

ХЛОРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

В. Н. НЕУСТРОЕВА, Н. Я. НЕГОДИНА, Г. М. КУЗНЕЦОВА, В. М. ВИТЮГИН

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

Четыреххлористый цирконий получают, в зависимости от технологической схемы переработки цирконового концентрата на металл, хлорированием трех продуктов: цирконового концентрата, двуокиси циркония, карбида или карбонитрида циркония [1, 2, 3, 7].

Прямое хлорирование циркона в смеси с углем внедрено в производство в ограниченном масштабе, вследствие ряда причин: высокой рабочей температуры процесса (в среднем 950°), необходимости постоянного подвода тепла, а также затруднений в системе конденсации из-за большого количества образующегося хлорида кремния. Поэтому цирконовый концентрат перед хлорированием разлагают на более легко хлорирующиеся соединения циркония (карбид циркония, карбонитрид, двуокись циркония).

В литературе рассмотрены физико-химические основы и практика хлорирования этих соединений циркония [4, 5, 6, 7]. Вследствие того, что в качестве полупродукта при переработке цирконового концентрата на металл может получаться еще хлорокись циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), представляло интерес изучить условия хлорирования этого соединения. Тем более, что хлорокись циркония является соединением, в котором уже имеется хлор и меньше кислорода. А так как хлорокись циркония получается на более ранних стадиях переработки цирконового концентрата, чем двуокись циркония [1, 2, 4, 5], то и хлорирование ее должно быть экономически более выгодным, чем хлорирование двуокиси циркония.

Нами было проведено изучение условий хлорирования хлорокиси циркония, двуокиси циркония, циркона и цирконата кальция с целью выявить возможные преимущества получения тетрахлорида циркония из хлорокиси циркония.

Методика хлорирования

Хлорирование производилось на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Хлор получался по реакции между перманганатом калия и концентрированной соляной кислотой. Осушался в системе поглотителей с концентрированной серной кислотой. Скорость газового потока регулировалась реометром и во всех опытах поддерживалась постоянной, равной 15 л/час. Хлорирование проводилось в трубчатой электрической печи с диаметром рабочей трубки 25 мм. Исходные материалы, подвер-

тавшиеся хлорированию, имели постоянную степень дисперсности 5—3 мм. Навеска исходного вещества составляла 5 г и загружалась непосредственно в фарфоровую трубку. Определение температуры хлорирования производилось с помощью термопары, помещенной в зону реакции. Хлориды металлов улавливались в приемной колбе, находящейся в термостате с температурой 200—180°. О степени хлорирования судили по весу прокаленного остатка после хлорирования и по анализам на содержание циркония в остатке после хлорирования и в исходных веществах.

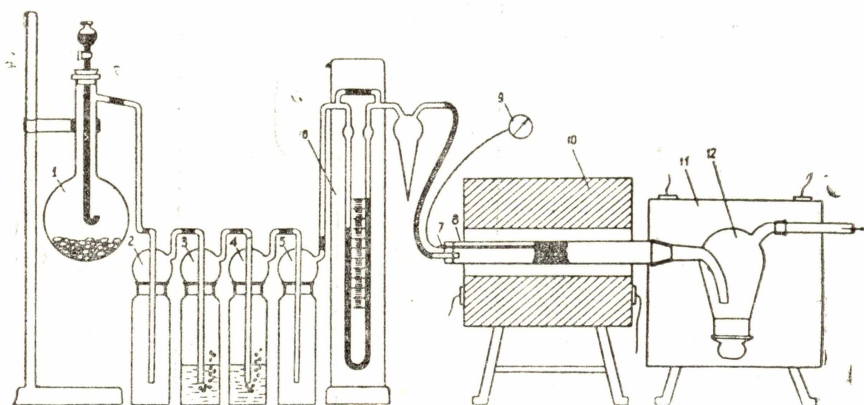


Рис. 1. Схема установки для хлорирования
1—колба для получения хлора; 2,5—пустой дрексель; 3,4—дрексель с H_2SO_4 конц; 6—реометр; 7—термопара; 8—фарфоровая трубка; 9—гальванометр; 10—печь сопротивления; 11—термостат; 12—приемник.

