

М. В. Дарбинян

Хлорирование пирдоуданских медномолибденовых руд

II сообщение

В первом сообщении (1) приведены результаты опытов хлорирования двух образцов пирдоуданских медно-молибденовых руд, без применения специальных восстановителей, непосредственно свободным хлором. При этом были выяснены температурные интервалы и некоторые условия хлорирования.

В настоящем сообщении приведены дальнейшие опыты по хлорированию тех же образцов руд, а также опыты хлорирования в присутствии древесного угля.

Химический и механический составы применяемой руды уже приведены в предыдущей работе (1). В качестве восстановителя был применен древесный уголь, который нами не был подробно анализирован. Было только констатировано отсутствие молибдена в золе (ксантогенатная реакция). Зольность применяемого угля оказалась 2,14%.

Смесь тонко измельченного угля и руды в лодочках вводилась в трубчатую печь и подвергалась действию хлора, причем аппаратура и техника хлорирования аналогичны предыдущей (1).

После хлорирования лодочка с остатком прокаливалась в токе сухого воздуха в течение 5—6 часов. Во время этой операции выгорал весь оставшийся уголь. После этого взвешиванием лодочки числилась потеря веса руды в процессе хлорирования.

Полученные данные полностью не отражают процесса хлорирования, т. к. при сгорании угля остаток руды подвергается окислению (частично меняет вес).

Для определения процента хлорирования молибдена остатки в лодочках (после прокаливания в воздухе) анализировались на молибден. Методика анализа аналогична предыдущей. Полученные результаты приведены ниже.

