

*Н.М. Дуров, Г.С. Подгородецкий, В.В. Коровушкин*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ОГАРКОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦЕЛЬЮ УДАЛЕНИЯ МЕДИ

В настоящее время на российских металлургических предприятиях все более остро стоит вопрос улучшения качества выпускаемой продукции. В частности предприятия, специализирующиеся на производстве ферроникеля, столкнулись с проблемой удаления меди из огарков никелевого производства.

В металлургии широко применяется экстрагирование различных элементов с помощью хлора и его соединений [1 – 3]. Хлор может образовывать многочисленные соединения с элементами, образующими никелевые огарки. С целью изучения поведения элементов в сложных многокомпонентных системах был применен программный комплекс ИВТАНТЕРМО, разработанный Институтом высоких температур АН РФ. Алгоритм расчета в программе основан на минимизации энергии Гиббса. База данных комплекса включает более 3000 соединений по 97 элементам. В качестве вариативных переменных могут использоваться температура, давление, состав компонентов.

Для проведения анализа был принят средний химический состав никелевого огарка, %: 70 – 73 Ni, 1,5 – 2,5 Co, 1,0 – 2,0 Fe, 0,3 – 0,7 S, остальное – кислород. В расчете принят следующий химический состав системы, моли: 100 Ni, 2 Co, 2 Fe, 2 Cu, 1 S, 75 O<sub>2</sub>, 5 Cl. Хлор взят с небольшим избытком по сравнению со стехиометрическим для CuCl<sub>2</sub>. Кислород принят с избытком с учетом окислительной атмосферы. Давление 1 атм. В качестве вариативной переменной принята

температура 25 – 1500 °C (шаг расчета 25 °C). В расчете взято 78 соединений, в том числе 50 соединений в газовой фазе.

Графические результаты расчета твердых и газообразных фаз при хлорировании никелевого огарка приведены на рис. 1, 2, из которых видно, что во всем диапазоне температур основным соединением никеля является NiO. При температуре до 820 °C в небольших количествах (1,5 – 2,0 %) образуется конденсированный хлорид никеля, а при повышении температуры до 950 °C появляется газообразный. Его содержание не превышает 0,7 % от исходного количества никеля. Помимо NiCl<sub>2</sub>, в газовой фазе присутствуют другие компоненты (Ni, NiO, NiCl), однако их количество существенно меньше.

В отличие от никеля, медь может образовывать гораздо больше соединений в конденсированной и газовой фазах. Перераспределение меди между соединениями приведено на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что до температуры 500 °C хлорирование меди не происходит. Вся медь находится в виде конденсированного оксида (CuO). В интервале температур 550 – 750 °C основная доля меди (до 70 %) находится в виде конденсированного CuCl. Остальная часть меди переходит в газообразную форму в виде хлоридов. Наиболее вероятные газообразные со-

