

ОЧИСТКА КОРУНДА ОТ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА ОБРАБОТКОЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

П. Г. УСОВ, А. Т. ВРЛЯ

(Представлена научным семинаром
кафедры технологии силикатов)

В настоящее время основным промышленным способом тонкого измельчения обожженного глинозема и корунда является вибропомол с использованием стальных шаров [1, 2]. При таком измельчении происходит большой намол железа, которое в форме различных окислов прочно удерживается на поверхности высокодисперсных частиц корунда. Железо в любой форме является одной из наиболее вредных примесей в глиноземе, идущем на производство высококачественных диэлектрических материалов, поэтому его удаляют обработкой раствором соляной кислоты. Метод состоит из следующих операций: глинозем в емкости заливается раствором соляной кислоты и перемешивается; суспензия на водяной бане нагревается до 70—80° С, после чего раствор сливается, а плотный остаток промывается дистиллированной водой [3]. Этот метод имеет ряд недостатков:

1) высокую трудоемкость при работе с большими партиями материала,

2) большую потерю тонкодисперсных фракций глинозема.

Для очистки корунда от окислов железа нами был испытан метод обработки сухого порошка газовой смесью из окиси углерода с четыреххлористым углеродом. При сухом способе обработки железо в форме хлоридов удаляется в виде газовой фазы, и обработанный материал не нуждается в промывке водой. Метод хлорирования используется в производстве редких металлов, при получении хлоридов железа из окислов и при химической очистке каолина [4,5]. Обработывался электроплавленный белый корунд с размером зерен мельче 3 мк, размолотый в сухом состоянии в вибромельнице М-10 стальными шарами. Количество намолотого железа в нем составляло 1,15% от веса материала. Корунд в кварцевой лодочке помещался в кварцевую трубу реактора, которая нагревалась до заданной температуры в трубчатой печи с силитовыми нагревателями. После достижения заданной температуры в трубу с корундом вдувалась газовая смесь $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$. Выходящий из реактора газ пропускался через поглотительные растворы для улавливания хлоридов железа и алюминия (рис. 1). В растворе определялось количество вынесенного хлорида железа и алюминия из реакционной зоны (из корунда).

На рис. 2 приведена зависимость степени превращения окислов железа в навеске материала в хлориды, извлеченного железа в виде FeCl_3 из корунда от температуры. Время хлорирования при каждой темпера-

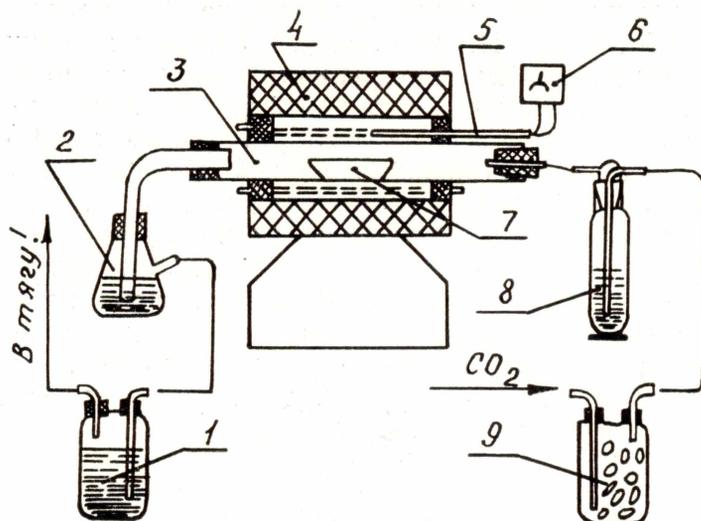
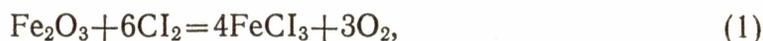


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования процесса обогащения корунда от окислов железа в газовой фазе: 1) и 2) поглотительные склянки с дистиллированной водой, подкисленной х. ч. HCl и х. ч. HNO₃; 3) кварцевая труба реактора; 4) трубчатая электропечь на силовых нагревателях; 5) платина-платинородиевая термопара; 6) милливольтметр; 7) кварцевая лодочка; 8) поглотительная склянка с CCl₄; 9) поглотительная склянка с CCl₂.

