения меди и резкому повы-

шению извлечения железа в конденсат (с 0,41 до 3,84%). Дальнейшее повышение содержания серы в огарке до 5,03% сопровождается более плавным снижением извлечения кобальта (до 12,5%) и более плавным дальнейшим повышением извлечения железа в конденсат. На степень хлорирования оказывает влияние и форма нахождения серы в огарке (сульфидная или сульфатная). Преобладание сульфидной формы уменьшает извлечение кобальта в конденсат и увеличивает извлечение в него железа.

Содержание серы в остатках от хлорирования увеличивается с увеличением содержания серы в огарке: так, при содержании серы в огарке 0,77% оно было 0,39%, при 4,07% повысилось до 0,58%, а при 5,03% — до 1,8%. Расчет, произведенный по количеству железа в фильтратах от выщелачивания конденсата, показывает, что на хлорирование железа уже при содержании серы в огарке 2,53% расходуется около 80% хлора, подаваемого в реактор, а при более высоких содержаниях серы в огарке — еще больше, т. е. основное количество хлора расходуется на хлорирование довольно хорошо хлорируемых сульфидов и сульфатов железа, и не хватает хлора для хлорирования соединений цветных металлов. Это вполне согласуется с термодинамическими данными хода процессов хлорирования различных сульфатов и сульфидов металлов и данными, имеющимися в литературе.

Хлорирование огарков с различным содержанием в них серы при $[Cl_2]=2\%$ (рис. 3, *г*) показывает, что с увеличением содержания серы в огарке плавно снижается степень хлорирования кобальта и меди и более резко повышается степень хлорирования железа, достигающая 30,2% при содержании серы в огарке 5,03%. Содержание серы в остатках от хлорирования не превышает 0,12% во всех случаях.

Влияние серы не ограничивается простым образованием с металлами в огарке легко хлорируемых сульфатов и сульфидов, а в процессе хлорирования происходит образование активных хлорагентов типа S_2Cl_2, SO_2Cl_2, которые хорошо хлорируют в данных условиях и высшие окислы железа [1].

Таким образом, для достижения хорошего извлечения цветных металлов в конденсат при меньшем извлечении в конденсат железа целесообразно подвергать переработке хлоридовозгонкой огарки, содержащие не более 1—1,5% серы.

Влияние содержания сернистого газа в газовой смеси (от 1 до 4%) изучалось при концентрации хлора от 0,25 до 2%. Как известно, сернистый газ, являясь восстановителем, может значительно активизировать процесс хлорирования. Так, Ф. Т. Киреенко показал, что лучшая селективность при обработке силикатной никелевой руды хлор-газом обеспечивается в присутствии сернистого газа [2].

Расход сернистого газа, подаваемого из баллона, контролировался реометром. Как видно из рис. 4, *а*, степень хлорирования кобальта и меди при $[Cl_2]=0{,}25\%$ составляет соответственно 50,2 и 81,6% и резко возрастает при увеличении концентрации хлора до 1%, достигая соответственно 90,1 и 95,7%, а при дальнейшем увеличении концентрации хлора увеличивается еще на 2—3%. Степень же хлорирования железа увеличивается прямо пропорционально увеличению концентрации хлора от 0,25 до 2%. Содержание серы в остатке после хлорирования несколько возрастает, составляя 0,46% при 0,25% хлора и 0,64% при 2% хлора. При этом практически вся сера находится в сульфатной форме.

Сравнение результатов хлорирования пиритного огарка при различных концентрациях хлора в газовой смеси в присутствии 2% сернистого газа (рис. 4, *а*) и без него (рис. 2, *а*) показывает, что при концентрациях хлора в смеси выше 0,7% присутствие SO_2 практически не при-

водит к изменению степени хлоридовозгонки металлов. Содержание серы в остатках от хлорирования, однако, при этом увеличивается в 3—5 раз.