Таблица № 1

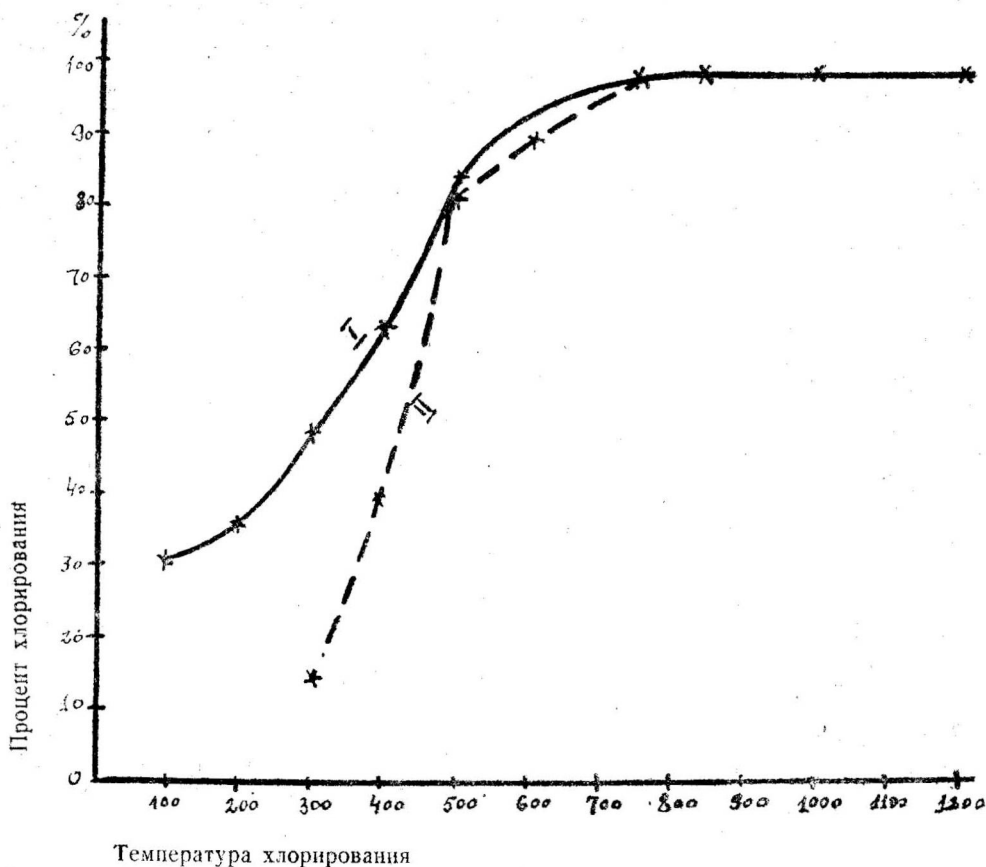
Хлорирование в присутствии угля

№ № п/п	Температура хлориров. °C	Продолжитель- ность опыта в часах	Быстрота тока хлора л/ч.	Навеска в гр		Потеря веса руды после хлорирова- ния в %	Процент хлори- рования Мо	Примечание
				Р у д а	У г о л ь			
1	100	2	3,8	0,75	0,25	?	31,7	
2	200	"	"	"	"	?	35,9	
3	300	"	3,5	0,5	0,5	5,98	58,4	
4	"	"	"	1,5	1,5	4,96	49,3	
5	400	"	"	0,75	0,25	7,61	62,5	
6	500	"	"	"	"	7,47	84,1	
7	"	"	"	1,5	1,5	8,68	96,1	
8	750	"	"	0,75	0,25	13,44	98,6	
9	860	"	"	1,5	1,5	14,08	99,7	
10	1000	"	"	0,75	0,25	25,52	100	В остатках от хлорирования обнаружены: следы Мо (опыт № 10).
11	1200	"	"	"	"	28,59	100	Ничтожн. следы Мо (опыт № 11)

В виде кривой на прилагаемом чертеже нанесены результаты этих опытов, а для сравнения приведена также кривая хлорирования молибдена (того же образца руды) в отсутствии угля.

Как известно, присутствие углерода понижает температуру хлорирования окислов и окисленных руд. Для сульфидов и сульфидных руд наблюдается аналогичное явление, но действие углерода выражается здесь не так резко, т. к. сульфидная сера сама действует на процесс, понижая температуру хлорирования и ускоряя его темп.

Как видно из вышеприведенных опытов, присутствие углерода заметно ускоряет процесс хлорирования молибдена в руде только для температур до 500° С, при температурах же выше 500° проценты хлорирования, в присутствии и в отсутствии углерода, почти уравниваются. Из этих опытов можно сделать следующий вывод: сульфидную молибденовую руду целесообразно хлорировать при температурах выше 500°, не прибавляя углерода, т. к. присутствие углерода не дает большого эффекта. Правда, при температурах ниже 500° в присутствии углерода наблюдается заметное ускорение темпа хлорирования, но это еще не достаточно, т. к. почти половина количества имеющегося молибдена остается в руде не хлорированным, что делает нерентабельным применение угля при хлорировании сульфидных молибденовых руд.



I Кривая хлорирования в присутствии угля.

II Кривая хлорирования в отсутствии угля.

Для выяснения действия продуктов хлорирования руды в смеси с газообразным хлором были поставлены опыты с тремя последовательно расположенными лодочками.

Хлор из баллона, после высушивания, поступал в печь, последовательно проходя над тремя расположенными рядом лодочками. При этом, над первой лодочкой проходил чистый хлор, а над второй и третьей лодочками проходила смесь хлора с газообразными продуктами хлорирования руды, полученными после реакции первой лодочки.

Температурные условия одинаковы— 600° с отклонением ± 10 .

Из приведенных опытов (см. стр. 70) видно, что во второй и третьей лодочках процент хлорирования не только не уменьшается, что нужно было ожидать вследствие падения концентрации хлора после прохождения газа над первой лодочкой, но даже немного увеличивается. Это объясняется тем, что вначале хлор действует на сульфиды по схеме:

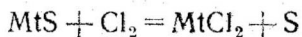
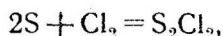


Таблица № 2

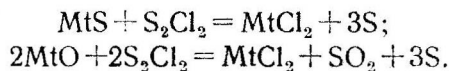
Хлорирование руды № 1 в последовательно расположенных лодочках при 600°

№№ п/п.	Расположение лодочек	Продолжи- тельность опыта	Быстрота тока хлора л./ч.	Навеска в гр	Потери веса лодочки в гр	Процент хлорирования
1	I лодочка—ближе к току хлора .	2	3,5	1,5	0,1806	12,04
2	II лодочка—средн.	"	"	"	0,1910	12,73
3	III лодочка—далее от хлора . . .	"	"	"	0,1716	11,97
4	I лодочка—ближе к хлору . . .	1	"	1	0,1042	10,42
5	II лодочка—средн.	"	"	"	0,1144	11,43
6	III лодочка—далее от хлора . . .	"	"	"	0,1048	11,47

Полученная сера при температуре опыта тотчас реагирует с избытком хлора:



образуя главным образом монохлорид серы. Как известно, монохлорид серы S_2Cl_2 является прекрасным хлорирующим средством. Он довольно легко хлорирует как сульфиды, так и окислы, понижая температуру хлорирования (2):



При этом, выделившаяся сера снова дает с хлором монохлорид. Таким образом, сера здесь является передатчиком хлора, ускоряет процесс хлорирования и этим увеличивает процент полученного возгона.

