

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.944.03+66.040.27

ОБРАЗОВАНИЕ БЕЗВОДНОГО ТРЕХХЛОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СМЕСИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ХЛОРА
НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ОТВАЛЬНЫЕ ШЛАКИ

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН и А. В. ЗАПРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 9 III 1989

Изучено воздействие цепной газофазной реакции природного газа с хлором на железосодержащие отвальные шлаки металлургических производств.

Установлено, что в температурном интервале 673—1273 К при соотношениях природный газ—хлор от 1:4 до 1:10 процесс протекает с образованием безводного треххлористого железа — FeCl_3 .

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 11.

Проблема переработки вторичного сырья становится все более острой в связи с накопившимся уже в больших количествах ценным материалом. При этом открывается возможность реализации экологически предпочтительных методов.

Так, при производстве меди из природного минерального сырья железо, содержащееся в исходном халькопирите, не используется и отбрасывается в отвальных шлаках. Между тем, в исходном сырье медь и железо находятся в равных мольных соотношениях. Поэтому содержание железа в отвальных шлаках металлургических производств достигает 40—45%. Естественно, что задача поиска путей рационального использования этих шлаков, образующихся во всех медеплавильных производствах, где исходным сырьем является халькопирит и, в первую очередь, извлечения железа в виде металла или ценных его соединений является весьма актуальной.

Проблема комплексного использования отвальных шлаков существует давно. Предложен ряд методов извлечения цветных металлов и железа [1—4], не получивших широкого развития. Существуют способы переработки шлаков методом хлоридовозгонки [5]. В качестве хлорирующего агента применяются как элементарный хлор, так и хлорсодержащие вещества (NaCl , CaCl_2 , FeCl_3 , HCl) совместно с коксом и флюсом. Эти процессы осуществляются в дуговых электрических печах при температурах 1473—1673 К или выше. Все вышеуказанные методы высокотемпературные, многостадийные и, как следствие, весьма энергоемкие.

В данной работе представлен новый подход к проблеме хлорирования шлаков, основанный на воздействии газофазной цепной реакции природного газа с хлором. Ранее было показано, что цепные газофазные реакции при контактировании с твердыми неорганическими соединениями могут вызывать интенсивные превращения последних

[6—9]. Суть данного подхода заключается в том, что активные центры—атомы и свободные радикалы, возникающие в результате цепных реакций, обладают высокой реакционной способностью и должны легко взаимодействовать с различными веществами. В случае же валентнонасыщенных молекулярных соединений химическое взаимодействие связано с преодолением больших энергетических барьеров, поэтому такие процессы эффективны лишь при повышенных температурах.

Превращение оксидов железа в FeCl_3 под действием цепной реакции хлорирования метана изучено в работе [8]. В настоящей работе изучается возможность применения этого метода для извлечения железа из отвальных шлаков в виде безводного треххлористого железа.

Теоретическое обоснование и методика эксперимента

Результаты рентгенофазового анализа изученного шлака показывают, что он представляет из себя стеклообразную аморфную массу. Известно, что основными составляющими застывших твердых шлаков являются фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) и магнетит (Fe_3O_4). Содержание первого по массе составляет 60—75, а второго—15—25%. Сера присутствует в форме сульфидов железа и цветных металлов. Таким составом и структурой шлаков определяется их высокая химическая стойкость.

Для ориентировочной оценки вероятности протекания той или иной реакции при хлорировании шлаков смесью метан-хлор были проведены термодинамические расчеты отдельно для реакций хлорирования оксидов, сульфидов и силикатов, входящих в состав шлаков, в температурном интервале 400—1500 К. При этом были использованы термодинамические константы, приведенные в работах [10—11]. Расчеты показали, что в изученном температурном интервале все эти реакции термодинамически вероятны, т. к. имеют отрицательные значения ΔG° , особенно при высоких температурах. Из сопоставления полученных значений ΔG° можно предположить, что взаимодействие хлора с железом, находящимся в оксидной форме, более вероятно. Следовательно, в температурном интервале 400—1500 К возможно извлечение железа хлорированием шлаков смесью природного газа и хлора.

