

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С РАСПЛАВОМ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА

Процессы хлорирования руд, концентратов и ферросплавов в расплаве хлоридов связаны с получением значительных количеств расплавов, содержащих хлориды железа, на образование которых затрачивается дорогостоящий хлор. Расплавы, помимо хлоридов железа, содержат большое количество примесей и вследствие этого не могут найти применения. Наиболее рациональным путем использования таких расплавов является их переработка с регенерацией хлора.

Большой интерес представляют методы, основанные на вытеснении хлора кислородом с одновременным получением окиси железа [1 - 3].

Хлор может быть регенерирован при действии кислорода или кислородсодержащих газов [1,2] на расплав, содержащий хлориды железа. Процесс регенерации хлора из расплава $\text{NaCl} - \text{FeCl}_2$ предложено проводить при температурах $400 - 750^\circ\text{C}$ в аппарате шахтного типа с насадкой из гранул [3].

Литературные данные свидетельствуют о возможности регенерации хлора из расплавленных хлоридов железа, однако отсутствуют данные о систематическом исследовании этого процесса. Целью настоящей работы явилось изучение влияния норм технологического режима на скорость и полноту вытеснения хлора при действии кислородсодержащих газов на расплав хлоридов железа.

Опыты проводили при барботаже воздуха или смесей его с кислородом через расплав хлоридов железа и натрия. В фарфоровую пробирку диаметром 35 и высотой 300 мм, находящуюся в печи, помещали 100 г смеси хлоридов и после достижения заданной температуры начинали подачу газа окислителя (табл.1)

Температуру измеряли термопарой хромель -- алюмель и поддерживали постоянной с помощью электронного потенциометра ЭПВ2-11А. Расход газа контролировали по показаниям реометра и поддерживали постоянным с помощью маностата. Хлор из газа после реактора поглощали раствором иодистого калия; для изучения динамики процесса поглотители меняли через 10 - 15 мин. По результатам анализов вычисляли текущую скорость выделения хлора

$$\omega_{\tau} = m / \Delta \tau \text{ г Cl}_2 / \text{мин},$$

где m — количество хлора, г; $\Delta\tau$ — длительность отбора газа на анализ, мин.

После окончания опыта систему продували азотом для полного вытеснения хлора. Остаток в реакторе анализировали на содержание хлоридов и окиси железа. Условия проведения опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия проведения опытов

Номер опыта	Продолжительность, ч	Расход воздуха, л/ч	Состав исходного расплава, мас. %*			Примечание
			FeCl ₂	FeCl ₃	MnCl ₂	
1 - 7	1	12,0	45,30	-	4,09	Температура** 400 - 850°С
8	2	6	18,12	-	1,63	
9	1,3	9	18,12	-	1,63	
10	2,5	18	18,12	-	1,63	
11	4,0	24	18,12	-	1,63	
12	2	12,0	7,82	0,87	0,45	
13	1	12,0	18,12	-	1,63	
14	1,5	12,0	27,18	-	2,45	
15	2,5	12,0	45,30	4,36	2,24	
16	1,5	12,0	27,3	0,65	1,75	В газе 50 об.% O ₂
17	0,8	12,0	27,3	0,65	1,75	98 об.% O ₂

* Остальное — хлористый натрий.

** Все другие опыты проведены при 850°С.

Повышение температуры приводит к росту средней скорости и полноты выделения хлора (рис. 1, кривые ω и X). В интервале 400 - 700°С выделение хлора незначительно — при 700° степень регенерации хлора составляет 3%; основным продуктом процесса является хлорное железо. При 400° образуются следы хлора, а концентрация FeCl₃ в расплаве достигает 24,5%. Повышение температуры вызывает уменьшение содержания хлорного железа в расплаве (кривая С) вследствие испарения.

