

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+542.944.03+66.040.27

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИЕЙ ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА Fe_2O_3

В. А. МАРТИРОСЯН, А. А. МАНТАШЯН, А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 VIII 1982

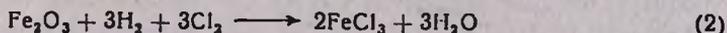
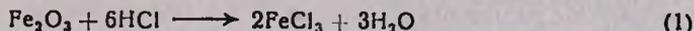
Проведено сравнительное исследование процессов хлорирования оксида железа воздействием молекулярным HCl , а также цепной газофазной реакцией хлорирования водорода. Установлено, что при $T=1000\text{ K}$ реакция водорода с хлором при контактировании с оксидом железа может приводить к его более эффективному хлорированию, чем в присутствии молекулярного HCl .

Рис. 4, библ. ссылок 7.

Цепные реакции, в ходе которых возникают высокие концентрации атомов и свободных радикалов [1], способны вызвать химические превращения при контактировании с другими веществами или средами, в частности с сульфидами металлов [2].

В настоящей работе изучено превращение оксида железа в хлориды при воздействии на него газофазной реакцией хлорирования водорода. Одним из способов превращения Fe_2O_3 в хлорид является его взаимодействие с газообразным хлористым водородом при высоких температурах в присутствии восстановителей, таких, как углерод [3, 4]. Этот процесс представляет практический интерес, т. к. превращая оксиды железа в легколетучие хлориды, можно удалить железо, присутствующее в качестве нежелательных примесей в определенных рудах и рудных концентратах.

Можно полагать, что в присутствии атомов водорода и хлора в режиме хлорирования водорода как восстановление, так и хлорирование железа будут протекать с более высокими скоростями, т. к. энергетический барьер взаимодействия этих частиц с оксидом железа ниже, чем в случае применения молекулярного HCl . Сравнение тепловых эффектов процессов



показывает, что (1) примерно на 130 ккал/моль менее экзотермичен, чем (2). На рис. 1 приводятся изменения свободной энергии Гиббса в этих двух процессах при различных температурах, вычисленные по уравнению $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$. В расчетах использованы табличные данные [5—7]. Как видим, процесс (2) (кр. 2 рис. 1) во всем интервале температур характеризуется более отрицательными значениями ΔG_T^0 и, следовательно, выгоднее процесса (1). Излом на кривых при $T=576$ —

592K связан с фазовым переходом FeCl_3 при этих температурах. Интересно отметить также, что даже в присутствии восстановителя—углерода—процесс (1) характеризуется более высокими значениями ΔG_T^0 (кр. 3, 4 рис. 1).

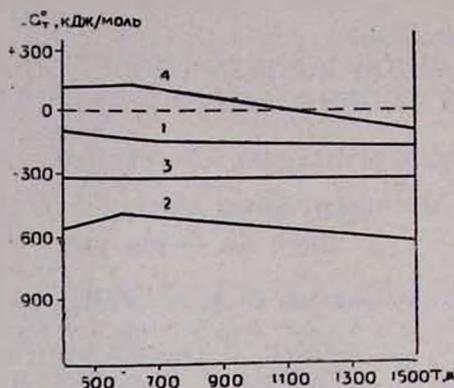


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для различных процессов хлорирования окиси железа: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl} + 3\text{C} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 3\text{CO} + 2\text{H}_2$, 4 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{C} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Методика эксперимента

Принципиальная схема установки приведена на рис. 2.

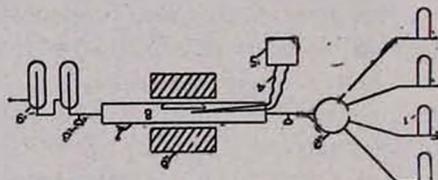


Рис. 2. Схема лабораторной установки: 1 — реометры, 2 — смеситель, 3 — мембрана, 4 — термопара, 5 — милливольтметр, 6 — печь, 7 — реактор, 8 — лодочка, 9 — ловушка.