Подготовка исходного материала для хлорирования

Так как в промышленных условиях хлорирование, как правило, проводится в шахтных печах, обязательно проводилось брикетирование исходных веществ.

Исходные соединения для хлорирования готовились тремя способами:

1. Брикетирование чистых соединений циркония: двуокиси циркония, хлорокиси циркония, цирконата кальция.

2. Брикетирование двуокиси циркония, хлорокиси циркония, цирконата и цирконата кальция с древесным углем и каменноугольным пеком при холодном прессовании.

3. Брикетирование этих же соединений циркония с древесным углем и каменноугольным пеком при горячем прессовании. Сырые брикеты частично подвергались прямому хлорированию, а частично предварительно коксовались при температуре 800—900°C. Полученные брикеты дробились. Для опытов применялась фракция 5—3 мм. Состав шихты для хлорирования: ZrO_2 —60%, древесный уголь—25%, пек—15%.

Результаты исследования

Результаты исследования представлены в таблице. Хлорирование циркона подтвердило данные, полученные Александровым [3]. Им хлорировался циркон в смеси с углем при температуре 900°C в течение 6 час. Выход при этих условиях составил 93—95%. В нашем случае в течение 1 часа циркон хлорировался на 30%, а за 6 час — на 92,60%.

Кроме того, нами были проведены опыты по хлорированию циркона с добавками угля и хлорной извести. Последняя была добавлена

Хлорирование соединений циркония

Скорость газового потока 15 л/час. Исходная навеска 5 г

Соединения циркония	Добав	Обработка брикетов	Температура начала хлорирования	Температура хлорирования, °C	Время хлорирования в час	Выход в %
ZrSiO ₄	древесный уголь	коксование	500°—600°	900°	1	30
"	"	"	"	"	6	92,6
"	уголь,	—	650°	"	1	8
CaZrO ₃	—	—	—	900°	2	—
"	уголь, CaOCl ₂	коксование	680°	900	2	10—12
ZrO ₂	—	—	—	900	2	—
"	уголь	коксование	400°	500°	1	55
"	"	"	"	600	1	89
"	"	"	"	"	2	99,8
"	"	"	"	800	1	100
"	"	—	460	500	1	42
"	"	—	"	600	1	88
"	"	—	"	600	2	100
"	"	—	"	800	1	10,0
ZrOCl ₂	—	—	400	600	1	8—10
"	"	—	"	600	2	10
"	"	—	400	900	1	11,2
"	уголь	коксование	400	500	1	52
"	"	"	"	600	1	97
"	"	"	"	600	2	100
"	"	"	"	800	1	100
"	"	—	400	500	1	67
"	"	—	"	600	1	97
"	"	—	"	600	2	99,4
"	"	—	"	800	1	100

в количестве 10% от веса циркона. Мы полагали, что хлорная известь сможет быть дополнительным хлорирующим агентом, т. к. молекула ее неустойчива и при нагревании легко распадается.

Опыты показали, что добавка хлорной извести не облегчает хлорирования. Повышается температура начала хлорирования, а выход хлорида составляет 8% за 1 час реакции. Остаток после хлорирования представляет собой плотную спекшуюся массу, трудно выгружаемую из печи. Очевидно, в этом случае кислород, выделяющийся при разложении хлорной извести, способствует возрастанию обратной реакции. Хлористый кальций в условиях опыта расплавляется, обволакивая кусочки исходного вещества. Чистый цирконат кальция при температуре 900°C в течение 2 час. совершенно не хлорируется. С добавкой угля степень хлорирования также невелика — 10—12% за 2 часа реакции.

Таким образом, как видно из опытных данных, из изучаемых сое-

динений циркония наиболее легко хлорируются двуокись и хлорокись циркония в смеси с углем.

Хлорирование оксихлорида и двуокиси циркония проводилось при трех разных температурах с интервалом 100°C. Время проведения опыта было выбрано постоянным — 1,2 часа, чтобы удобнее было сравнивать полученные результаты.

