

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.944.03+546.763

КИНЕТИКА СЕЛЕКТИВНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ХРОМОВЫХ
 РУД ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Я. Е. ВИЛЬНЯНСКИЙ и В. А. МАРТИРОСЯН

Уральский политехнический институт (Свердловск)

Поступило 31 V 1972

С целью решения ряда технологических вопросов изучена кинетика высокотемпературного хлорирования хромовых руд хлористым водородом. Выведены общие кинетические уравнения, описывающие кинетику хлорирования окислов железа и магния в хромовом концентрате.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 9.

Кинетика высокотемпературного селективного хлорирования хромовых руд хлористым водородом не изучена. Ее изучение представляет интерес для решения некоторых технологических вопросов.

Исследование кинетики процесса селективного хлорирования велось в горизонтальной трубчатой печи. В кварцевую трубку ($l=1200$ мм, $d=25$ мм), находящуюся в печи, помещалась кварцевая лодочка с навеской 2,5 г тонкоизмельченной хромовой руды ($-0,150$ мм) и восстановителя ($-0,150$ мм). В качестве восстановителя взят нефтекокс ($\sim 85\%$ С, $\sim 12\%$ летучих и $\sim 3\%$ золы) в количестве 120% от стехиометрически необходимого углерода для связывания окисей железа до дихлорида (1,995 г для 100 г руды). Использовался концентрат хромовых руд Севанского месторождения Арм. ССР состава (%): Cr_2O_3 51,29; FeO 1,56; Fe_2O_3 20,33; Al_2O_3 10,45; SiO_2 2,04; CaO 0,02; NiO 0,169; CoO 0,046 [1,2]. Газообразный хлористый водород получался действием серной кислоты на расплав эвтектической смеси KCl—NaCl, тщательно очищался и просушивался. Навеска нагревалась и охлаждалась в токе обескислороживаемого высушиваемого аргона.

Скорость потока хлористого водорода (0,025 л/мин) позволяла элиминировать влияние внешней диффузии хлористого водорода к твердым частицам руды. Опыты проводились при 1273, 1423, 1473°K и при содержании в дутье 100, 80 и 50% HCl.

Кинетические данные были обработаны по уравнению

$$V = KC_{HCl}^m, \quad (1)$$

где V — скорость хлорирования, $г-ат$ металла/мин², из единицы массы,
 K — коэффициент пропорциональности;
 m — порядок реакции по хлористому водороду.

Для расчета скоростей и пояснения некоторых закономерностей использовалось топокинетическое уравнение [3, 4]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (2)$$

и его дифференциальная форма

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = nK \frac{1}{\tau^n} [-\lg(1-\alpha)]^{\frac{n-1}{n}} (1-\alpha), \quad (3)$$

где α — степень хлорирования, %; τ — время от начала опыта, мин;
 K и n — постоянные.

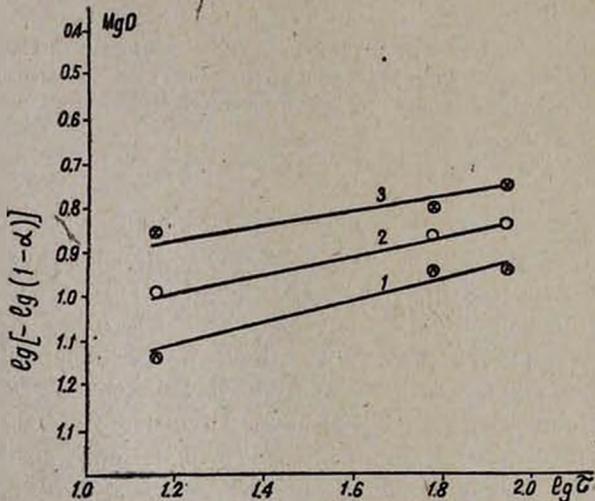


Рис. 1. Зависимость $\lg [-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ для окиси магния при хлорировании хромитового концентрата:
 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

Зависимость $\lg [-\lg(1-\alpha)] = n\tau + \lg(K \lg e)$ в координатах $\lg [-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ для окиси магния описывается прямыми (рис. 1), а для железа ломанными линиями (рис. 2), состоящими из двух ветвей. Это свидетельствует о том, что хлорирование окиси железа в хромовом концентрате протекает в две стадии. Согласно Саковичу [5], по величине показателя n и тангенсу угла наклона прямых можно приблизительно судить о режиме протекания процесса. В данном случае все ветви почти параллельны друг другу как для окиси железа, так и для окиси магния. Значения n приведены в табл. 1.