Опыты проводились в цилиндрическом кварцевом реакторе диаметром $d = 25$ мм и длиной обогреваемой зоны $l = 40$ см. Обогрев осуществлялся трубчатой силитовой печью, снабженной терморегулятором. Исходные водород, хлор и аргон брались из баллонов. Расход газов определялся с помощью предварительно откалиброванных реометров, заполненных серной кислотой. Перед поступлением в реактор газы смешивались в смесителе. Отходящие газы проходили через ловушки, заполненные 2н раствором NaOH для поглощения и нейтрализации паров HCl , образовавшихся в ходе реакции. В качестве исходного вещества использовали Fe_2O_3 марки «х. ч.», который в количестве 1 г засыпался равномерным слоем толщиной ~ 2 мм в кварцевую лодочку ($l = 15$ см). Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, помещенной в кварцевый чехол. Измерения показали, что имеется некоторый градиент температуры по длине печи с максимумом в ее центре. Исходя

из этого лодочка с Fe_2O_3 устанавливалась в центре реактора и за температуру реакции принималась температура в этом месте. Убыль веса образца определялась взвешиванием лодочки с образцом до и после опыта. Безопасность обеспечивалась присоединением ко входу и выходу реактора тонкостенных стеклянных мембран. Во всех случаях до и после опыта реактор с образцом продувался аргоном. После опыта образец, стенки реактора, ловушки и коммуникации промывали дистиллированной водой и определяли хлориды железа трилометрическим методом.

Для сравнения на этой же установке изучался процесс хлорирования оксида железа газообразным HCl . В этом случае к установке подключался аппарат Киппа.

Результаты опытов и их обсуждение

Основные экспериментальные данные получены при соотношении реагентов $\text{Cl}_2 : \text{H}_2 : \text{Ag} = 1 : 1 : 5$, $P = 90,6 \text{ кПа}$ и различных скоростях газового потока. На рис. 3 приведена температурная зависимость степени превращения Fe_2O_3 в хлориды железа при постоянном времени контакта ($\tau = 4,3 \text{ с}$) и времени опыта 30 мин (кр. 1 рис. 3). Здесь же для сравнения приведена аналогичная зависимость, полученная в случае хлорирования газообразным HCl (кр. 2). Парциальное давление HCl во втором случае было не меньше, чем количество HCl , образующегося в реакции водорода с хлором. Как видно из рис. 3, наблюдается различная температурная зависимость процента превращения оксида железа в хлориды. Кроме того, при температурах выше 1050 К эффективность процесса в режиме цепной реакции существенно выше. Эти данные указывают на отличающиеся по сути два процесса хлорирования оксида железа: в режиме протекания цепной реакции водорода с хлором и в режиме воздействия молекулярным HCl .

Действительно, обработка данных рис. 3 в координатах Аррениуса приводит к двум значениям эффективной энергии активации в случае HCl . До температуры 970 К точки ложатся на одну прямую, приводящую к $E = 9,7 \pm 1,6 \text{ кДж/моль}$. Выше этой температуры получается значение $E = 39,5 \pm 2,8 \text{ кДж/моль}$. В случае проведения процесса в режиме реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ экспериментальные данные в координатах Аррениуса приводят при низких температурах (до 950 К) к значению $E = 10,7 \pm 1,6 \text{ кДж/моль}$, а при высоких температурах точки плохо коррелируются в координатах Аррениуса, что затрудняет сравнение экспериментальных результатов с термодинамическими данными и подчеркивает отличие в механизме сравниваемых процессов. Своеобразная зависимость степени превращения от скорости потока наблюдается в режиме цепной реакции. Если при проведении процесса с помощью HCl с увеличением скорости струи процент превращения возрастает практически по линейному закону (рис. 4, кр. 1), то в режиме цепной реакции наблюдается иная зависимость (кр. 2, рис. 4). В последнем случае с увеличением скорости потока процент превращения сперва возрастает, а затем становится не зависимым от скорости потока.

Надо отметить, что процент превращения можно также изменить, меняя местоположение лодочки. Например, при $T = 1173 \text{ К}$ при передви-

жении образца ближе к началу реактора было зафиксировано положение, когда превращения составляли $\sim 70\%$, тогда как в аналогичных условиях при хлорировании с помощью HCl превращения не превышали $25,5\%$. Следует отметить, что при взаимодействии H_2 с Cl_2 в контакте с оксидом железа в определенных условиях наблюдаются ясно выраженные устойчивые колебания температуры и давления. Частота колебаний и их амплитуда зависят от соотношения реагентов, скорости потока и температуры в реакторе. При каждом импульсе визуально видно, как возникающая в реакторе взрывная волна выбрасывает взвешенные в газе хлориды к периферии реакционного объема.