Опыты проводились на установке, описанной в работе [8]. Навеска в 1 г шлака засыпалась равномерным слоем в кварцевую лодочку длиной 15 см. Продукты реакции—хлориды металлов путем транспортной реакции выносились из реакционной зоны и улавливались в специальной ловушке, установленной на выходе из реактора, а затем подвергались химическому анализу. Отходящие газы анализировались хроматографически и с помощью ИК спектроскопии.

Результаты опытов и их обсуждение

В первую очередь была поставлена задача выявления возможности хлорирования шлаков смесью хлор-метан, а также хлорирования просто элементарным хлором. Опыты проводились при общем расходе

газовой смеси 0,125 л/мин, соотношение хлора к метану в смеси было равным 4:1. Продолжительность опытов составляла 60 мин. Во всех случаях железо выделялось в виде безводного трихлорида. Одновременно наблюдалось хлорирование и цветных металлов (меди и цинка). Присутствия свинца в продуктах реакции методами химического анализа не было обнаружено.

Результаты этой серии опытов показывают, что с повышением температуры эффективность процесса становится все более значительной (рис. 1). Однако дальнейшее повышение температуры (> 1073 K) менее эффективно.

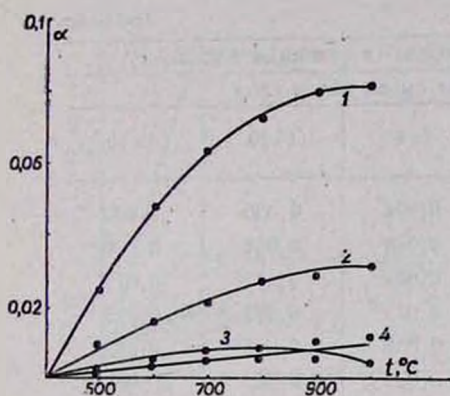


Рис. 1. Влияние температуры на степень извлечения: 1 — железа, 2 — меди, 3 — цинка при хлорировании шлаков смесью хлор-метан в соотношении 4:1, 4 — железа при хлорировании молекулярным хлором.

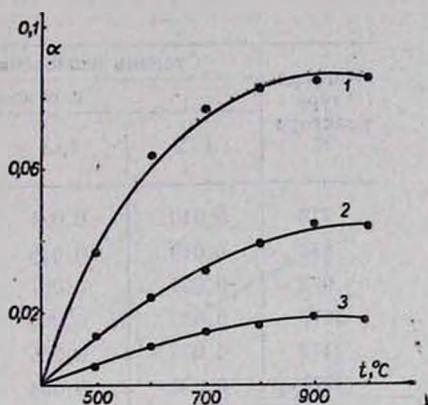


Рис. 2. Зависимость степени извлечения: 1 — железа, 2 — меди, 3 — цинка от температуры при хлорировании шлаков смесью хлор-метан в соотношении 10:1.

Энергия активации процесса хлорирования чистого оксида железа Fe_2O_3 невысокая — $E_a \sim 23,5$ кДж/моль [8]. При 1073—1173 K изменение скорости процесса с повышением температуры должно было быть более существенным. Вероятно, концентрация активных центров в газовой фазе при этих температурах уже существенно уменьшается из-за сокращения времени их жизни. В целом может сузиться зона эффективного контактирования газовой и твердой фаз.

Влияние состава газовой смеси на процесс хлорирования изучалось в диапазоне изменения соотношения метан—хлор от 1:2 до 1:15 в температурном интервале 773—1273 K за счет изменения скорости подачи метана от 0,006 до 0,05 л/мин, при неизменном расходе хлора 0,1 л/мин. Продолжительность опытов во всех случаях составляла 60 мин. Зависимость степени извлечения железа от состава газовой смеси приводится в таблице.