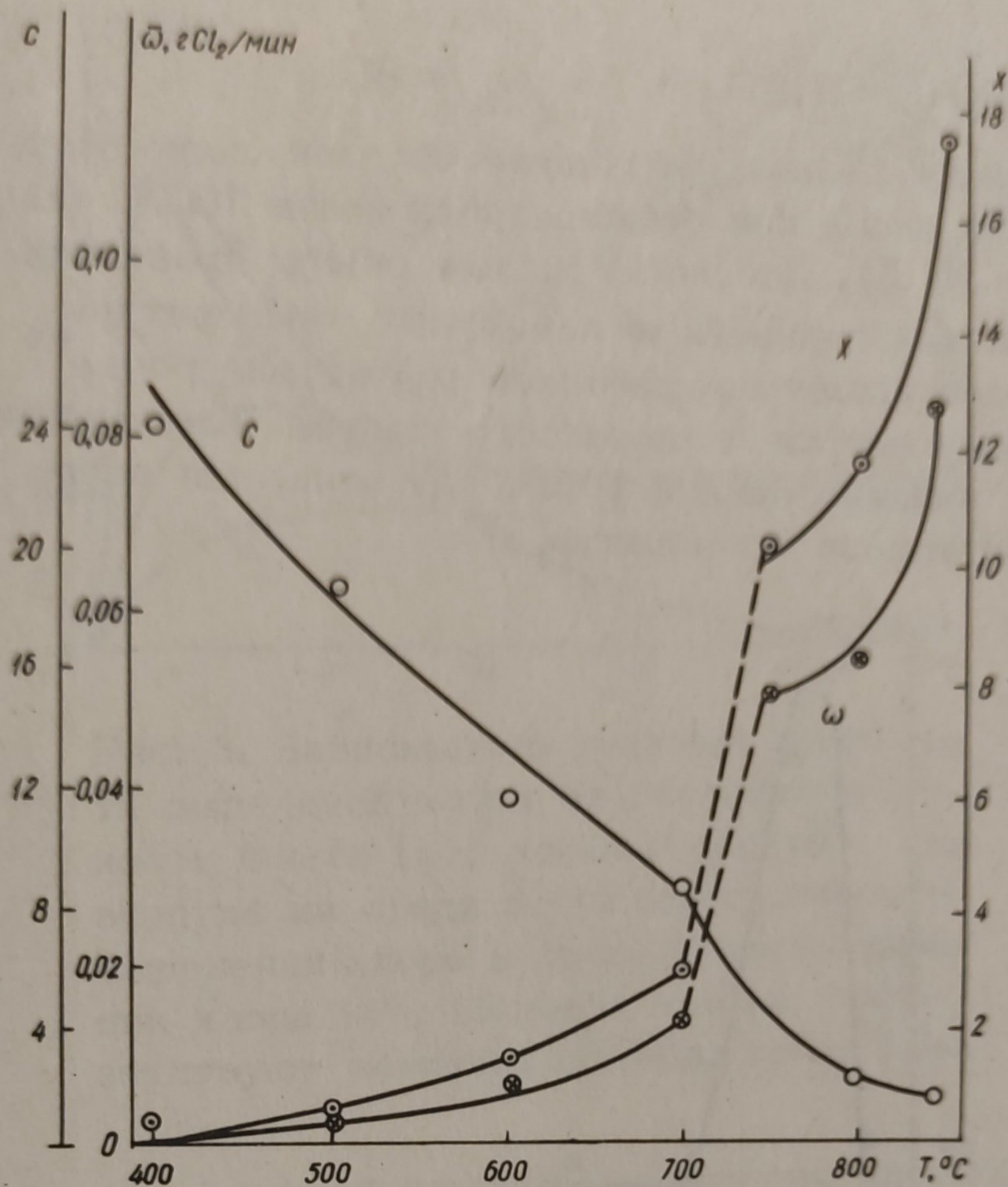
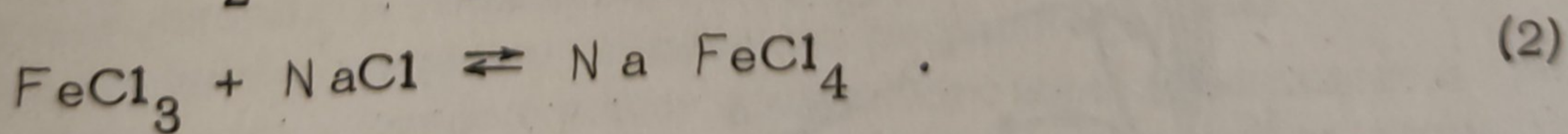
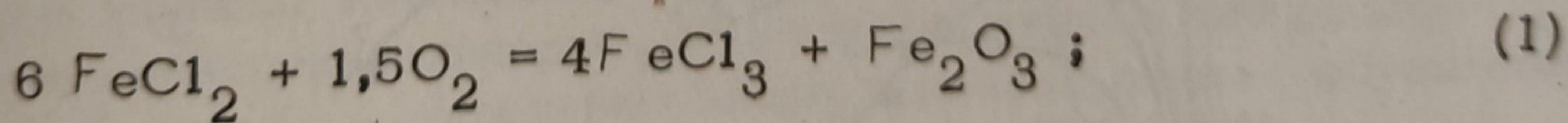