Далее были поставлены опыты в двух печах. В первую печь ставилась одна лодочка с рудой, а во вторую—три последовательно расположенные лодочки. Высушенный хлор пропусклся в первую печь над лодочкой; оттуда газ поступал в промывалку и холодильник для очистки от продуктов реакции, образующихся вследствие хлорирования в первой печи. Таким образом очищенный газ поступал во вторую печь. Здесь происходило следующее: для первой лодочки наблюдалось некоторое уменьшение процента хлорирования, что объясняется уменьшением концентрации хлора вследствие израсходования некоторого количества хлора в первой печи. Далее для второй лодочки снова наблюдалось увеличение процента хлорирования, что объясняется тем, что с хлором здесь уже снова смешивается хлорид серы, ускоряющий темп хлорирования. Над третьей лодоч

кой проходит недостаточное количество хлора, что и выражается в понижении процента хлорирования.

Таблица № 3

Хлорирование в двух печах

№ п/п	Объект хлорирования	Быстрота тока хлора л/ч.	Продолжительность опыта в часах	Температура хлорирования	I п е ч ь		II п е ч ь			
					I л о д о ч к а		II л о д о ч к а		III л о д о ч к а	
					Навеска в гр	% хлорирования	Навеска в гр	% хлорирования	Навеска в гр	% хлорирования
1	Руда № 1	3,2	1	600°	1	10,42	1,006	11,43	1,0008	10,47
2	"	4,5	"	"	1	11,34	1	11,16	—	—
3	"	"	"	"	1,0032	11,54	"	9,46	1	10,16
4	"	"	"	"	1	11,04	"	11,02	"	10,94
5	Чистый MoS ₂	3,2	"	"	0,1	99,40	0,1	99,60	0,1	100,00

Для доказательства действия хлоридов серы на хлорирование в печь вводились две лодочки: одна с серой помещалась недалеко от края печи (температура не более 200°), другая с рудой помещалась в середину печи при температуре 600° . Вначале ток хлора проходил над первой лодочкой, где, реагируя с серой, образовывал хлориды серы; далее смесь хлора и хлоридов проходила над второй лодочкой с рудой. Таким образом, хлорирование руды производилось смесью хлора и хлоридов серы. Полученные результаты аналогичны предыдущим, т. е. хлорид серы ускоряет темп хлорирования.

Таблица № 4

№№ п/п.	Продолжи- тельность опыта в часах	Быстрота тока хлора л/ч.	I л о д о ч к а		II л о д о ч к а		
			Темпера- тура $^{\circ}\text{C}$	Взято серы в гр	Темпера- тура $^{\circ}\text{C}$	Навеска руды № 1 в гр	% хлориро- вания
1	1	3,5	—	—	600	1	10,42
2	2	"	—	—	"	1,2	12,01
3	1	"	200	1	"	1,1	11,84
4	2	"	200	1	"	1,2	12,90

Для процесса хлорирования имеет большое значение измельченность породы. Чем мельче порода, тем больше процент хлорирования, но до определенного предела, после которого измельченность задерживает темп хлорирования. Была хлорирована руда № 1 обыкновенного помола (см. первое сообщение, стр. 74) и та же руда тонкого помола, полностью проходящая через сито с 4900 отверстиями на кв см.

Опыты поставлены в аналогичных условиях (температура 600° , продолжительность 1 ч., быстрота тока хлора 3,5 литров в час).

Руда обыкновенного помола хлорировалась на 11,04%,
12,08%,
12,32%.

Руда тонкого помола хлорировалась на . . . 10,90%,
10,88%,
11,08%.

Задержка хлорирования во втором случае объясняется тем, что столь маленькие частички руды закупоривают поры и задерживают доступ хлора к нижним слоям.

Для процесса хлорирования имеет большое значение перемешивание образца во время реакции. В то время как в невращающей печи за 2 часа руда хлорируется от 11—12%, тот же образец в медленно вращающейся трубке хлорируется около 17%. Таким образом,

перемешивание образца увеличивает процент хлорирования по крайней мере на 40 с лишним процентов.

В экспериментальной части работы принимала участие Р. И. Потосян.

В ы в о д ы

1. Подвергнута хлорированию пирдоуданская медномолибденовая руда в присутствии древесного угля.

2. Ускорение реакции хлорирования в присутствии угля замечается только при температурах до 500°, а выше 500° не наблюдается заметного эффекта.

3. Целесообразно хлорировать молибденовую руду при температурах выше 500°, без прибавления угля.

4. Очень тонко измельченная руда хлорируется хуже.

5. Перемешивание руды во время реакции увеличивает процент хлорирования молибдена.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян М. В.—«Известия» Армянского филиала Академии наук СССР, № 3—4 (8—9), 1941 г., стр. 71—86, Ереван.

2. Prinz, Lieb Ann 233, 355, 1884.

3. Черепнев А. А.—Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. Изд. 1940 г., стр. 49—51.