туре поддерживалось равным 15 минутам. В интервале температур от 300 до 600°С степень превращения окислов железа, содержащихся в корунде, почти линейно увеличивается с ростом температуры. В диапазоне температур 600—800°С процент превращенного железа в хлорид является величиной практически постоянной, равной 40%. Это явление вызвано тем, что скорость превращения на линейном участке кривой в основном определяется упругостью пара FeCl₃. Образование FeCl₃ можно представить следующими реакциями:



Суммируя (1) и (2), получим

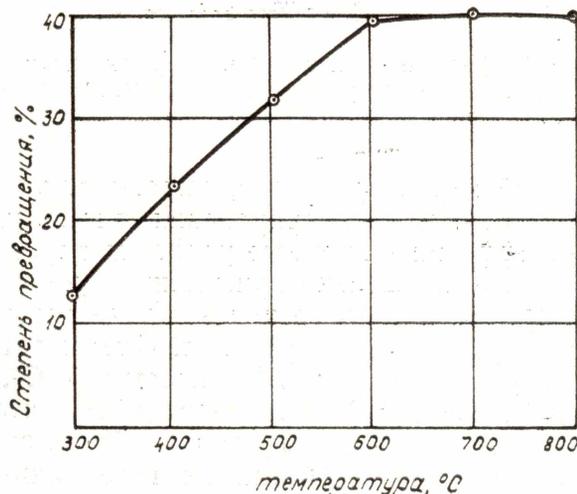


Рис. 2. Рост степени превращения окислов железа в навеске материала в хлориды при увеличении температуры.

Вторая стадия реакции (2) смещает равновесие (3) вправо, что хорошо согласуется с работами В. И. Спицина [7]. Углерод в реакции обладает каталитическим действием, значительно снижая начало взаимодействия окислов железа с хлором [7], так уже при температуре 300°C степень превращения окислов железа в хлорид достигает $12,8\%$, в то время как упругость пара FeCl_3 становится равной атмосферному давлению только при 320°C [8]. Поэтому можно полагать, что вторым фактором, влияющим на скорость химической реакции в интервале температур $300\text{--}600^{\circ}\text{C}$, является степень диссоциации четыреххлористого углерода. Во второй стадии в зоне температур $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ процесс в основном лимитируется временем хлорирования. При увеличении времени пропускания газовой смеси $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ через реактор потери веса навески обрабатываемого материала значительно возрастают и могут достигать $7,16\%$ при хлорировании ее в течение 60 мин.

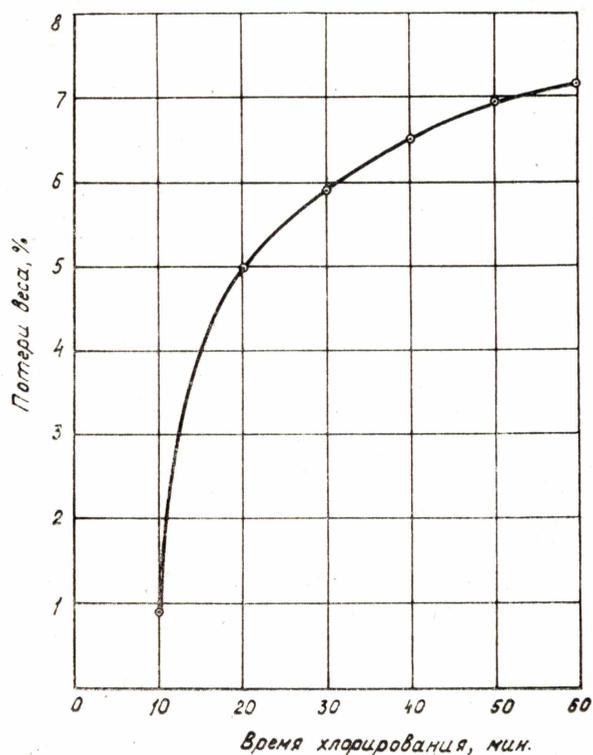


Рис. 3. Увеличение потери веса порошка корунда от времени хлорирования при температуре 850°C .

Экспоненциальный характер кривой, выражающей зависимость потерь веса материала от времени хлорирования (рис. 3), указывает на преобладающую роль диффузии в процессе удаления паров хлоридов железа. Удаление идет более интенсивно при уменьшении толщины слоя обрабатываемого материала в лодочке или в случае применения перемешивания порошка в процессе хлорирования. С температуры 600°C начинает хлорироваться окись алюминия. Количество Al_2O_3 , потерянное навеской в форме AlCl_3 , при 600°C составляет $0,474\%$, что согласуется с данными других авторов [7]. При нагревании обогащаемого порошка до температуры 700°C и выше в отработанном газе начинает появляться FeCl_2 , на что указывает зеленая окраска поглотительных растворов. Это явление обычно имеет место, когда после диссоциации CCl_4 в реакторе появляется большое количество углерода, не вступившего в реакцию.