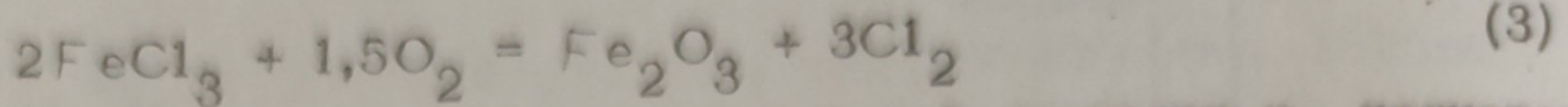
Рис. 1. Влияние температуры на степень и среднюю за опыт скорость регенерации хлора; C -- концентрация $FeCl_3$ в конечном расплаве, мас.%. ω -- средняя скорость регенерации хлора, г Cl_2 /мин; x -- степень регенерации хлора.

Суммарный процесс описывается уравнениями:



С ростом температуры равновесие реакции (2) смещается влево, возрастает давление пара хлорного железа [4], большая его часть испаряется и конденсируется в холодных частях реактора.

Одновременное повышение концентрации свободного хлорного железа вследствие диссоциации $Na FeCl_4$ и рост скорости взаимодействия хлорного железа с кислородом по реакции



обуславливают резкое увеличение средней скорости и полноты регенерации хлора при температурах выше 700°C (см. рис. 1, кривые ω и X). Все последующие опыты проводили при 850°C , так как дальнейшее повышение температуры вызывает значительное испарение расплава вследствие роста давления пара хлорида натрия и хлористого железа. Кажущаяся энергия активации найдена равной 10500 кал/моль для всего исследованного интервала температур.