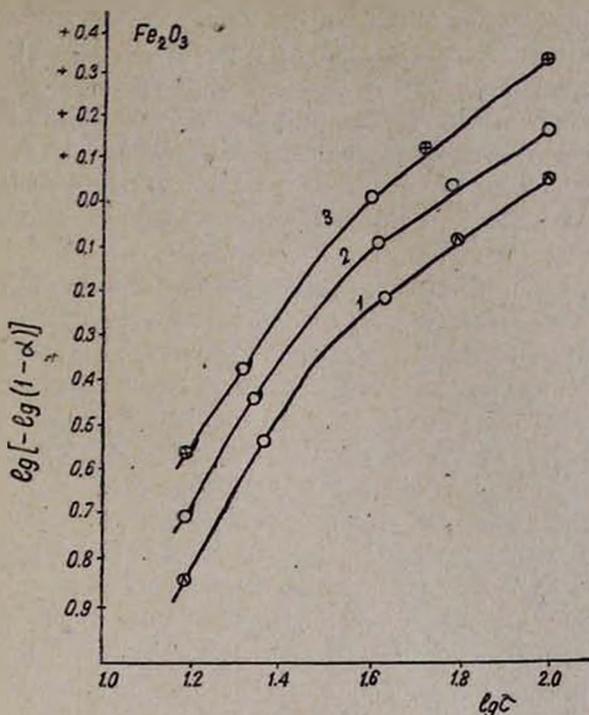


Рис. 2. Зависимость $\lg[-\lg(1-a)]$ от $\lg \tau$ для окиси железа при хлорировании хромитового концентрата: 1 — 1273; 2—1373; 3—1423°K.

Таблица 1

Значения n в зависимости от температуры для оксидов железа и магния при хлорировании хромитового концентрата

T°, K	Fe_2O_3		MgO
	n_1	n_2	n
1273	2,070	0,790	0,366
1373	2,040	0,780	0,360
1423	1,770	0,680	0,357

Для окиси железа значения n_1 для начальной стадии хлорирования (50—60% при 1423°, 35—45% при 1373° и 17—25% при 1273°K) больше единицы, а для конечной (n_2) и для хлорирования окиси магния (n) меньше единицы.

Можно полагать, что процесс хлорирования окиси железа в начальной стадии лежит в кинетической, а в конечной—в диффузионной области. Переход процесса из кинетической в диффузионную область, по всей вероятности, связан с восстановлением окиси железа в закись (перекри-

сталлизация шпинельной решетки и появление вюститной фазы), а также с заметным появлением жидких фаз (FeCl_2 , MgCl_2), что создает большое диффузионное сопротивление для проникновения хлористого водорода в глубину зерен, тем более, что в начальный момент вся окись железа быстро реагирует на поверхности, и дальнейший ход процесса зависит не только от кинетического характера реакции окиси железа с хлористым водородом, но и от диффузии в слой непрореагировавшей руды.

Судя по расчетам, процесс хлорирования окиси магния протекает в диффузионной области. Можно полагать, что с самого начала процесс, в основном, замедляется из-за диффузии хлористого водорода через пленку жидкого хлорида магния. Хлорирование окиси магния в хромовом концентрате происходит быстрее, чем в свободной окиси [6]. Вероятно, этому способствует увеличение реакционной способности свежееобразованной окиси магния из шпинельной решетки в виде твердого раствора FeO-MgO (или фазы MgO) при восстановлении хромшпинелидов углеродом. Но, как видно из литературных данных [7, 8], из хромитового концентрата не удается полностью извлечь окись магния, т. к. часть ее при восстановлении шпинелидов остается в виде алюмината и хромата магния (шпинельная фаза). По-видимому, этим и объясняется тот факт, что в хромитовом концентрате окислы хрома и алюминия [4] почти не хлорируются.