При концентрации хлора 2% и сернистого газа от 0 до 4% степень хлорирования кобальта и меди остается постоянной (рис. 4, *б*), а железа несколько возрастает при увеличении концентрации сернистого газа до 2%. Содержание серы в остатках после хлорирования увеличивается с повышением концентрации сернистого газа в смеси и достигает примерно 0,6% при содержании сернистого газа в потоке 4%.

Итак, введение в газовую смесь сернистого газа в процессе хлорирования пиритного огарка не оказывает существенного влияния на степень извлечения цветных металлов в конденсат, но повышает степень

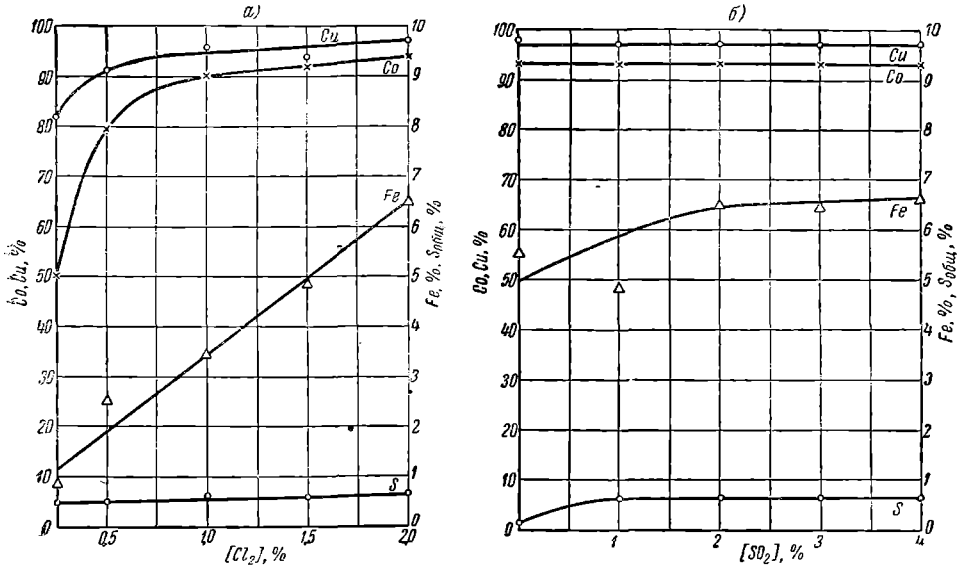


Рис. 4. Зависимость извлечения Co, Cu, Fe в конденсат и содержание $S_{общ}$ в остатке от хлорирования:

а — от концентрации Cl_2 в газовой смеси в присутствии SO_2, $[Cl_2] = 2\%$; *б* — от концентрации SO_2 в газовой смеси, $[Cl_2] = 2\%$
$t = 800°$; $\tau = 40$ *мин*

хлорирования железа и содержание серы в остатках от хлорирования.

Для изучения влияния крупности огарка на процесс хлоридовозгонки из обычного огарка были отсеяны классы: —0,25+0,16 *мм;* —0,16+0,10 *мм* и —0,10+0,05 *мм*. Результаты хлорирования огарков различной крупности при 800°, концентрации хлора 2% и продолжительности хлорирования 40 *мин* показывают, что с увеличением средней крупности огарка с 0,075 до 0,205 *мм* степень хлорирования кобальта и меди несколько уменьшается (не более 2% для каждого металла), а железа даже незначительно возрастает.

Таким образом, крупность огарка от 0,05 до 0,25 *мм* не оказывает существенного влияния на результаты хлоридовозгонки.

Влияние количества загружаемого огарка на процесс хлоридовозгонки исследовалось с навесками огарка 100, 200, 300 и 400 *г* при $[Cl_2] = 2\%$. Азот не очищался от кислорода (содержание кислорода в азоте до 2%) и не осушался. Как следует из опытов, с увеличением загрузки от 100 до 400 *г* извлечение в конденсат кобальта и меди постепенно снижается и при загрузке 400 *г* составляет соответственно 85,4 и 93%. Сте-

пень хлорирования железа при увеличении загрузки со 100 до 300 уменьшается с 4,58 до 1,24%, т. е. более чем в 3,5 раза, а при увеличении загрузки до 400 *г* — еще до 1,01%.