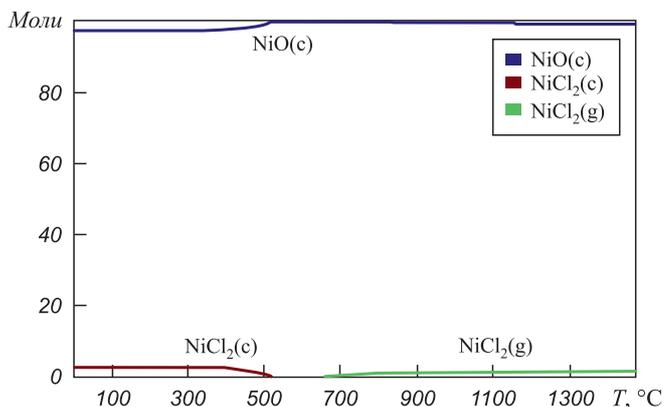


Рис. 1. Поведение соединений никеля при хлорировании огарка

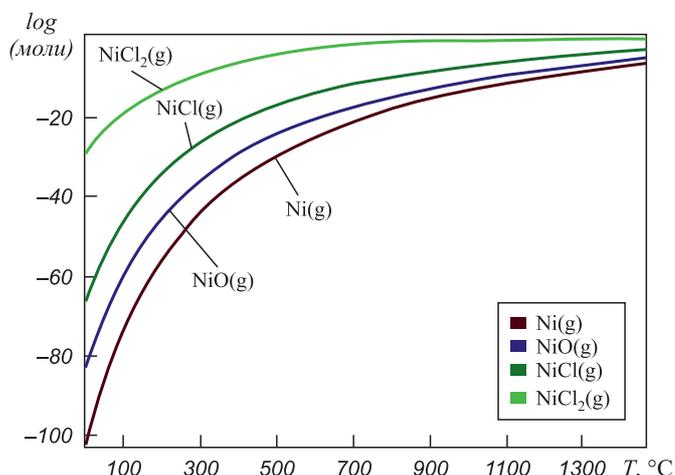


Рис. 2. Соединения никеля в газовой фазе

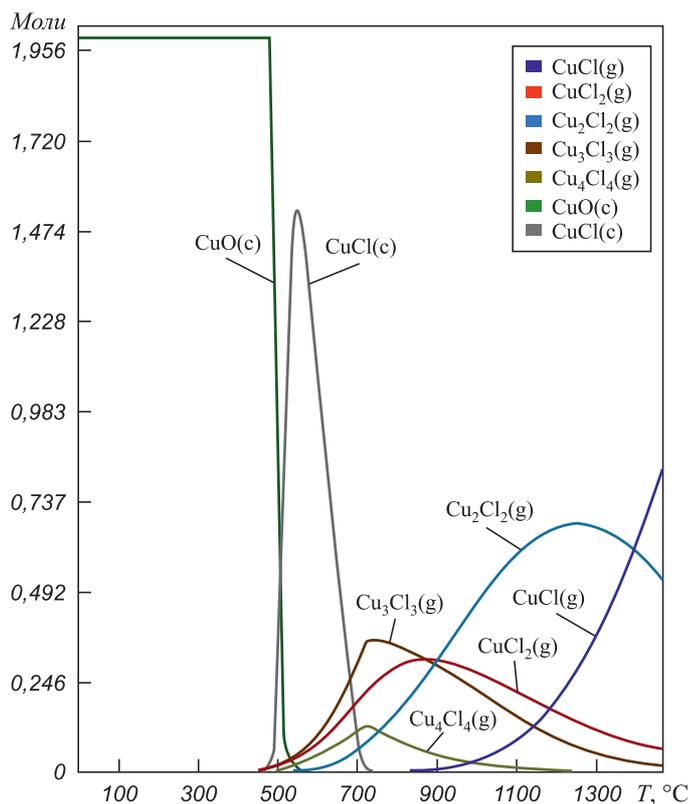


Рис. 3. Поведение соединений меди при хлорировании огарка

единения меди при этих температурах –  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ . При повышении температуры выше  $850^\circ\text{C}$  вся медь должна находиться в газовой фазе. Выше  $1200^\circ\text{C}$  наиболее вероятными соединениями становятся  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Содержание других газообразных соединений меди во всем интервале температур меньше  $10^{-5}$ .

Основная часть хлора содержится в виде соединений, упомянутых ранее. Однако, при небольшом избытке хлоринатора, часть хлора будет переходить в газовую фазу в виде молекулярного и атомарного хлора (рис. 4). Максимальное выделение хлора в газовую фазу (до 30 % от исходного количества) наблюдается в интервале температур  $400 - 1000^\circ\text{C}$ . При повышении температуры до  $1200 - 1250^\circ\text{C}$  выделение свободного хлора

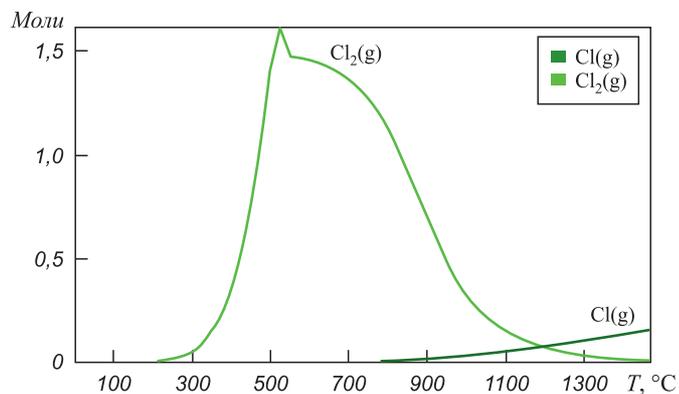


Рис. 4. Выделение молекулярного и атомарного хлора в газовую фазу

снижается до 1 – 3 % от поступления. Отсюда следует, что при хлорировании огарка в диапазоне температур до  $1100^\circ\text{C}$  выбросы хлора в атмосферу максимальны. Хлорирование при температурах  $1200 - 1250^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению содержания хлора в газовой фазе, что позволит существенно снизить неконтролируемые выбросы газообразного хлора.