На основании уравнений (2) и (3) рассчитаны константы скоростей для процесса хлорирования окиси железа и магния хлористым водородом. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Зависимость константы скорости хлорирования (K_c)
для окислов железа и магния от температуры
при хлорировании хромитового концентрата
(г руды/г-ат⁻¹ · сек⁻¹)

T°, К	Ж е л е з о		Магний
	K_{c_1}	K_{c_2}	K_c
1273	0,01840	0,00443	0,00165
1373	0,03310	0,01010	0,00362
1423	0,04950	0,01210	0,00545

Как видно, в обоих случаях с повышением температуры скорость хлорирования окислов растет, что связано с увеличением давления насыщенных паров получающихся хлоридов.

Зависимость $\lg K_c$ от обратной температуры дает возможность рассчитать значения кажущейся энергии активации для реакции окислов железа и окиси магния с хлористым водородом. Для Fe_2O_3 получаем $E_1=101$, $E_2=67,2$, для MgO $E=118$ кдж/моль.

Значения кажущейся энергии активации для начальной стадии хлорирования окислов железа (K_c) подтверждают кинетический характер процесса, а для конечной стадии (K_{c_2}) оно немного превышает значение, принятое для диффузионного режима в связи с появлением пленки жидких хлоридов ($FeCl_2$ и $MgCl_2$). Эта пленка влияет на значения кажущейся энергии активации для окиси магния. Здесь значения кажущейся энергии активации также больше, чем следовало ожидать исходя из значения n .

Процесс хлорирования окислов железа и магния из хромитовых руд характеризуется следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{в общем виде} \quad K_c &= K_0 e^{-\frac{A}{RT}}; \\ \text{для } Fe_2O_3 \quad K_{c_1} &= 1,28 e^{-\frac{5280}{RT}}, \quad K_{c_2} = 1,89 e^{-\frac{3510}{RT}}, \\ \text{для } MgO \quad K_c &= 2,22 e^{-\frac{6228}{RT}}. \end{aligned}$$

Скорость хлорирования по мере протекания процесса непрерывно падает, что связано с уменьшением диффузионного сопротивления по ходу процесса, т. е. концентрация хлористого водорода в потоке во время опыта—величина постоянная. Изменение скорости процесса определяется только изменением величины K из уравнения (1), являющейся функцией реакционной поверхности и диффузионного сопротивления. Поэтому сравнение скорости хлорирования окиси железа и окиси магния, осуществляемого при различных условиях, можно производить лишь при одинаковой степени хлорирования материала, когда величины реакционной поверхности и диффузионного сопротивления для этих окислов соизмеримы.

Логарифмическая форма зависимости (1) для Fe_2O_3 и MgO изображается рядом параллельных прямых, каждая из которых соответствует определенной температуре. Тангенс угла наклона прямых представляет собой кажущийся порядок реакции по хлористому водороду.

Таблица 3
Кажущийся порядок реакции по HCl
для окислов Fe_2O_3 и MgO

T, °K	Fe_2O_3		MgO
	I	II	
1273	1,12	0,803	0,98
1323	1,28	0,850	0,99
1423	1,27	0,863	0,99

Переменный по температуре порядок реакции по хлористому водороду для начальной стадии хлорирования окиси железа больше единицы,

что еще раз свидетельствует о кинетическом характере начального процесса. Рис. 3 и 4 позволяют определить величину коэффициента K для каждого значения степени хлорирования окислов железа и магния при хлорировании хромитового концентрата. Для начальной стадии хлорирования окиси железа эта зависимость представлена в виде уравнения прямой:

$$\lg K = a + b\alpha; \quad K = 10^a \cdot 10^{b\alpha}.$$

Коэффициент, соответствующий тангенсу угла наклона параллельных прямых при трех температурах, т. е. величина « b », постоянна для всех температур и равна 0,428. Величина « a » зависит только от температуры. Таким образом, коэффициент K состоит из константы скорости процесса $10^a = K_c$ и $10^{b\alpha}$, характеризующей степень изменения реакционной поверхности и диффузионного сопротивления по ходу хлорирования.