Следовательно, оптимальной загрузкой огарка следует считать 300 *г*. Она обеспечивает высокое извлечение кобальта (87,9%) и меди (93%) в конденсат при извлечении железа 1,24%.

Увеличение продолжительности хлорирования до 60—80 *мин* позволит повысить извлечение цветных металлов в конденсат. Достигнутая производительность печи при загрузке 300 *г* и продолжительности хлорирования 40 *мин* составляет 3,8 $т/м^2 \cdot сутки$, а при увеличении продолжительности хлорирования до 60 и 80 *мин* — соответственно 2,85 и 1,9 $т/м^2 \cdot сутки$.

Влияние добавки хлорного железа на степень возгона металлов изучалось при отсутствии хлора в газовой смеси и при $[Cl_2]=0{,}25\%$. При

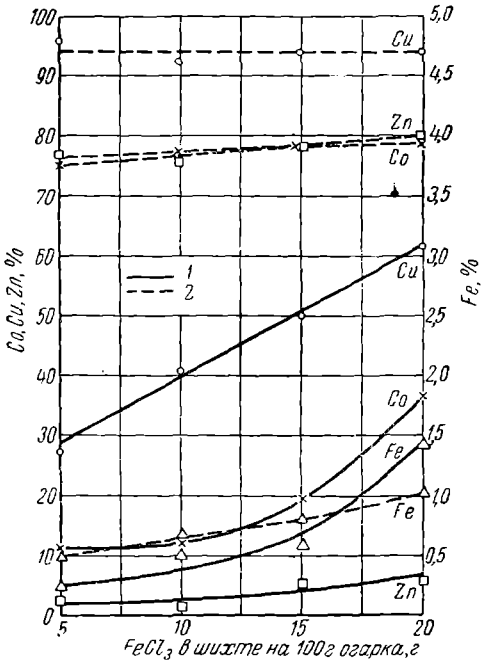


Рис. 5. Зависимость извлечения Co, Cu, Zn, Fe в конденсат от количества $FeCl_3$ в шихте:

1 — при отсутствии Cl_2 в газовой смеси; *2* — при наличии 0,25% Cl_2 в газовой смеси; t = 800°, τ = 40 *мин*

переработке получаемых хлоридных растворов с целью выделения цветных металлов образуется большое количество растворов хлорного железа, которое целесообразно использовать в качестве дополнительного хлорирующего агента. Количество добавляемого $FeCl_3$ изменялось в опытах от 5 до 20 *г* на 100 *г* огарка. Хлорное железо добавлялось к сухому огарку в виде раствора в требуемом количестве, затем шихта перемешивалась на чашевом грануляторе, просушивалась в сушильном шкафу при 100—120° и просеивалась через сито с отверстиями 0,25 *мм* после предварительного раздавливания комков.

Опыты проводились с навесками огарка по 100 *г* при 800° и продолжительности 40 *мин*. Установлено полное использование $FeCl_3$ в процессе, что подтверждается отсутствием железа в фильтрате, полученном после водного выщелачивания остатков от хлоридовозгонки.

При хлорировании в атмосфере азота (рис. 5) степень перехода меди в конденсат увеличивается прямо пропорционально количеству добавляемого $FeCl_3$ и при 20 *г* $FeCl_3$ достигает 61,6%. Степень хлорирования кобальта увеличивается с увеличением количества $FeCl_3$ особенно резко в интервале 10—20 *г*, и при добавке 20 *г* $FeCl_3$ составляет 36,6%. Почти не хлорируется при этом цинк, степень хлорирования которого даже при добавке 20 *г* $FeCl_3$ составляет 6%. Степень перехода железа в конденсат увеличивается с увеличением количества добавляемого в огарок $FeCl_3$: при добавке 20 *г* $FeCl_3$ в конденсате получается 1,46% от общего количества железа в шихте.