Из полученных данных видно, что увеличение содержания хлора в газовой смеси до определенного значения повышает степень извлечения железа и, таким образом, содержание природного газа можно снизить до соотношения хлор—метан 10:1. Как показал спектральный анализ, в продуктах реакции при таком соотношении отсут-

ствуют хлорпроизводные метана, что объясняется участием активных центров, приводящих к их образованию, в реакции хлорирования шлака. При завершении процесса хлорирования шлака в ИК спектрах газовой фазы отмечаются интенсивные полосы поглощения CCl_4 , аналогичные проявляющимся при проведении хлорирования метана в отсутствие навески со шлаком в реакторе в тех же условиях эксперимента, что подтверждается также данными хроматографического анализа.

Таблица

Температура реактора, К	Степень извлечения железа (в условных единицах)				
	соотношение смеси метан-хлор				
	1:2	1:3	1:4	1:10	1:15
773	0,010	0,021	0,024	0,036	0,030
873	0,019	0,039	0,048	0,064	0,059
973	0,029	0,051	0,064	0,077	0,071
1073	0,033	0,060	0,073	0,083	0,078
1173	0,035	0,065	0,081	0,086	0,082
1273	0,038	0,066	0,082	0,087	0,083

Установлено, что при соотношении смеси хлор-метан 10:1 повышается также степень извлечения меди и цинка в виде хлоридов (рис. 2).

При этом же соотношении исходной газовой смеси изучалось влияние скорости газового потока на процесс хлорирования оксидов железа, меди и цинка. Опыты проводились при 973 К и продолжительности 60 мин. Как видно из рис. 3, на кривых зависимости степени извлечения от скорости газового потока наблюдаются экстремальные точки, соответствующие наибольшему извлечению компонентов шлака. Отвечающие им значения времени контакта характеризуют наиболее эффективный процесс хлорирования шлака. С другой стороны, эффективность процесса хлорирования шлака обеспечивается также тем, что образующиеся продукты превращения улетучиваются в газовую фазу и выносятся газовым потоком из зоны реакции. В результате имеет место разрушение частиц шлака, разрыхление их структуры. Важным обстоятельством является и то, что продукты превращения не остаются на поверхности частиц, затрудняя диффузию газофазных реагентов во внутрь частицы.

После извлечения железа остаток шлака представляет собой серое вещество, содержащее в основном смесь SiO_2 и Al_2O_3 , изучение физико-химических свойств которого представляет интерес с точки зрения адсорбционных характеристик.

Была поставлена также серия опытов для выявления возможности раздельного проведения процессов восстановления и хлорирования шлака. Для интенсификации процесса восстановления шлака проводилось смесью метан-кислород при мольном соотношении 3:1 с

последующим хлорированием молекулярным хлором. Суммарное время процесса составляло 60 мин. Результаты опытов представлены на рис. 4. Данный процесс отличается от вышеописанного тем, что здесь не образуется хлористый водород, но скорость его несколько ниже, чем для смеси хлора с метаном, что, возможно, объясняется тем, что образующиеся в газовой фазе радикалы способны эффективно восстанавливать оксиды металлов, не приводя к образованию атомарного хлора, отвечающего за процесс хлорирования.

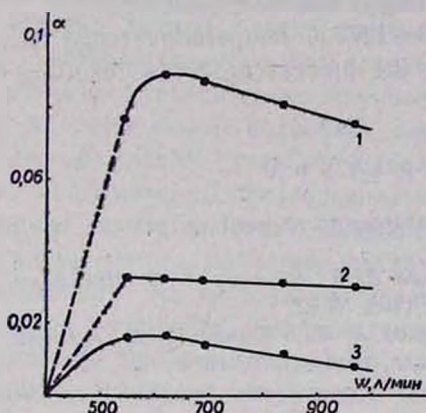


Рис. 3. Зависимость степени извлечения: 1 — железа, 2 — меди, 3 — цинка от скорости газового потока при соотношении хлор-метан 10:1 и температуре 973 К.