#### Поведение компонентов огарка при введении в систему $\text{NaCl}$

Для определения необходимого количества вводимого хлоринатора был проведен расчет системы, моли: 100 Ni, 2 Co, 2 Fe, 2 Cu, 1 S, 75  $\text{O}_2$ , 1 – 10 NaCl (шаг 0,25). Давление 1 атм,  $t = 1250^\circ\text{C}$ .

Из результатов расчета следует, что никель находится в виде NiO, железо – в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , весь кобальт – в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и CoO. Распределение меди показывает (рис. 5), что теоретически максимально возможная степень перевода меди из оксида в газовую фазу составляет около 70 % при большом избытке (более 7 мольных %) NaCl.

Следует отметить, что содержание свободного хлора не превышает 0,005. Это подтверждает существенное снижение выбросов хлора при температурах выше  $1200^\circ\text{C}$ . Кроме того, увеличение содержания NaCl в диапазоне 1 – 8 сопровождается ростом испарения  $\text{CuCl}$  в виде газообразных  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Общие потери  $\text{CuCl}$  с газовой фазой превышают 50 %.

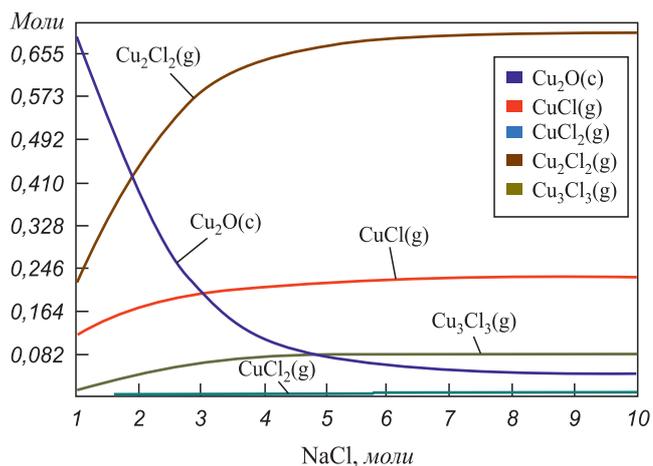


Рис. 5. Поведение меди при введении NaCl

Для определения влияния температуры на обезжелезивание огарка при введении хлорида натрия была рассчитана система, моли: 100 Ni, 2 Co, 2 Fe, 2 Cu, 1 S, 75 O<sub>2</sub>, 8 NaCl. Давление 1 атм,  $t = 600 - 1500$  °C (шаг 50).

Графические результаты расчета приведены на рис. 6.

При низких температурах (до 800 °C) основная часть меди находится в виде конденсированных CuO и CuCl. К температуре 1250 °C в больших количествах появляется Cu<sub>2</sub>O(c). В зоне температур 1000 – 1250 °C основное количество меди присутствует в виде хлоридов в

газовой фазе. Важной особенностью поведения компонентов огарка при добавках хлорида натрия является наличие свободного хлора (до 20 % от исходного количества) в газовой фазе при температуре 600 – 800 °C.

### Поведение компонентов огарка при добавках CaCl<sub>2</sub>

Для определения необходимых количеств добавок хлорида кальция при обезжелезивании провели расчет системы состава, моли: 100 Ni, 2 Co, 2 Fe, 2 Cu, 1 S, 75 O<sub>2</sub>, 1 – 5 CaCl<sub>2</sub> (шаг 0,25). Давление 1 атм,  $t = 1250$  °C. Результаты расчета приведены на рис. 7.

При температуре 1250 °C фазовый состав соединений меди практически не зависит от концентрации CaCl<sub>2</sub>. Почти совсем отсутствует конденсированный хлорид меди. Основные газообразные соединения меди – Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuCl, Cu<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Стабилизация фазового состава происходит при введении 1,5 молей CaCl<sub>2</sub>.

Для определения влияния температуры на обезжелезивание огарка при введении хлорида кальция была рассчитана система, моли: 100 Ni, 2 Co, 2 Fe, 2 Cu, 1 S, 75 O<sub>2</sub>, 2 CaCl<sub>2</sub>. Давление 1 атм,  $t = 600 - 1500$  °C (шаг 50). Результаты расчета приведены на рис. 8.

