

**Վ.Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա.Ա. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ն.Ն.ՇԱԿՈՒՅԱՆ,
Ս.Է.ՄԱՍՈՒՆՅԱՆ**

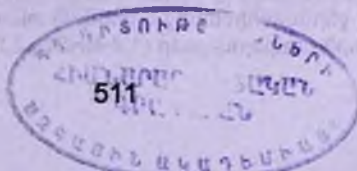
ՔՆՈՐԻՂՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՔՐՈՄԻՏՆԵՐԻ ԹՐԾՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ջննարկվում են քլորիդների առկայությամբ քրոմիտների թրծման գործընթացում վերջինիս բաղադրության մեջ պարունակվող երկաթի և մագնեզիումի քլորացման կինետիկական օրինաչափությունները: Ցույց է տրվում, որ քրոմիտները քլորիդների առկայությամբ թրծելիս ընտրողաբար քլորացվում են միայն երկաթի և մագնեզիումի օքսիդները: Ստացված փորձագիտական տվյալները ենթարկվել են կինետիկական վերլուծության: Առաջարկվել են ընդհանուր կինետիկական բանաձևեր՝ քլորացման պրոցեսը նկարագրելու համար:

Առաջադրված բանաձևեր: կինետիկա, քլորացում, թրծում, ակտիվացման էներգիա, քրոմիտ, երկաթ, մագնեզիում:

Քրոմիտներից քրոմի ստացման մետալուրգիական գործընթացում մեծ նշանակություն ունի ելանյութ քրոմիտային հանքանյութերում նախնական հարստացման եղանակով Cr_2O_3 -ի քանակի մեծացումը: Ինչպես մեր, այնպես էլ որոշ հեղինակների փորձնական ուսումնասիրությունները [1,2], ցույց են տվել, որ քրոմիտային հանքանյութերը՝ քլորացնող նյութերի առկայությամբ թրծելիս քրոմիտից ընտրողաբար քլորացվում են միայն երկաթի և մագնեզիումի օքսիդները, առաջացնելով քրոմ լուծվող քլորիդներ, որոնց կորզումը լվացման եղանակով հանգեցնում է հանքանյութում Cr_2O_3 -ի քանակի մեծացմանը: Սակայն քրոմիտների թրծման գործընթացում երկաթի և մագնեզիումի օքսիդների քլորացման կինետիկական գրականության մեջ ուսումնասիրված չէ: Մինչդեռ այդ ուսումնասիրությունները կարևոր նշանակություն ունեն քրոմիտներից մետաղական քրոմի կորզման տեխնոլոգիական հարցերի լուծման գործընթացում:

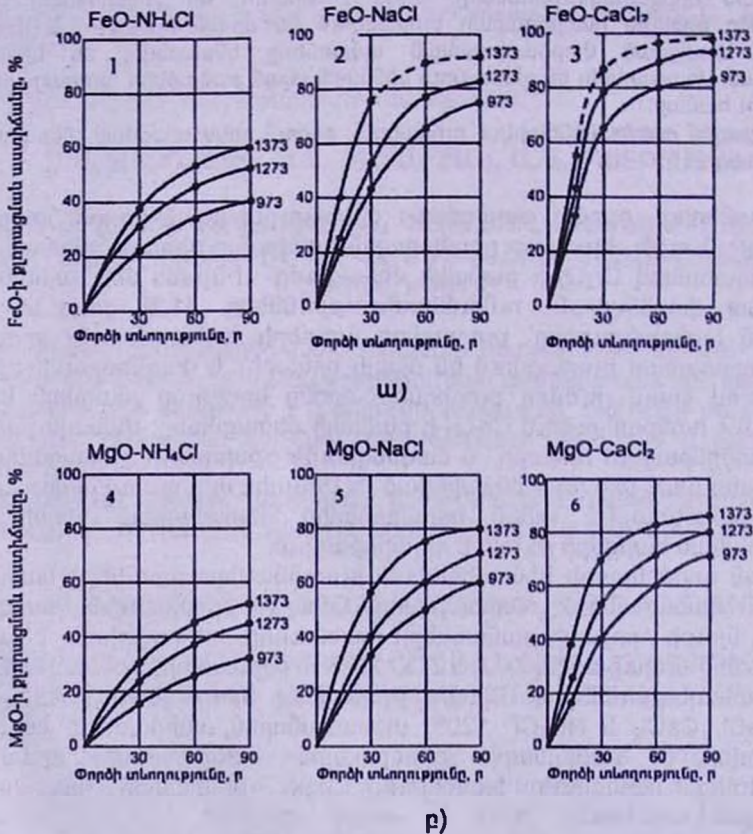
Թրծման գործընթացի կինետիկական ուսումնասիրությունները կատարվել են մոֆեյլային վառարանում: Փորձարկվող նմուշը՝ քրոմիտային խտանյութի և քլորացնող նյութի որոշակի քանակների խառնուրդը, տեղափոխվել է շամոտային հալանոթի մեջ և տաքացվել 973, 1273, 1373 K ջերմաստիճաններում, 15, 30, 60, 90 րոպե տևողություններով: Որպես քլորացնող նյութ վերցվել են քիմիապես մաքուր NaCl , CaCl_2 և NH_4Cl ՝ 120% տեսականորեն անհրաժեշտ քանակներով: Օգտագործվել է Տապասարի քրոմիտային հանքանյութի գրավիտացիոն հարստացումից ստացված խտանյութը, որի քիմիական բաղադրությունը ներկայացված է աղ. 1-ում:



Տապասարի քրոմիտների քիմիական վերլուծության տվյալները, %

Cr_2O_3	FeO	FeO_{red}	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaOկ. ք.ժ.
52,68	13,64	10,95	2,99	5,88	20,38	5,06	2,36 2,69

Վառարանի ջերմաստիճանը չափվել է պլատին-պլատինառողիում թերմոզույ-գով և կարգավորվել էլեկտրոնային պոտենցիոմետրով: Ջերմաստիճանը, որոշակի նիշի հասնելուց հետո, պահպանվել է հաստատուն և հալքանոթը փորձանմուշով տեսափոխվել ու պահվել է այդ ջերմաստիճանում՝ որոշակի տևողությամբ: Բոլոր փորձերի համար պահպանվել են հավասար պայմաններ: Փորձի ավարտից հետո փորձանմուշը սառեցվել է և լվացվել ջրով, ապա լվացող ջրերը ֆիլտրվել են որոշակի տարողության մեջ և ենթարկվել վերլուծության՝ ատոմա - ադսորբցիոն և քիմիական եղանակներով: Վերլուծության են ենթարկվել ինչպես լուծույթը, այնպես էլ ֆիլտրի պարունակությունը: Որոշվել են Fe^{2+} , Fe^{3+} և Mg^{2+} կատիոնների և Cl^- անիոնի քանակները [3]: Փորձերի արդյունքները ներկայացված են նկ.1-ում:



Նկ.1. Քրոմիտներում պարունակվող երկաթի ա) և մագնեզիումի բ) օքսիդների քլորացման աստճանի կախումը ջերմաստիճանից և թրծման տևողությունից՝ տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ (1,4-NHCl, 2,5-NaCl, 3,6-CaCl₂)

Ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ քրոմիտները քլորիդների առկայությամբ նշված ջերմաստիճանային տիրույթում թրծելիս, բոլոր դեպքերում ընտրողաբար քլորացվում են միայն երկաթի և մագնեզիումի օքսիդները, իսկ քրոմի, ալյումինիումի և սիլիցիումի օքսիդներն այդ պայմաններում չեն քլորացվում: Ինչպես երևում է կորերից, երկաթի և մագնեզիումի քլորացման աստիճանը մեծ է: Հատկապես առավելագույն քլորացման աստիճան է ստացվում, երբ քրոմիտի թրծումն իրականացվում է CaCl_2 -ի առկայությամբ: Այս դեպքում երկաթի քլորացման աստիճանը փորձի 90 րոպե տևողության պայմաններում կազմում է 973 K-ում՝ 84,0%, 1273K-ում՝ 96,1% և 1373K-ում՝ 99,1%:

Այդ պայմաններում մագնեզիումի քլորացման աստիճանը կազմում է համապատասխանաբար 72,2, 80,1 և 91,0%: Նույն պայմաններում, 1273 K ջերմաստճանում երկաթի քլորացման աստիճանը NH_4Cl -ի առկայությամբ կազմում է 60,3% և NaCl -ի առկայությամբ՝ 89,0%, իսկ մագնեզիումի օքսիդի քլորացման աստիճանը համապատասխանաբար կազմում է 60 և 81%: Թվում էր, թե քլորացումը NH_4Cl -ի առկայությամբ պետք է ընթանար ավելի արդյունավետ՝ շնորհիվ վերջինիս հեշտ ջերմային քայքայման: Սակայն ըստ երևույթին այդ քայքայումը տեղի է ունենում թրծման հենց սկզբնական պահերին և արդյունավետ ազդեցություն է ունենում քլորացման հետագա գործընթացի վրա:

Քրոմիտների՝ CaCl_2 -ի առկայությամբ թրծման և հետագա լվացման արդյունքում ստացված խտանյութի քիմիական բաղադրությունը բերված է աղ. 2-ում:

Աղյուսակ 2

Թրծման արդյունքում ստացված քրոմիտային խտանյութի քիմիական բաղադրությունը, %

Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaO
76,92	0,67	8,58	3,01	7,38	3,44

Ստացված խտանյութը միանգամայն բավարար հումք է մետալուրգիական եղանակով մետաղական քրոմի ստացման տեխնոլոգիական գործընթացում:

Փորձարարական տվյալները ենթարկվել են կինետիկական վերլուծության երրֆեն-Կոլմոզորովի միացյալ բանաձևով [4]՝

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^n}, \quad (1)$$

և նույն բանաձևի լոգարիթմական ձևով՝

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = n \lg \tau + \lg(K \lg e), \quad (2)$$

որտեղ α -ն երկաթ(II)-ի քլորացման աստիճանն է τ ժամանակահատվածում, միավոր մասերով, n -ը և K -ն հաստատուններ են, որոնց ֆիզիկաքիմիական մեկնաբանությունը տրված է [5-8] աշխատանքներում:

Ըստ (2) հավասարման՝ $\lg[-\lg(1 - \alpha)] \rightarrow \lg \tau$ կոորդինատներում երկաթի (II) օքսիդի՝ տարբեր քլորացման նյութերի առկայությամբ թրծման գործընթացը նկարագրվում է ծոված գծերով (նկ.2), իսկ MgO -ի համար՝ ուղիղ գծով (նկ.3): Դա վկայում է այն մասին, որ երկաթի (II) օքսիդի քլորացումը քրոմիտից ընթանում է երկու փուլով: Ըստ Սակովիչի [5]՝ այդ գծերի թեքության անկյան տանգենսով կարելի է մոտավորապես գնահատել ընթացող պրոցեսի ռեժիմը: Ներկա դեպքում բոլոր գծերը միմյանց զուգահեռ են՝ և FeO -ի և MgO -ի օքսիդներ տարբեր

քլորացնող նյութերի առկայությամբ ընթացող պրոցեսներում: Ելնելով նկ.1-ի տվյալներից՝ որոշվել է *n*-ը (աղ.3):

Աղյուսակ 3

n-ի արժեքները երկաթի և մագնեզիումի օքսիդների համար

T, K	FeO						MgO		
	NH ₄ Cl		NaCl		CaCl ₂		NH ₄ Cl	NaCl	CaCl ₂
	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂	<i>n</i>		
973	0,95	0,25	0,77	0,36	1,44	0,51	0,82	0,62	1,06
1273	0,70	0,26	0,98	0,33	1,33	0,59	0,79	0,63	0,88
1373	0,65	0,32	1,08	0,25	1,31	0,82	0,77	0,64	0,83

