

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ХЛОРИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ,
ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ХРОМОВЫХ РУД,
ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 I 1976

Термодинамическими расчетами путем сопоставления значений энергии Гиббса для реакции сложных окислов (типа шпинели) с хлористым водородом показано, что в температурном интервале 298—1500°K возможно вести селективное хлорирование с выделением железа в виде дихлорида и получить обезжелезистый хромовый концентрат.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Настоящая работа является продолжением исследований по вопросу термодинамики хлорирования хромовых руд хлористым водородом [1].

Опубликованные ранее данные относятся к хлорированию отдельных свободных окислов SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , в то время как известно, что в руде эти окислы находятся молекулярными группировками типа шпинели в виде хромита магния (MgCr_2O_4), хромита железа (FeCr_2O_4), алюмината магния (MgAl_2O_4) и магнетита (Fe_3O_4).

Цель данной работы—рассмотреть термодинамику хлорирования сложных окислов типа шпинели, содержащихся в хромовых рудах, хлористым водородом для выяснения возможности селективного выделения хлорида железа с получением обезжелезистого хромового концентрата.

Для определения энергии Гиббса (ΔG_T°) для реакции хлорирования сложных окислов хлористым водородом было использовано приближенное уравнение [2]

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (1)$$

Полное уравнение не могло быть применено ввиду отсутствия ряда исходных термодинамических данных. Расчеты проводились для реакций MgCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , MgAl_2O_4 и Fe_3O_4 с хлористым водородом в присутствии твердого углерода, с окислением его до окиси и двуокиси в интервале 298—1500°K.

Ввиду того, что хлорированию могут подвергаться или оба окисла, входящих в состав соединения, или один из них, расчеты проводились в двух-трех вариантах для каждого соединения.

Если в принятом температурном интервале наблюдались фазовые переходы, то учитывались соответствующие изменения теплосодержания и энтропии. Для наглядности сравнения относительного сродства металлов к хлористому водороду расчеты проведены на 1 г-моль хлористого водорода.

При расчетах использованы термодинамические константы, имеющиеся в литературе [2—4]. Отсутствующие данные определены приближенным расчетом или оценены по аналогии.

Энтальпия образования хромита магния из элементов была вычислена с помощью известных стандартных значений энтальпии образования окиси магния и окиси хрома [5] из элементов и хромита магния из окислов [6].

$$\begin{aligned}\Delta H_{298\text{MgCr}_2\text{O}_4}^0 &= \Delta H_{298\text{MgO}}^0 + \Delta H_{298\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298}^0 \text{ (из окислов)} \\ &= -143,84 - 269,7 - 5,0 = -418,54 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

Так же:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298\text{FeCr}_2\text{O}_4}^0 &= \Delta H_{298\text{FeO}}^0 + \Delta H_{298\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298}^0 \text{ (из окислов)} \\ &= -63,7 - 269,7 - 1,3 = -334,6 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

Значение $\Delta H_{298\text{MgAl}_2\text{O}_4}^0 = -3,69$ из окислов принято по аналогии с известной величиной образования CaO , Al_2O_3 из окислов [7]. Так,

$$\begin{aligned}\Delta H_{298\text{MgAl}_2\text{O}_4}^0 &= \Delta H_{298\text{MgO}}^0 + \Delta H_{298\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298}^0 \text{ (из окислов)} \\ &= 143,84 - 399,09 - 3,69 = -546,62 \text{ ккал/моль.}\end{aligned}$$

В таблице приводятся значения ΔG_T^0 для сложных реакций, рассчитанные по уравнению (1), и на основании данных этих расчетов построен график зависимости значения ΔG_T^0 от температуры для реакций указанных окислов типа шпинели с хлористым водородом без восстановителя и с восстановителем в интервале 298—1500°K°.

Судя по полученным данным, в указанном интервале температур почти все рассмотренные реакции термодинамически возможны, т. к. значения энергии Гиббса отрицательные. Значения ΔG_T^0 находятся в интервале +100÷—120 кдж/моль, следовательно, хлорирование шпинелидов должно протекать сравнительно легче, чем отдельных окислов, входящих в состав этих шпинелидов [1]. Наиболее отрицательные значения ΔG_T^0 имеют реакции хлорирования магния в хромите и алюминате магния (кр. 4, 6, 15, 22, 25), далее следуют реакции хлорирования железа в хромите железа и магнетите (кр. 1, 2, 10, 13, 19, 21), причем более вероятно образование дихлорида железа, чем трихлорида (кр. 2, 13, 21 по сравнению с кр. 1, 10, 19).