Двуокись циркония без добавки угля при температуре 900°C еще не хлорируется. По данным Спицына [9], начальная температура взаимодействия окиси циркония с хлором порядка 1000°. Добавка древесного угля значительно снижает температуру хлорирования. За 2 часа при 600°C двуокись циркония с добавкой угля превращается в тетрахлорид полностью. Предварительное коксование брикетов оказывает влияние на начальную температуру взаимодействия двуокиси циркония с хлором, снижая ее с 460° до 400°C. Что касается выхода хлорида, то, как видно из таблицы, коксование не дает большого преимущества. При температуре 600°C хлорирование как коксованных, так и некоксованных брикетов практически одинаково. Преимущество коксования проявляется при загрузке исходных материалов и при самом осуществлении процесса хлорирования. Коксованные брикеты более прочные. Во время хлорирования они не рассыпаются в порошок. Некоксованные брикеты при хлорировании разрушаются, причем получается пылеобразная масса, которая при увеличении скорости потока хлора уносится им из зоны реакции.

Хлорирование хлорокиси циркония в смеси с углем в основном происходит так же, как и хлорирование двуокиси циркония. При температуре 600°C за 2 часа степень превращения хлорокиси циркония в хлорид составляет 100%. Предварительное коксование и в этом случае не увеличивает выхода продукта, но также значительно упрочняет исходные брикеты.

В отличие от двуокиси циркония его хлорокись хлорируется без добавки угля уже при температуре 600°C. Правда, хлорирование в течение 1 часа проходит на 8—10%. Значительное повышение температуры хлорирования, до 900°, не изменяет практически процента превращения так же, как и увеличение времени хлорирования при температуре 600°C.

Следует отметить, что превращение хлорокиси циркония в тетрахлорид происходит быстрее, чем двуокиси циркония. При температуре 600°C за 1 час степень хлорирования для первой составила 97%, а для двуокиси циркония — 88%. Эти данные можно объяснить, учитывая возможность термического распада хлорокиси циркония. Исследованиями Такаги [8] было показано, что при температуре 400°C хлорокись циркония довольно легко распадается по уравнению.



Отсюда становится понятным сходство в условиях хлорирования хлорокиси и двуокиси циркония. Наблюдающиеся же различия связаны с началом взаимодействия (начальные температуры взаимодействия, степень превращения исходного вещества в хлорид за 1 час реакции). В этом отношении показателен тот факт, что хлорирование хлорокиси циркония без добавки угля начинается при температуре 400°C, а выход тетрахлорида остается практически постоянным независимо от температуры и времени взаимодействия.

Таким образом, при переработке цирконового концентрата на металл, когда в качестве полупродукта получается хлорокись циркония, можно проводить хлорирование ее вместо двуокиси циркония. Тем самым устраняются дополнительные операции получения двуокиси циркония из его хлорокиси.

Выводы

1. Изучено хлорирование соединений циркония — двуокиси циркония, хлорокиси циркония, циркона и цирконата кальция.

Установлено, что условия хлорирования хлорокиси циркония практически одинаковы с таковыми для двуокиси циркония.

2. Показано, что большое значение для хлорирования в промышленных условиях играет подготовка хлорируемых материалов (брикетирование, коксование).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Forbath. Chem. Eng. № 1, 128, 1958.
2. B. Lustman, F. Kerze. The metallurgy of zirkonium, New York, 1955.
3. П. Г. Александров. Укр. хим. журнал, № 2, 287, 1936.
4. Г. Л. Миллер. «Цирконий», Изд. ин. лит., М., 1955.
5. А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов, Металлургиздат. М., 1940.
6. И. С. Морозов. Б. Г. Коршунов. Сб. Химия редких элементов, в. 2, 102, 1955.
7. Г. А. Меерсон, А. Н. Золикман. Металлургия редких металлов, Металлургиздат, М., 1955.
8. Такаги. Chem. Abstrs. 49, № 2, 765, 1955.
9. В. И. Спицын, О. М. Гвоздева. Хлорирование окислов и природных соединений, Труды ин-та прикладной минералогии, М., 1931.