Երկաթի (II) օքսիդի քլորացումը տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ ընթանում է երկու փուլերով: Բոլոր դեպքերում ռեակցիայի սկիզբն ընթանում է կինետիկական, իսկ վերջը՝ դիֆուզիոն ռեժիմներով: Ընդ որում, կորի ծոված մասն ընկած է 15...30 *րոպե* տևողության համապատասխան տիրույթում և տատանվում է 12...20% մինչև 35...40% քլորացման աստիճաններով: Երկաթի (II) օքսիդի դեպքում քլորացման գործընթացում անցումը կինետիկականից դիֆուզիոն ռեժիմի, ըստ երևույթին, կապված է Fe^{2+} -ի մինչև Fe^{3+} -ի օքսիդացման, ինչպես նաև չափնելային ցանցի քայքայման և հեղուկ $FeCl_3$ -ի առաջացման հետ, որը ստեղծում է որոշակի դիֆուզիոն դժվարություններ: Ըստ հաշվարկի արդյունքների՝ MgO-ի քլորացման գործընթացը կախված է քլորացնող նյութի բնույթից և թրծման ամբողջ ընթացքում ընթանում է տարբեր ռեժիմներով. NH_4Cl և $CaCl_2$ -ի առկայությամբ՝ կինետիկական, իսկ NaCl-ի առկայությամբ՝ դիֆուզիոն ռեժիմներով: Fe^{2+} օքսիդի քլորացման դեպքում ջերմաստիճանը բարձրացնելիս *n*₁-ի արժեքը փոքրանում է, մինչդեռ *n*₂-ի արժեքը՝ մեծանում: Մագնեզիումի օքսիդի դեպքում ջերմաստիճանը բարձրացնելիս *n*-ի արժեքը փոքրանում է, ինչը նույնպես կապված է մագնեզիումի քլորիդի՝ հեղուկ ֆազի առաջացման հետ: Ջերմաստճանի բարձրացումը բոլոր դեպքերում նպաստում է չափնելային ցանցի քայքայմանը և ազատ ֆազերի առաջացմանը, որից օքսիդների քլորացման արագությունն աճում է:

Ինչպես նշվում է [2] MgO-ի քլորացումը քրոմիտից ամբողջովին չի ընթանում, քանի որ մագնեզիումի մի մասը կապված է քրոմիտի և ալյումինատի ձևով և դժվար է քլորացվում: Ըստ երևույթին, դա է պատճառը, որ նշված պայմաններում Cr_2O_3 -ը և Al_2O_3 -ը բոլորովին չեն քլորացվում:

Ելնելով Սակովիչի՝ $K_C = nK^{1/n}$ բանաձևից [7] և *K*-ի արժեքներից՝ կարելի է որոշել ռեակցիայի արագության արժեքները՝ քրոմիտի բաղադրության մեջ գտնվող FeO-ի և MgO-ի տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ քլորացման ռեակցիաների համար:

Ջրոմիտների՝ տարբեր քլորացնող նյութերով քլորացման գործընթացի արագության հաստատունի արժեքները՝ կախված ջերմաստիճանից

T, K	FeO						MgO		
	NH ₄ Cl		NaCl		CaCl ₂		NH ₄ Cl	NaCl	CaCl ₂
	Kc'	Kc''	Kc'	Kc''	Kc'	Kc''	Kc		
973	0,0783	0,0586	0,053	0,045	0,119	0,185	0,0373	0,0193	0,152
1273	0,0498	0,070	0,324	0,26	0,426	0,60	0,0398	0,042	0,206
1373	0,096	0,073	0,38	0,68	0,639	0,875	0,0742	0,055	0,225