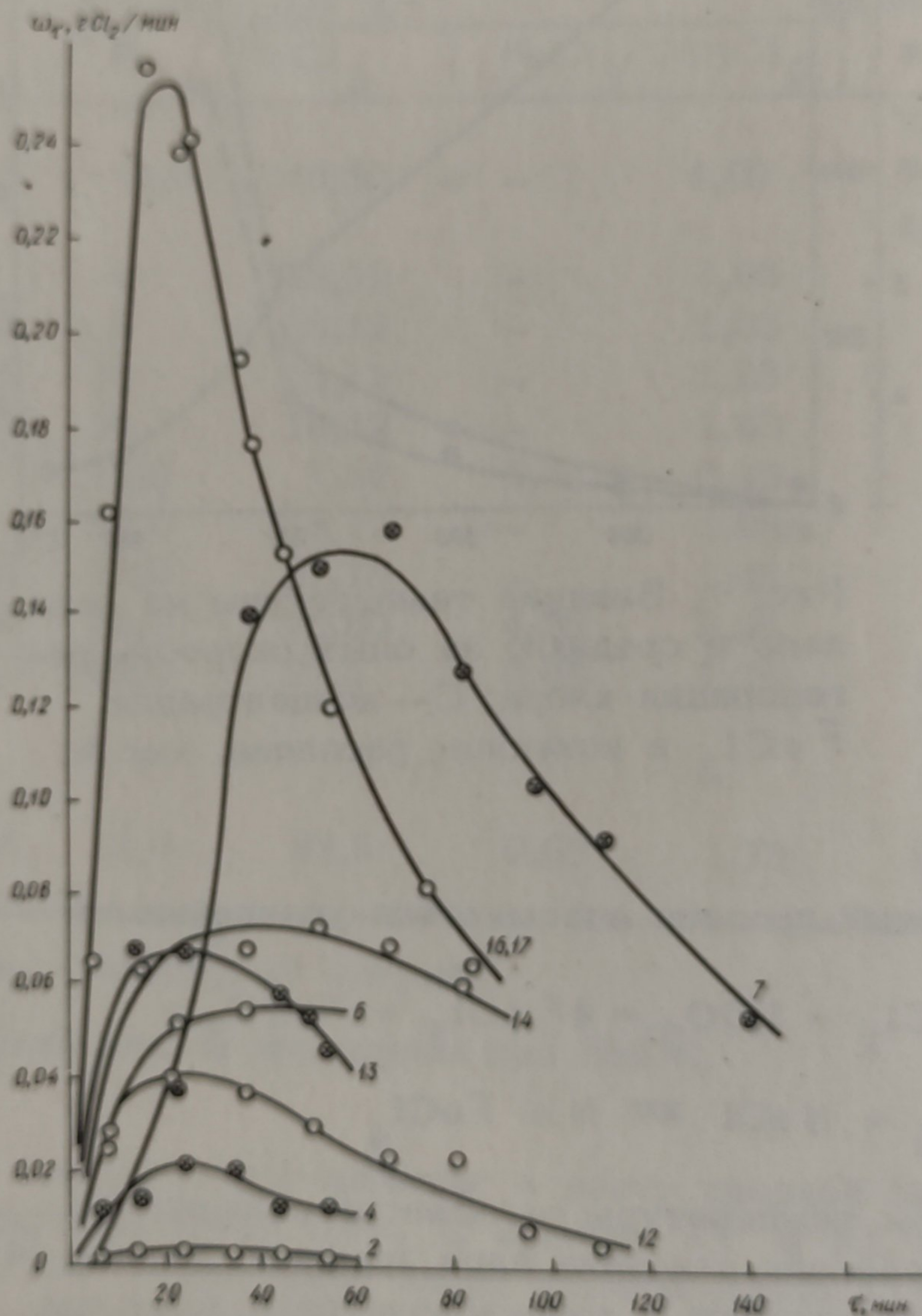


Рис. 2. Зависимость текущей скорости выделения хлора от продолжительности опыта при различных условиях. (Номера кривых соответствуют номерам опытов, табл. 1).