Вероятно, что реакции протекают в этом случае по следующей схеме:

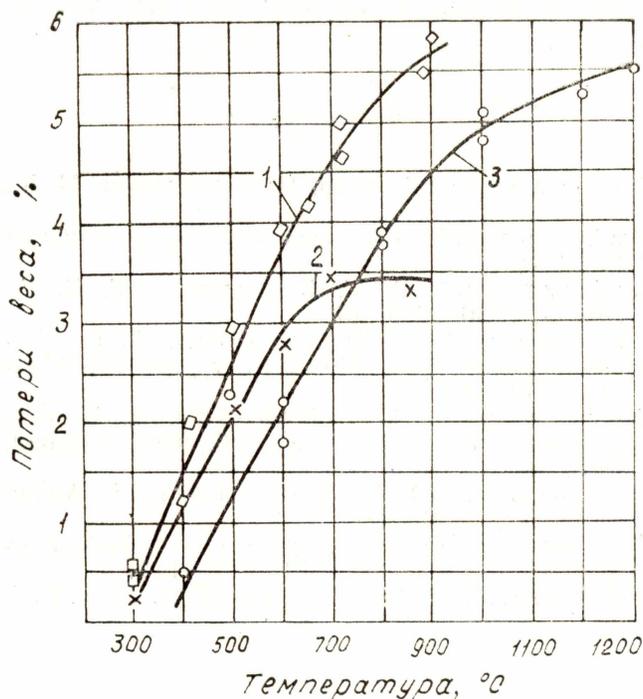
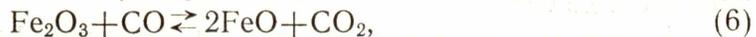


Рис. 4. Зависимость потерь веса порошка обогащаемого материала от температуры при времени хлорирования равном 15 мин.: 1) навеска порошка белого корунда весом 4 г; 2) навеска порошка белого корунда весом 20 г; 3) навеска хромистого корунда весом 20 г.

Образование FeCl_2 в аналогичных условиях отмечается и другими авторами [4], которыми определено, что в интервале температур $700\text{--}730^\circ\text{C}$ в общем количестве выделившихся хлоридов железа содержится 25% FeCl_2 . Поскольку давление пара FeCl_2 достигает 760 мм рт. ст. только при $1012\text{--}1026^\circ\text{C}$ [8], то снижение роста потерь веса обогащаемого материала при температурах, превышающих 600°C , возможно, объясняется увеличением количества образовавшегося FeCl_2 (рис. 4). Появление хлоридов двухвалентного железа не дает возможности полностью очистить корунд от намолотого железа, так как при высоких температурах значительно возрастают потери окиси алюминия, что является крайне нежелательным. При хлорировании порошка корунда, нагретого до 500°C в течение 40 мин., содержание примеси железа в нем снижается с 1,15% до 0,06%, что является вполне приемлемым для производства высококачественного диэлектрика на основе окиси алюминия.

Выводы

1. Очистка корунда от железа обработкой газовой смесью более технологична. Этот способ может быть непрерывным и полностью механизированным.

2. Интенсивное удаление примесей железа при обогащении корунда происходит в интервале температур 500—600°C. В течение 40 мин обработки газовой смесью $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ содержание железа в корунде понижается до 0,06%.

3. Повышение температуры хлорирования свыше 600°C ведет к удалению высокодисперсной фракции корунда и может существенно снизить качество его очистки из-за образования значительного количества FeCl_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Богородицкий и др. Радиокерамика. М.-Л., Госэнергоиздат, 1963, 140.
2. И. С. Кайнарский. Процессы технологии огнеупоров. М., «Металлургия», 1969, 167—170.
3. И. С. Кайнарский, А. Г. Караулов, Г. Е. Гнатюк. «Огнеупоры», «Металлургия», 1966, № 5, 46.
4. О. М. Гвоздева, А. П. Мастерова, А. С. Кабышев. Хлорирование лопаритовых концентратов. Сб. науч. трудов ГИРЕДМЕТА, т. 1, М., «Металлургия», 1959, 571—589.
5. А. И. Августиник, В. В. Коробкина. Химическое обогащение каолинов и способы улучшения процесса их обезжелезивания. Труды ГИКИ. Вып. 1 (48), Л., 1968, 3.
6. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. Анализ минерального сырья. Л., Ленгосхимиздат, 1956, 306.
7. П. П. Будников, Ф. Я. Харитонов. Керамические материалы для агрессивных сред. М., Стройиздат, 1971, 114—117.
8. Справочник химика. Т. 1, М.-Л., Госхимиздат, 1962, 605.