* Числа на кривых соответствуют номерам реакций в таблице.

Значения энергии Гиббса в интервале 298—1500°K. $\Delta G_T^0 = A + B$, кал/моль

№ реакции	У р а в н е н и е р е а к ц и и	A	B	Температур. интервал, °K
1	2	3	4	5
1	$\frac{1}{8} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-7690	15,09	298—576
		-2490	6,11	576—592
		560	0,96	592—950
		1860	-0,4	950—1280
		5610	-3,32	950—1285
2	$\frac{1}{2} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-181390	15,5	298—950
		-176140	10,05	950—1285
		-161790	-1,63	> 1285
3	$\frac{1}{8} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-49910	15,49	298—950
		-48630	14,13	950—1285
		-30680	-0,43	> 1285
4	$\frac{1}{2} \text{MgCrO}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-215290	14,32	298—987
		-210140	9,12	> 987
5	$\frac{1}{6} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{3} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{6} \text{MgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-74010 -44080	15,46 -0,14	298—1218 > 1218
6	$\frac{1}{8} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-58410	15,2	298—987
		-57140	13,90	987—1218Ш
		-42910	2,20	> 1218
7	$\frac{1}{2} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-281590	14,9	298—987
		276440	9,7	> 987
8	$\frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-67180	15,27	298—453
		-60480	0,50	453—987
		-59180	-0,81	> 987
9	$\frac{1}{6} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{6} \text{C} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	8010	-10,22	298—950
		13160	-15,64	950—1285
		28160	-27,34	> 1285

1

2

- 10 $\frac{1}{9} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{4}{9} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{4}{9} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 11 $\frac{1}{3} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CO}$
- 12 $\frac{1}{6} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{2}{3} \text{C} = \frac{1}{6} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{3} \text{CrCl}_2 + \frac{2}{3} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 13 $\frac{1}{2} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 14 $\frac{1}{8} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 15 $\frac{1}{2} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 16 $\frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{C} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 17 $\frac{1}{9} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{2}{9} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{2}{9} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 18 $\frac{1}{6} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{3} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
- 19 $\frac{1}{5} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{6} \text{C} = \frac{1}{3} \text{FeCl}_3 + \frac{1}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{6} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Продолжение таблицы

3	4	5
8110	2,18	298 - 576
14980	-9,74	576 - 592
19010	-16,64	> 592
-107840	8,45	298 - 576
-100930	-3,48	576 - 592
-96890	-10,38	> 592
-40470	-9,82	298 - 950
-38770	-11,63	950 - 1088
-36270	-13,88	1087 - 1285
-31250	-17,80	> 1285
-165690	-0,58	298 - 950
-160540	-6,0	950 - 1285
-145540	-17,7	> 1285
-42720	-0,85	298 - 987
-41420	-2,15	987 - 1218
-27220	-13,8	> 1218
-199600	-1,73	298 - 987
-191450	-6,93	> 987
-51490	-0,83	298 - 543
-44790	-15,55	453 - 987
-43190	-16,86	> 987
8010	-10,22	298 - 950
13160	-15,64	950 - 1283
28160	-27,34	> 1285
8110	2,18	298 - 576
14980	-9,74	576 - 592
19010	-16,64	> 592
-114560	15,507	298 - 576
-107650	3,577	576 - 592
-103660	-3,323	> 592

1	2
20	$\frac{1}{9} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{2}{9} \text{C} = \frac{1}{9} \text{FeCl}_2 + \frac{2}{9} \text{CrCl}_3 + \frac{2}{9} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
21	$\frac{1}{2} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
22	$\frac{1}{2} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
23	$\frac{1}{6} \text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{3} \text{C} = \frac{1}{6} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{CrCl}_3 + \frac{1}{3} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$
24	$\frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{8} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{4} \text{Al}_2\text{Cl}_3 + \frac{1}{4} \text{CO} + \frac{1}{2} \text{H}_2$
25	$\frac{1}{2} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \frac{1}{4} \text{C} = \frac{1}{2} \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$

Продолжение таблицы

3	4	5
-38690	+11,822	298-576
-36390	7,842	576-592
-35040	5,562	592-1218
-22390	-4,778	> 1218
-177287	9,98	298-950
-172137	4,56	950-1285
-157137	-7,14	> 1285
-209540	8,83	298-987
-204390	3,63	> 987
-6550	3,75	298-987
-63700	2,03	987-1088
-61100	-0,36	> 1088
-61780	9,73	298-455
-55080	-4,99	453-987
-53780	-6,3	> 987
-276187	9,38	298-987
-271037	4,18	> 987

Таким образом, термодинамические расчеты показывают возможность селективного выделения дихлорида магния из хромовых руд путем высокотемпературного хлорирования хлористым водородом в присутствии ограниченного количества восстановителя.