Для конечной стадии хлорирования окиси железа и для хлорирования окиси магния хлористым водородом точки удовлетворительно ложатся на прямую при зависимости $\lg K$ от $\lg K_0 + b'(1 - \alpha)$.

Эта стадия характеризуется следующим уравнением:

$$\lg K = \lg K_0' + b \lg (1 - \alpha); \quad K = K_0' (1 - \alpha)^{b'};$$

здесь K_0' тоже зависит только от температуры и является константой скорости процесса, « b' » — величина, постоянная для любой температуры, и для $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,500$, для $\text{MgO} = 0,110$. В целом сомножитель $(1 - \alpha)^{b'}$ характеризует изменение скорости за счет изменения реакционной поверхности и толщины диффузионного слоя. При соответствующих значениях величина этого сомножителя пропорциональна величинам переменного коэффициента, входящего в уравнение Яндера [9].

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_{\text{Я}} \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}, \quad \text{где} \quad \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}} = A,$$

α — степень хлорирования, %; τ — время, сек; $K_{\text{Я}}$ — коэффициент Яндера, что также служит доказательством диффузионного характера конечной стадии хлорирования окиси железа и хлорирования окиси магния. Следовательно, при 1273—1423°K процесс хлорирования хромитовой руды хлористым водородом описывается двумя кинетическими уравнениями.

Для начальной стадии хлорирования Fe_2O_3

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = K_0 C_{\text{HCl}}^m \cdot 10^{+b\alpha}$$

или

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^I = 1,28 e^{-\frac{5280}{RT}} \cdot C_{\text{HCl}}^{1,27} \cdot 10^{-0,428\alpha};$$

для конечной стадии хлорирования

$$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{II} = 1,89 e^{-\frac{3510}{RT}} \cdot C_{\text{HCl}}^{0,86} (1 - \alpha)^{0,500}.$$

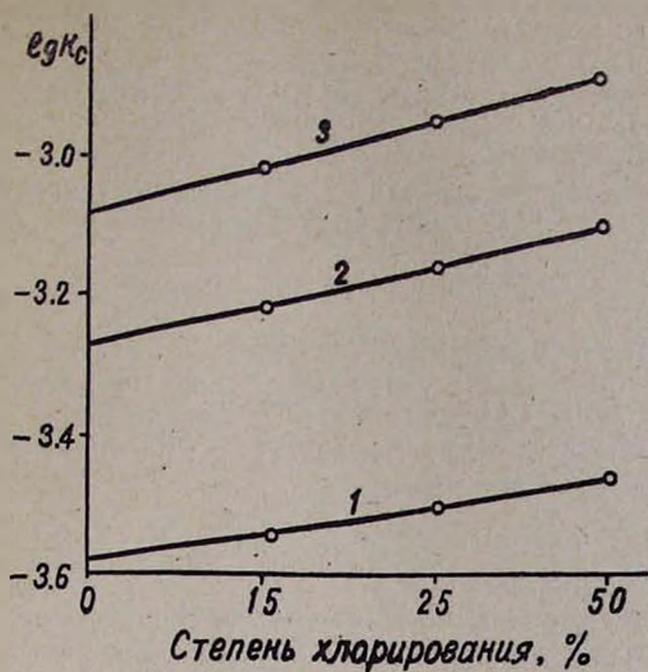


Рис. 3. Зависимость $\lg K_c$ от α для начальной стадии хлорирования окиси железа: 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