При температуре ниже 750 °C практически вся медь находится в конденсированных фазах CuO и CuCl. Конденсированный CuO присутствует в системе до 1250 °C. При более высоких температурах все соединения меди находятся в газовой фазе в виде Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,

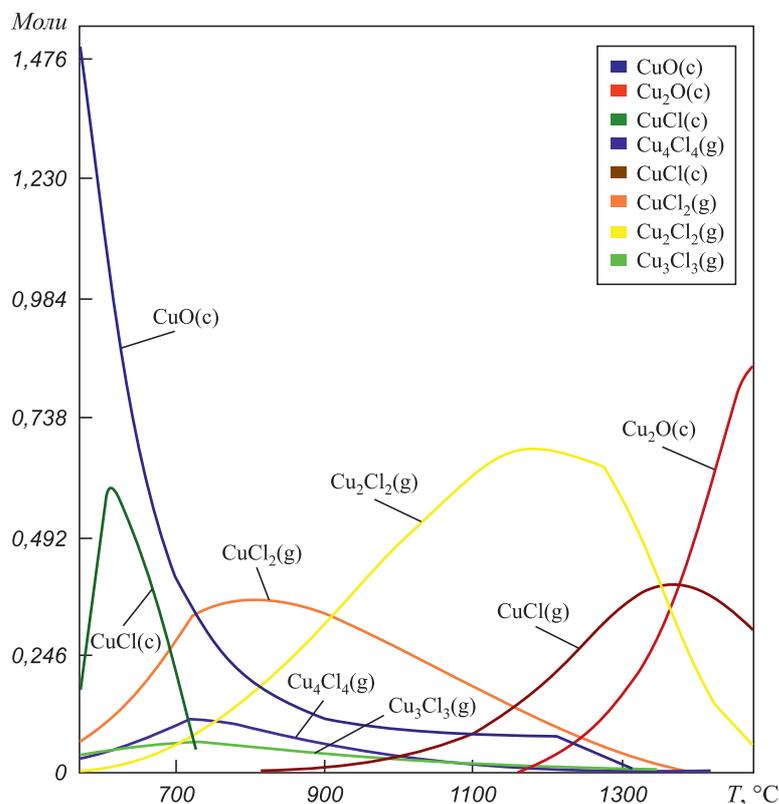


Рис. 6. Перераспределение меди между фазами при добавках NaCl

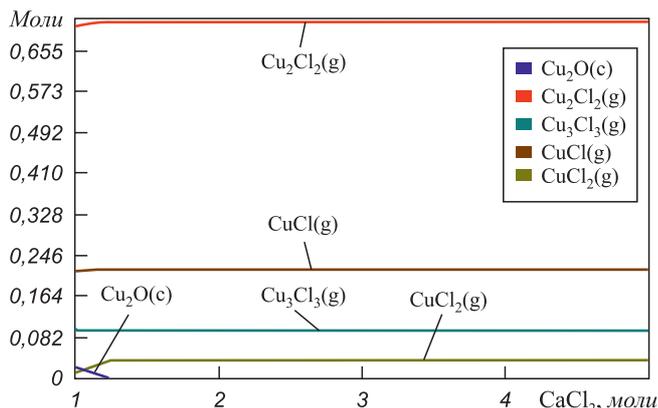


Рис. 7. Фазовый состав соединений меди при введении различных количеств  $\text{CaCl}_2$

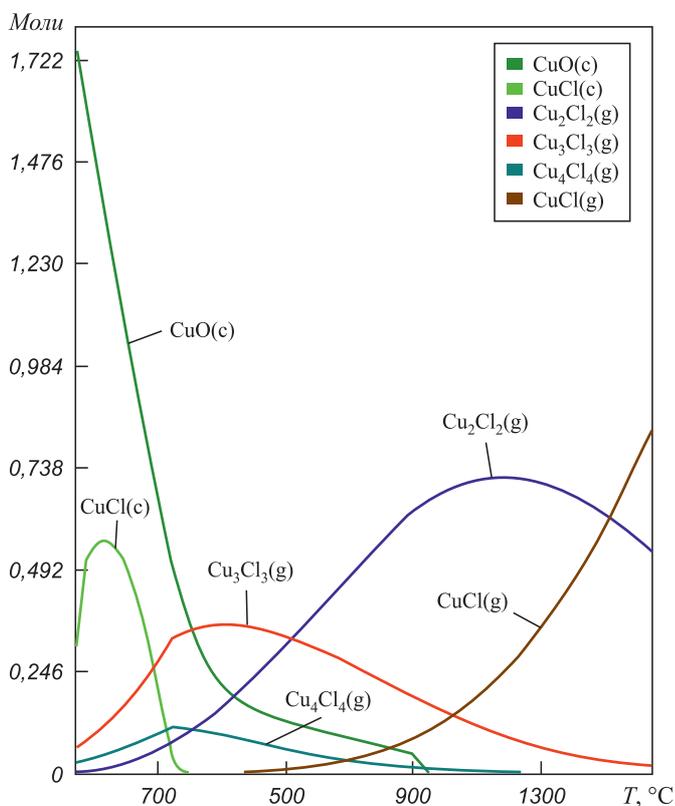


Рис. 8. Зависимость фазового состава соединений меди от температуры при введении  $\text{CaCl}_2$