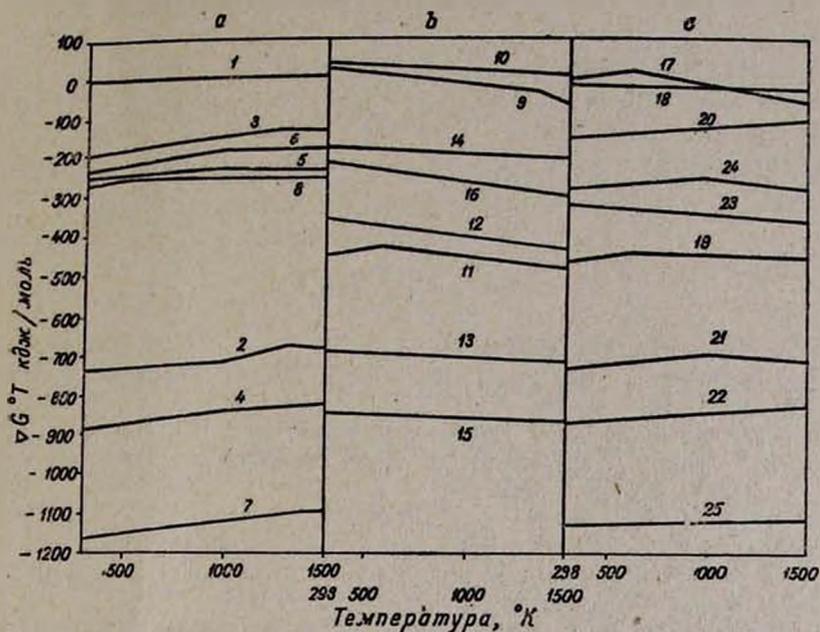


Рис. Значение энергии Гиббса (ΔG°_T) для реакции сложных окислов (типа шпинели) с хлористым водородом без восстановителя (а), с восстановителем с образованием СО (b) и с образованием CO_2 (с).

Экспериментальные исследования полностью подтвердили выводы термодинамических расчетов [8—10].

ՔՐՈՄԱՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴԵՆՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱԶՐԱԾՆՈՎ ՔՆՈՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հաշվված է քրոմային հանքերում պարունակված շպինելային տիպի բարդ օքսիդների և քլորաջրածնի միջև ընթացող ռեակցիաների թերմոդինամիկան: Ցույց է տրված սկզբունքային հնարավորությունը քրոմային հանքերի ընտրողական քլորացման, որի հետևանքով ստացվում է երկաթի երկքլորիդ և քրոմի կոնցենտրատ:

ABOUT THE THERMODYNAMICS OF THE CHLORINATION
PROCESS OF COMPLEX OXIDES CONTAINED IN CHROMIUM
ORES WITH HYDROGEN CHLORIDE

V. A. MARTIROSSIAN

The thermodynamics of the reaction between complex oxides, contained in chromium ores, and hydrochloric acid has been investigated. The possibility of selective chlorination of chromium ores was pointed out leading to the formation of ferrous chloride and chromium concentrate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Мартиросян, Арм. хям. ж., 31, 93 (1978).
2. Термодинамические свойства неорганических веществ, Справочник, Атомиздат 1965, стр. 41.
3. О Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
4. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, Термодинамика силикатов, Госстройиздат, 1962.
5. F. D. Rossini, D. D. Waggoner, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, N. B. S. Washington, 1956.
6. O. Kubaschewski, E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London, 1955.
7. I. T. Congdon, J. Amer. Chem. Soc., V, 78, № 21, 1956.
8. В. А. Мартиросян, Я. Е. Вильнянский, Сб. научн. тр., том 34, серия химия и химическая технология, вып. 3, 1971, стр. 36.
9. Я. Е. Вильнянский, В. А. Мартиросян, Промышл. Армения, № 9, 1972, стр. 48—50.
10. Я. Е. Вильнянский, В. А. Мартиросян, Арм. хим. ж., 26, 881 (1973).