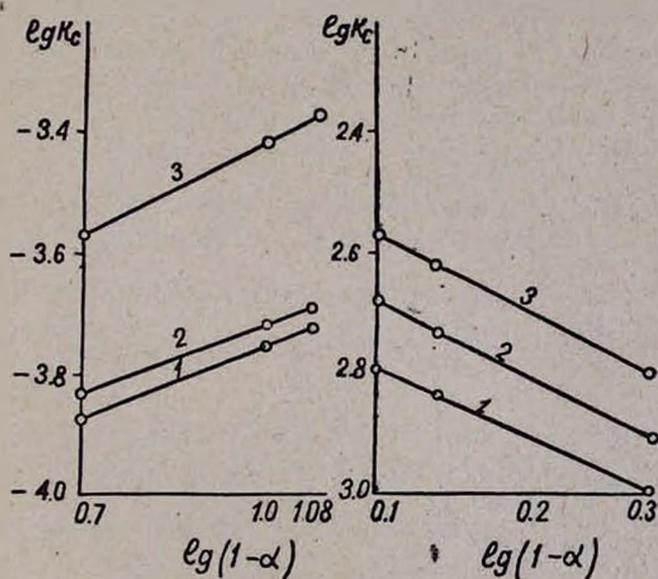


Рис. 4. Зависимость $\lg K_c$ от $\lg(1-\alpha)$ для конечной стадии хлорирования окиси железа и для хлорирования окиси магния в долях единицы: 1 — 1273; 2 — 1373; 3 — 1423°K.

Для хлорирования MgO

$$V_{MgO} = 2,22e^{-\frac{6228}{RT}} \cdot C_{HCl}^{0,990} (1 - \alpha)^{0,110}.$$

ՔԼՈՐԱՋՐԱՄՆՈՎ ՔՐՈՄԻՏԱՑԻՆ ՀԱՆՔԱՔԱՐԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ
ՔԼՈՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

ՅԱ. Ե. ՎԻԼՆՅԱՆՍԿԻ և Վ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Մի շարք տեխնոլոգիական հարցեր լուծելու տեսակետից հետաքրքրու-
թյուն է ներկայացնում քլորաջրածնով քրոմիտային հանքերի բարձր ջերմաս-
տիճանային քլորման կինետիկայի ուսումնասիրությունը:

Աշխատանքում քրոմիտների ընտրողական քլորացման կինետիկական
տվյալները մշակվել են

$$V = KC_{HCl}^m \text{ և } \alpha = 1 - e^{-Kt^n}$$

բանաձևերի օգնությամբ:

Հաշվումները ցույց են տվել, որ ակտիվացման էներգիաների մեծություն-
ները, ինչպես նաև n և m գործակիցների մեծությունները հաստատում են, որ
քրոմիտային հանքերը ընտրողաբար քլորելիս ($1273-1423^\circ K$) քլորաջրած-
նով երկաթի օքսիդի քլորումը կատարվում է 2 փուլով, կինետիկական տի-
րույթից անցնելով դիֆուզիոնին, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորումն ընկած
է միայն դիֆուզիոն տիրույթում:

Մեկնաբանված են այդ երևույթի պատճառները և առաջարկված են ընդ-
հանուր կինետիկական բանաձևեր այդ տիրույթներում քլորման պրոցեսը
նկարագրելու համար:

THE KINETICS OF SELECTIVE CHLORINATION OF CHROMITE ORES BY HYDROGEN CHLORIDE

Ya. Ye. VILNIANSKI and V. A. MARTIROSIAN

High temperature chlorination of chromite ores has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мартиросян, Я. Е. Вильнянский, В. А. Зотова, С. Л. Рохлин, М. В. Дарбинян, Инф. бюлл. ЦНИИ Чер. мет, № 2, 35 (1967).
2. В. А. Мартиросян, Я. Е. Вильнянский, В. А. Зотова, М. В. Дарбинян, Промышл. Ар-
мения, № 3, 36 (1969).
3. Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, 52, 575 (1946).
4. П. Н. Белькович, Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, № 5, 127 (1952).
5. Г. В. Сакович, Уч. зап. Томского ун-та, № 26 (1955).
6. С. С. Лисняк, А. М. Беликов, А. Н. Морозов, Тр. НИИМ, вып. IV, 3, Челябинск, 1961.
7. С. С. Лисняк, Н. Ф. Евсеев, Сб. научн. техн. тр. НИИМ, вып. III, Челябинск, 1961,
стр. 12.
9. W. R. Jander, Anorg. Chem., 163, № 1, 25 (1927).