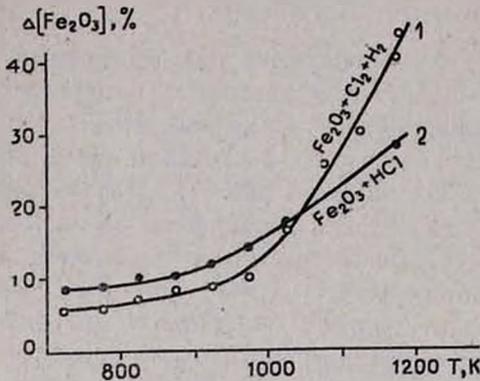


Рис. 3. Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от температуры при скоростях газового потока $V=1,2$ л/мин и продолжительности опыта 30 мин.

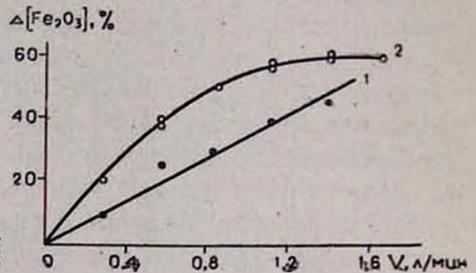


Рис. 4. Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от скорости газового потока при $T=1173$ К и продолжительности опыта 30 мин.

Таким образом, полученные результаты говорят о том, что цепная реакция хлорирования водорода может быть выгодно использована для синтеза хлоридов железа из его оксида.

На наш взгляд, использование данного подхода и исследование аналогичных процессов должны представлять определенный интерес для понимания процессов превращения твердых неорганических материалов при взаимодействии с газовыми системами, протекающих по радикально-цепному механизму.

ԵՐԿԱՅԻ ՔԼՈՐԻՆԻ ՍԻՆՏԵԶԸ Fe_2O_3 -ԻՑ ՋՐԱՄԻՒ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՈՎ

Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՅՈՒԸԱԴՅԱՆ Լ Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՅԵՎ

Կատարված է ուսումնասիրություն, որտեղ համեմատվում է երկաթի օքսիդի բարձր ջերմաստիճանային քլորացման պրոցեսը, ինչպես գազային քլորաջրածնով, այնպես էլ շղթայական մեխանիզմով ջրածնի քլորացմամբ: Ցույց է տրված, որ շղթայական մեխանիզմով քլորացման փոխազդեցությունը երկաթի օքսիդի հետ կատարվում է ավելի արդյունավետ, քան մոլեկուլային քլորաջրածնի հետ:

PREPARATION OF FERRUM CHLORIDE BY THE ACTION OF A CHAIN CHLORINATION REACTION OF HYDROGEN ON FERRIC OXIDE

V. A. MARTIROSSIAN, A. A. MANTHASHIAN, A. A. GYULZADIAN
and S. D. ARSENTYEV

Comparative studies in the chlorination processes of ferric oxide by the action of molecular hydrogen chloride, as well as by a chain gas-phase chlorination reaction of hydrogen have been carried out. It has been shown that the action of chlorination on ferric oxide by a chain mechanism has been proved to be more effective than that with molecular hydrogen chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. А. А. Мантashian, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
3. П. С. Лебедев, Методы возгона для получения чистых металлов и руд, Сб. тр. Моск. ин-та стали, 1935.
4. Т. С. Шибисва, Г. Ф. Фсфелова, Селективное хлорирование хромовых руд и концентратов, Сб. УНИХима, вып. 12, 174 (1966).
5. О. Кубашевский, Э. Эланс. Термодинамика в минералогии, ИЛ, М., 1954.
6. А. Г. Булах, Методы термодинамики в минералогии, Изд. «Недра», Л., 1974.
7. М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц, Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, Тр. Моск. хим.-тех. ин-та, вып. XXXIV, М., 1961.

Армянский химический журнал, т. 36, № 12, стр. 755—759 (1983 г.)

УДК 541.128.13+541.128.36

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕН-АНИОНА В РЕАКТОРАХ, ОБРАБОТАННЫХ LiNaI, НА КИНЕТИКУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VI 1983

На примере солей лития показано, что замена галогена на более электроотрицательный приводит к значительно меньшему ускорению реакции газофазного окисления ацетальдегида, чем в случае замены металла на менее электроотрицательный. По своему ускоряющему действию на реакцию изученные соли расположены в ряд $LiCl > LiBr > LiI$.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Ранее было показано, что при низкотемпературном газофазном окислении ацетальдегида разветвление цепей идет за счет гетерогенного радикального распада основного промежуточного продукта — надуксусной кислоты [1]. Установлено, что скорость процесса зависит