Таким образом, хлорное железо принципиально можно использовать в качестве хлорирующего агента для хлорирования материалов, содержащих медь и кобальт. Зависимость извлечения металлов в конденсат от количества $FeCl_3$ в шихте при наличии 0,25% хлора в газовой смеси показывает, что увеличение добавки $FeCl_3$ от 5 до 20 *г* не увеличивает степени перехода в конденсат меди, приводит к небольшому увеличению извлечения кобальта и цинка. Извлечение же железа в конденсат увеличивается прямо пропорционально количеству добавляемого хлорного железа; вместе с тем и в этом случае основная масса хлорного железа разлагается. Полученные результаты свидетельствуют о нецелесообразности добавки хлорного железа в шихту хлоридовозгонки при проведении процесса в атмосфере азота, содержащего хлор.

Исследование влияния различных факторов на процесс хлоридовозгонки послужило основанием для проведения балансовых опытов в оптимальных условиях: температура 800°, концентрация хлора в газовой смеси 2%, продолжительность 80 *мин*, расход газовой смеси 16 *л/мин* и загрузка огарка 300 *г*. В опытах использовался азот, содержащий до 2% кислорода. Средние результаты трех проведенных опытов следующие: извлечение в конденсат кобальта 88,2%, цинка — около 90%, меди 96% и железа 1,72%. Выход остатка от хлорирования — около 97% от заданного в процесс пиритного огарка.

ВЫВОДЫ

1. В процессе хлоридовозгонки металлов из пиритного огарка при концентрации хлора в газовой смеси 0,1—2% и отсутствии в ней кислорода при 800° и $\tau = 400$ *мин* кобальт, цинк и медь переходят в газовую фазу на 88—96% уже при $[Cl_2] = 1\%$. Степень же хлорирования железа в этих условиях составляет 1,5—3%.

2. При температуре хлорирования 750—900° и $[Cl_2] = 0{,}25\%$ степень хлорирования кобальта, цинка, меди и железа увеличивается прямо пропорционально повышению температуры.

3. Оптимальная продолжительность хлорирования огарков при 800° и $[Cl_2] = 0{,}25\%$ составляет 60—80 *мин*.

4. Для достижения лучшей селективности при хлорировании необходимо иметь в газовой смеси отношение хлор кислород от 1 1 до 1 2.

5. Присутствие паров воды в газовой смеси при отношении их к хлору не более 1 2 не снижает степени хлоридовозгонки цветных металлов, оказывая существенное влияние на снижение выхода в конденсат железа.

6. Лучшая селективность при хлорировании огарков достигается при содержании серы в огарке не выше 1—1,5%.

7. Добавка сернистого газа в газовую смесь, состоящую из азота и хлора, не приводит к заметному увеличению извлечения в конденсат цветных металлов, но сильно увеличивает степень хлорирования железа и содержание серы в остатках от хлорирования.

8. Крупность огарка от 0,05 до 0,25 *мм* не оказывает существенного влияния на результаты процесса хлоридовозгонки.

9. Повышение плотности слоя в печи за счет увеличения загрузки в печь огарка снижает извлечение железа в конденсат, не оказывая заметного влияния на отгонку цветных металлов.

10. В качестве хлорирующего агента для данного вида сырья можно использовать добавку хлорного железа, если в газовой смеси нет хлора.

11. В оптимальных условиях достигнуто извлечение в конденсат: 88,2% кобальта, около 90% цинка, 96% меди и лишь 1,72% железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черепнев А. А. Проблемы хлорирования в области редких рассеянны. элементов. Металлургиздат, 1940.

2. Киреенко Ф. Т., Красковский Г И., Горбовская М. Н. Изыскание способов гидрометаллургической переработки бедных никелевых силикатных руд. Тр. ин-та «Гипроникель», 1958, вып. 1.