$\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ . Железо присутствует в виде гематита и магнетита. Лишь при температуре выше  $1300^\circ\text{C}$  в газовую фазу в виде  $\text{FeCl}_2$  переходит до 5 % от исходного количества железа. Суммарные потери никеля с газообразным  $\text{NiCl}_2$  не превышают 0,3 %. В интервале температур  $600 - 1300^\circ\text{C}$  весь кобальт находится в виде конденсированных  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При более высоких температурах до 10 % кобальта может переходить в газовую фазу в виде  $\text{CoCl}_2$ .

При температуре обжига ниже  $800^\circ\text{C}$  до 30 % от исходного количества хлора переходит в газовую фазу в молекулярном виде. В интервале температур

$900 - 1300^\circ\text{C}$  в газовой фазе наблюдаются следы хлора. При температуре выше  $1400^\circ\text{C}$  хлористый кальций на 80 % разлагается на  $\text{CaO}$  и на 20 % переходит в газообразный  $\text{CaCl}_2$ .

### Поведение компонентов огарка при использовании в качестве хлоринатора $\text{NiCl}_2$

Для определения необходимого количества вводимого хлорида никеля был проведен расчет системы, моли: 100  $\text{Ni}$ , 2  $\text{Co}$ , 2  $\text{Fe}$ , 2  $\text{Cu}$ , 1  $\text{S}$ , 75  $\text{O}_2$ , 1 – 5  $\text{NiCl}_2$  (шаг 0,25). Давление 1 атм,  $t = 1250^\circ\text{C}$ . Поведение соединений меди при введении хлорида никеля приведено на рис. 9.

Из приведенных данных видно, что во всем диапазоне концентраций  $\text{NiCl}_2$  практически вся медь находится в виде газообразных соединений.

Вводимый хлорид никеля на 60 – 70 % окисляется до оксида и остается в огарке. Остальные 30 – 40 % никеля удаляются в виде газообразного  $\text{NiCl}_2$ . Следует отметить, что удаляющийся в газообразном виде хлорид никеля может улавливаться с пылью и возвращаться в процесс.

Для определения влияния температуры на поведение компонентов огарка при введении хлорида никеля была рассчитана система, моли: 100  $\text{Ni}$ , 2  $\text{Co}$ , 2  $\text{Fe}$ , 2  $\text{Cu}$ , 1  $\text{S}$ , 75  $\text{O}_2$ , 1  $\text{NiCl}_2$ . Давление 1 атм,  $t = 600 - 1500^\circ\text{C}$  (шаг 50). Результаты расчета приведены на рис. 10.

### Поведение компонентов огарка при введении хлорного железа

Для определения влияния температуры на поведение компонентов огарка при введении хлорида железа была рассчитана система, моли: 100  $\text{Ni}$ , 2  $\text{Co}$ , 2  $\text{Fe}$ , 2  $\text{Cu}$ , 1  $\text{S}$ , 75  $\text{O}_2$ , 1  $\text{FeCl}_3$ . Давление 1 атм,  $t = 600 - 1500^\circ\text{C}$  (шаг 50). Результаты расчета приведены на рис. 11.

При температуре до  $800^\circ\text{C}$  более 80 % меди находится в конденсированных соединениях, причем по сравнению с другими хлоринаторами основная доля