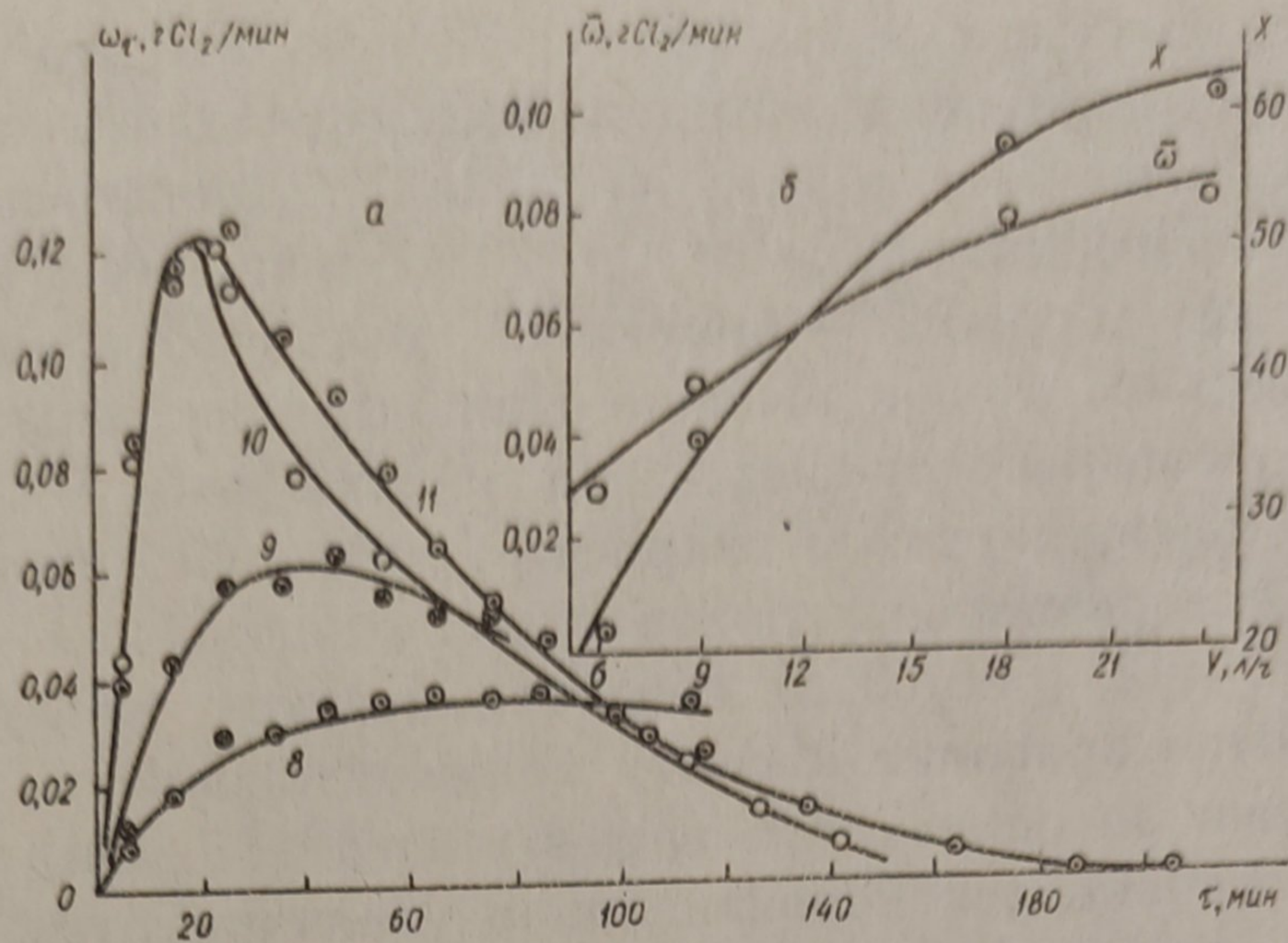


Рис. 3. Зависимость текущей скорости выделения хлора от продолжительности опыта (а); влияние расхода воздуха на среднюю за опыт скорость выделения хлора и степень регенерации хлора (б). (Номера кривых соответствуют номерам опытов, табл. 1.)

Зависимость текущей скорости выделения хлора ω_{τ} от продолжительности опыта одинакова для различных условий (рис. 2 и рис. 3, а): в начале опыта она возрастает до максимальной величины, которая зависит от температуры (кривые 2, 4, 6, 7), концентрации хлористого железа в расплаве (кривые 12, 13, 14) и концентрации кислорода в газе (кривые 7, 16, 17), а также расхода воздуха (кривые 8 - 11). В дальнейшем текущая скорость выделения хлора уменьшается по мере окисления хлоридов железа. Аналогичная зависимость была установлена в случае окисления твердого хлористого железа кислородом [5]. Низкая скорость выделения хлора в начале опыта обусловлена образованием хлорного железа по реакции (1).

Увеличение концентрации хлористого железа в исходном расплаве приводит к росту текущей скорости выделения хлора (кривые 12 - 14). После достижения максимума текущая скорость выделения хлора пропорциональна концентрации хлоридов железа в расплаве. Средняя за опыт скорость выделения хлора $\bar{\omega}$ пропорциональна среднелогарифмической концентрации хлоридов железа в степени 0,5, так как в данном случае учитывается начальный период образования хлорного железа.

Кривая 16 проходит выше кривой 7 (рис. 2), что свидетельствует об увеличении скорости взаимодействия с ростом концентрации кислорода в газе до 50 об.%. Дальнейшее повышение содержания кислорода до 98 % не приводит к какому-либо изменению скорости – кривая 17 практически совпадает с данными опыта, 16. Малое влияние концентрации кислорода в газе на скорость регенерации хлора обусловлено, вероятно, тем, что процесс контролируется скоростью диффузии хлоридов железа из объема расплава к поверхности раздела газ – расплав.

Кривые 8 – 11 (рис. 3, а) свидетельствуют, что увеличение расхода воздуха приводит к росту текущей скорости выделения хлора. Средняя за одинаковое время опыта (80 мин) скорость процесса и степень регенерации хлора увеличиваются с ростом расхода воздуха (кривые $\bar{\omega}$ и X, рис. 3, б). Путем обработки опытных данных нашли, что средняя за время опыта скорость выделения хлора пропорциональна расходу газа в степени 0,85.

Кислород малорастворим в хлоридных расплавах, и суммарная скорость процесса определяется, помимо других факторов, поверхностью соприкосновения газа с расплавом.