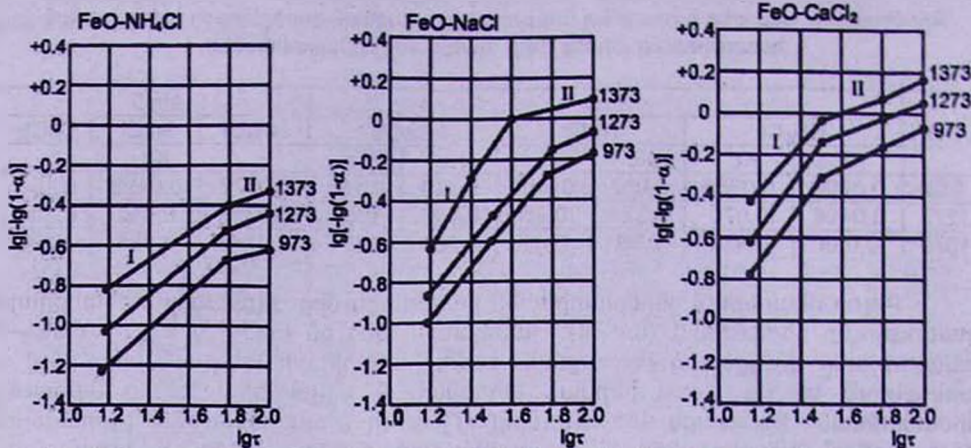
Բոլոր դեպքերում ջերմաստիճանի բարձրացումից քլորացման ռեակցիայի արագությունը մեծանում է (աղ. 4): Հատկապես մեծ են FeO-ի և MgO-ի CaCl₂-ի առկայությանը զուգընթաց քլորացման ռեակցիաների արագությունները, ինչը և հաստատում են նկ. 1-ում բերված փորձնական տվյալները: IgKc-ի կախումը ջերմաստիճանի հակառակ մեծությունից(1/T), թույլ է տալիս հաշվել քլորացման ակտիվացման էներգիաների (Ea) արժեքները FeO-ի և MgO-ի քլորացման ռեակցիաներում՝ տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ (նկ.2 և 3):

Աղ. 5-ում ներկայացված են Ea-ի արժեքները:

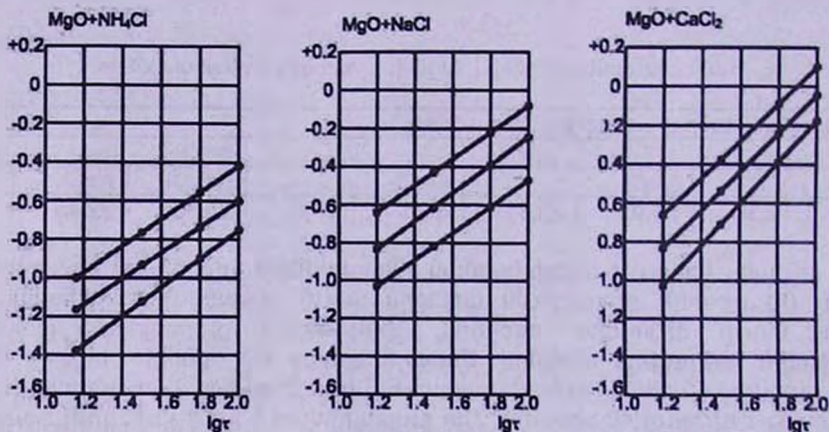
Ea-ի արժեքները FeO-ի և MgO-ի քլորացման ռեակցիաներում

Ակտիվացման էներգիայի արժեքները, կՋ/մոլ								
FeO						MgO		
NH ₄ Cl		NaCl		CaCl ₂		NH ₄ Cl	NaCl	CaCl ₂
63,32	11,39	56,95	23,31	46,5	17,6	25,38	32,45	10,79

Ինչպես երևում է ակտիվացման էներգիաների թվային արժեքներից, իրոք, երկաթի (II) օքսիդի քլորացումն առաջին փուլն ընթանում է կինետիկական և երկրորդ փուլը՝ դիֆուզիոն ռեժիմով, իսկ MgO-ի քլորացումն ընթանում է ամբողջովին դիֆուզիոն ռեժիմով: Սակայն երկաթ (II) օքսիդի երկրորդ փուլի և MgO-ի քլորացման ռեակցիաների համար Ea-ի արժեքները մի փոքր ավելի մեծ են, քան բնորոշ է դիֆուզիոն ռեժիմին: Դա բացատրվում է FeCl₃-ի հեղուկ ֆազի առաջացմամբ, որը, ինչպես նաև հեղուկ MgCl₂-ը, ստեղծում են որոշ դիֆուզիոն դժվարություններ: Դա զգալիորեն ազդում է Ea-ի արժեքների վրա, ուի՝ 1-ից փոքր արժեքների դեպքում:



Նկ. 2. Քրոմիտի թրծման գործընթացում $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ -ի կախումը $\lg\tau$ -ից՝ FeO -ն տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ քլորացնելիս



Նկ. 3. Քրոմիտի թրծման գործընթացում $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ -ի կախումը $\lg\tau$ -ից՝ MgO -ն տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ քլորացնելիս

Երկաթի (II) և մագնեզիումի օքիդների քլորացման պրոցեսը՝ քրոմիտների տարբեր քլորացնող նյութերի առկայությամբ թրծման պրոցեսի համար ներկայացված է ստորև:

$$\text{Ընդհանուր առմամբ՝ } K_c = K_0 e^{E_w/RT};$$

Երկաթ (II) օքսիդի համար՝

$$\text{NH}_4\text{Cl-ի առկայությամբ՝ } K_c' = 1.2 e^{3318/RT}$$

$$\text{NaCl-ի առկայությամբ՝ } K_c' = 0.1 e^{2970/RT}$$

$$\text{CaCl}_2\text{-ի առկայությամբ՝ } K_c' = 0.6 e^{1925/RT}$$

$$K_c' = 1.2 e^{1383/RT}$$

$$K_c' = 0.1 e^{2415/RT}$$

$$K_c' = 0.6 e^{918/RT}$$

K_c -ի արժեքներից նույնպես երևում է, որ քրոմիտների քլորացման պրոցեսն ավելի արդյունավետ է մեծ արագությամբ է ընթանում CaCl_2 -ի առկայությամբ:

Ստացված փորձագիտական և կինետիկական վերլուծության արդյունքները կարող են օգտագործվել քրոմիտներից մետաղական քրոմի ստացման տեխնոլոգիական գործընթացներում:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Киреева М.В., Житкова Т.Н., Белова Н.Н., Мясникова Л.Я. Химия и технология хромовых соединений. - М.: Химия, 1966.
2. Шибнева Т.С., Фефелова Г.Ф. Селективное хлорирование хромовых руд и концентратов // Сб. тр. / УНИХИМ.- Свердловск, 1966. - Вып.12. - С. 152-154.
3. Пономорев А.И. Методы химического анализа железных, титано-магнетитовых и хромовых руд. - М., 1966.
4. Ерофеев Б. В., Соколова Н.Д. Таблицы для расчетов по топохимическому уравнению. - Минск Изд. АН БССР, 1963.
5. Сакович Г.В. Ученые записки Томского университета. -Томск, 1955. - N 26.
6. Frost A. A., Pearson R. Y. Kinetic and mechanism. 2ed. - New-York, London, 1961.
7. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ.-Томск: Изд. Томского университета, 1958.
8. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. - Томск, 1963.

ՀԱՅԴ. Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 03.07.2008:

В.А. МАРТИРОСЯН, А.А. АЙВАЗЯН, Н.Н. АКОПЯН, М.Э. САСУНЦЯН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ХРОМИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Исследуются кинетические закономерности процесса обжига хромитов в присутствии хлорсодержащих веществ. Показано, что при хлорировании хромитов в присутствии хлорсодержащих веществ селективно хлорируются только оксиды железа и магния. Полученные экспериментальные данные были подвергнуты кинетическому анализу. Выведены общие кинетические уравнения, описывающие процесс хлорирования хромитов.

Ключевые слова: кинетика, обжиг, хлорирование, железо, магний, хромит.

V.H.MARTIROSYAN, A.A.AYVAZIAN, N.N.HAKOBYAN, M.E.SASUNTSYAN

REGULARITIES OF CHROMITE KILNING PROCESS IN PRESENCE OF THE CHLORINATION AGENTS

The kinetic regularities of iron and magnesium oxides, containing in chromite of kilning process in presence of the chlorination agents are discussed. Experimentally it is established that during chlorination process of the chromites the iron and magnesium oxides are chlorinated selectively. The results of experiments are to expose the kinetic analysis. The total kinetic formulas for the chromites chlorination process are deduced.

Keywords: kinetic, kiln, chlorination, iron, magnesium, chromite.