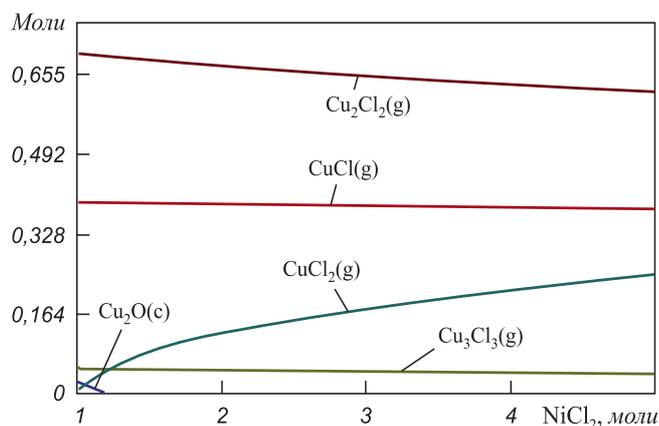


Рис. 9. Перераспределение меди при введении  $\text{NiCl}_2$

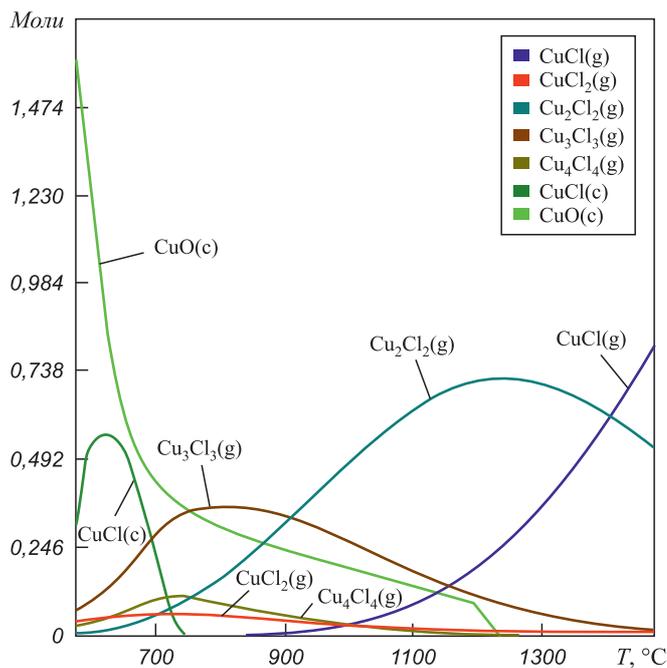


Рис. 10. Зависимость фазового состава соединений меди от температуры при введении  $\text{NiCl}_2$

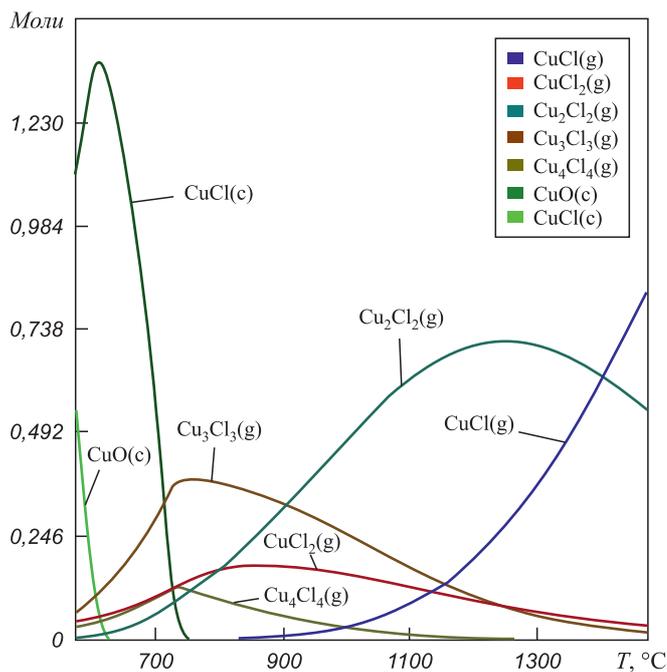


Рис. 11. Зависимость фазового состава соединений меди от температуры при введении  $\text{FeCl}_3$

меди содержится в виде хлоридов, которые при температурах выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$  из конденсированной фазы переходят в газообразную. Потери никеля с хлоридом не превышают  $0,2\%$ . Основное выделение хлора протекает при низких температурах. При температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в газовой фазе остаются следы хлора.

На основании проделанных расчетов можно предположить, что добиться высокой степени удаления меди можно при использовании в качестве хлоринаторов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NiCl}_2$ .

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель. Т. 3. – М.: 2003. С. 341 – 371.
2. Абуов М.Г., Ковган П.А. // Экология и промышленность России. 2003. № 1. 2003. С. 10 – 13.
3. Резник И.Д., Сорокина В.С. // Цветные металлы. 2004. № 2. С. 63 – 66.

© 2012 г. Н.М. Дуров, Г.С. Подгородецкий,  
В.В. Коровушкин  
Поступила 1 марта 2012 г.