При пузырьковом режиме барботажа величина пузырьков мало зависит от расхода газа, поэтому поверхность контакта газ – расплав приблизительно пропорциональна расходу газа. Рост реакционной поверхности вызывает увеличение скорости процесса регенерации хлора.

Важно отметить, что в процессах хлорирования окислов, когда газ малорастворим в расплаве, процесс контролируется стадией абсорбции хлора, и скорость его сильно зависит от расхода хлора. Так, при хлорировании окиси магния скорость процесса пропорциональна расходу хлора в степени 0,75 [6], а при хлорировании двуокиси титана – в степени 0,85 [7]. Очевидно, обратный процесс – окисление хлоридов железа – в значительной мере зависит от поверхности контакта газа с расплавом и скорости диффузии хлоридов железа к поверхности раздела газ – расплав.

Процесс окисления хлоридов железа кислородом в расплаве осложнен испарением хлорного железа. В условиях опытов объем газового пространства над расплавом был недостаточным для полного окисления паров хлорного железа, вследствие чего от 15 до 45% хлорного железа конденсировалась в холодной части реактора. Использование кислорода в данных опытах изменялось от 10 до 36,6%. Вследствие низкой степени

использования кислорода концентрация хлора в газе при работе на воздухе не превышала 10 об.%. По аналогии с другими барботажными процессами можно предполагать, что использование кислорода может быть повышено увеличением высоты слоя расплава в реакторе и увеличением объема газового пространства над расплавом.

Зависимость средней удельной скорости выделения хлора ($\bar{\omega}_y$ кг Cl₂/кг расплава·с) от исследованных факторов выражается уравнением

$$\bar{\omega}_y = K_0 \cdot e^{\frac{10500}{RT}} \cdot v \cdot C^{0,85} \cdot C_0^{0,5}, \quad (4)$$

где v — линейная скорость газа в свободном сечении реактора, м/с; C — суммарная концентрация хлоридов железа в расплаве, мас%; K_0 — постоянная, зависящая от конструкции реактора и концентрации кислорода. Для опытов, проведенных с воздухом при температурах 750 – 850°С постоянная K_0 найдена равной $3,00 \cdot 10^{-2}$; среднеквадратичная ошибка составляет 11,2%. Для опытов в интервале 400 – 700°К K_0 равна $1,14 \cdot 10^{-2}$ со среднеквадратичной ошибкой 9,0%.

По данным настоящего исследования, эффективность процесса регенерации хлора определяется поверхностью контакта газ-расплав и зависит от температуры, концентрации хлоридов железа в расплаве и кислорода в газе. В соответствии с уравнением (4) удельная скорость выделения хлора может быть повышена путем увеличения линейной скорости газа-окислителя и температуры. Максимальная температура ограничена испарением хлорида натрия, а допустимый расход газа зависит от конструкции хлоратора. Для достижения высокой степени регенерации хлора и использования кислорода необходимо окисление паров хлорного железа в газовой фазе над расплавом. Оптимальные условия процесса: температура 800 – 850°С, нагрузка по газу 240 – 300 нм³/т расплава, ч.

Выводы

Изучено влияние температуры, расхода воздуха и концентрации хлоридов железа в смеси с хлористым натрием на скорость и полноту регенерации хлора. Кажущаяся энергия активации равна 10 500 кал/моль. Средняя за опыт скорость выде-

ления хлора пропорциональна расходу воздуха в степени 0,85 и средней концентрации хлоридов в расплаве в степени 0,5.

Л и т е р а т у р а

1. Печковский В.В., Амирова С.А., Воробьев Н.И. Авт. свид. СССР 61124 от 9.03.64
2. Тадасу Кино, Матаэмон Окуи, Сигэси Сасаки. Пат. Японии 12582, заявл. 13.01.68., опубл. 7.05.70.
3. Vann W. E. Maures J. F. Пат. США, 3376112, заявл. 3.08.65, опубл. 2.04.68.
4. Галицкий Н.В., Минина К.П. Общая и прикладная химия. Минск, вып. 1, с. 35, 1969.
5. Тетеревков А.И., Вильнянский Я.Е., Лапшина М.В. Ж. прикл. хим. 43, №3: 487 (1970).
6. Тетеревков А.И., Вильнянский Я.Е., "Изв. вузов. Химия и химическая технология", 6, №5, 874 (1963).
7. Безукладников А.Б. Канд. дис. г.Березники, 1963.