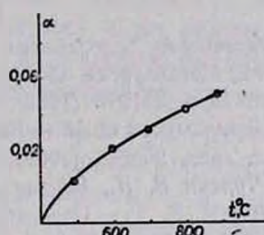


Рис. 4. Зависимость степени извлечения железа от температуры при проведении опытов в две стадии (восстановление и затем хлорирование).

Таким образом, полученные результаты вносят определенный вклад в задачу решения проблемы переработки отвальных металлургических, железосодержащих шлаков, т. к. обычные химические способы переработки, в том числе и методы воздействия минеральными кислотами, не являются достаточно эффективными. Вышеописанный метод не только обеспечивает высокие скорости превращения, но и одностадийность процесса, что также является важным фактором при создании новых технологических процессов.

ԵՐԿԱԹԻ ԱՆՋՈՒՐ ԵՌՔԼՈՐԻՆԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՎՐԱ ԲՆԱԿԱՆ ԳԱՋԻ ԵՎ ՔԼՈՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ Լ Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բնական գազի և քլորի խառնուրդի գազաֆազ շղթայական ռեակցիայով մետալուրգիական արտադրության երկաթ պարունակող խարամների վրա ներգործության պրոցեսը 673—1273 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ բնական գազ-քլոր 1:4-ից մինչև 1:10 հարաբերության պայմաններում պրոցեսն ընթանում է երկաթի անջուր քլորիդի՝ $FeCl_3$ առաջացմամբ: Շնորհիվ տրանսպորտային ռեակցիայի $FeCl_3$ գազերի հոսքով դուրս է տարվում ռեակցիոն զոնայից: Կատարված է գազային արգասիքների անալիզ ինչպես քրոմատոգրաֆիկ, այնպես էլ իկ սպեկտրալ եղանակներով:

FORMATION OF ANHYDROUS FERRIC CHLORIDE UNDER THE ACTION OF THE MIXTURE OF NATURAL GAS AND CHLORINE ON IRON SLAGS

A. H. MANTASHIAN, V. H. MARTIROSSIAN and A. V. ZAPROSSIAN

The influence of chain gas phase reaction of natural gas with chlorine on iron slags (from metallurgy) has been studied.

It has been found that in 673—1273 K temperature range from 1:4 to 1:10 natural gas-chlorine ratio the process proceeds resulting in the formation of ferric chloride.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексная переработка полиметаллического сырья/Под ред. Б. И. Лебедева, М., Металлургия, 1965, с. 258.
2. Авт. свид. 221937 (1965), СССР/Мечев В. В., Ванюков А. В., Никифоров М. С., Винниковский С. М. — Бюлл. изобр. 1968, № 22.
3. Авт. свид. 260889 (1968), СССР/Окунов А. И., Галимов М. Д., Кошкароев В. Я., Чуркин В. И., Вахтин В. Г. — Бюлл. изобр. 1970, № 4.
4. Бровкин В. Г. — Переработка жидких конверторных шлаков. М., Металлургия, 1978, с. 25.
5. Авт. свид. 1002378 (1983), СССР/Вертман А. А., Добролюбов В. В., Новиков А. А., Цуриков В. Ф., Васильев Б. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 9.
6. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзаян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 12, с. 751.
7. Манташян А. А., Нишазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 523.
8. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. З., Вардересян Г. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 3.
9. Авт. свид. 1275000 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардересян Г. Ц., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. 1986, № 45.
10. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. — Термодинамические свойства 65 элементов и их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., Металлургия, 1965, 100 с.
11. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. — Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды Московского химико-технологического института, вып. 14, М., 1961, 164 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 356—363 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 622.362.5;553.625(479.25)

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИАТОМИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЕНИИ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН, Э. Х. АНАКЧЯН, А. Г. МАНУКЯН,
А. Г. МИКАЕЛЯН, Т. А. АВАКЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1988

Проведены химический и минералогический анализы природных диатомитов месторождений Цовинар, Джрагзор, Арзни, Амулсар, Воротан. Исследованы их сорбционно-структурные и другие физико-химические характеристики. Выявлены поры,