

**ХЛОРИРОВАНИЕ КОЛЛЕКТИВНОГО ТИТАНОЦИРКОНИЕВОГО
КОНЦЕНТРАТА**

Р. А. БЕСКРОВНАЯ, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлена межвузовской конференцией, посвященной М. В. Ломоносову)

Хлорирование как металлургический метод получило широкое развитие; хлор стал одним из наиболее дешевых химических реагентов, появились материалы, стойкие против хлора при высоких температурах, таким образом, устранены два препятствия, тормозящие внедрение хлорного метода в практику.

Тетрохлорид титана — основное сырье для получения этого металла, быстрое развитие производства которого связано с его важным экономическим и стратегическим значениями. Применение циркония наиболее перспективно в реакторостроении для атомной техники. Ядерное горючее, содержащее цирконий, предлагается перерабатывать хлорным методом [1].

В литературе имеется большое число работ и патентов по хлорированию окислов и руд редких металлов. Ввиду того, что условия хлорирования у каждого автора произвольно менялись, полученные данные в большем случае носят качественный характер. Кинетика хлорирования брикетов из окислов титана или циркония в смеси с углем представлена в работах [2, 3]. Изучена термодинамика реакций хлорирования окислов титана и циркония в присутствии углерода газообразным хлором [2, 4]. Считается, что закономерности, выявленные при хлорировании чистых окислов, вполне применимы и для концентратов. Тетрохлорид титана получают хлорированием рудных концентратов (ильменитовых, рутиловых) или полученных из них двуокиси титана, титанистых шлаков, карбидов и карбонитридов [6, 5, 8].

Тетрохлорид циркония получают хлорированием циркониевого концентрата, карбида или карбонитрида [7].

Однако в природе встречаются комплексные титаноциркониевые месторождения, при разработке которых просто получить коллективный титаноциркониевый концентрат, но селективное обогащение требует сложной схемы, сопровождается большими потерями, а концентраты засорены сопутствующими минералами. Отсюда возникает мысль, нельзя ли при подготовке сырья методами обогащения ограничиться выделением коллективного концентрата, а последующее разделение и выделение отдельных компонентов по металлам производить в процессе металлургического передела.

С этой точки зрения является чрезвычайно интересным использование хлорного метода для переработки титаноциркониевого концентрата, так как за одну операцию хлорирования и конденсации хлоридов

возможно вскрыть концентрат и разделить продукты хлорирования на индивидуальные хлориды или группы хлоридов с одинаковыми физико-химическими свойствами.

Важность этого вопроса видна хотя бы из того, что в себестоимости редких металлов до 90% составляет стоимость сырья.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и их подготовка. Для исследования был взят титаноциркониевый концентрат с содержанием $TiO_2=38\%$, $ZrO_2=13,82\%$, $Fe_2O_3=17,99\%$, $SiO_2=23,66$. Основными минералогическими компонентами были ильменит и циркон. В незначительном количестве присутствовал рутил, лейкоксен и некоторые другие минералы.

В качестве восстановителя был взят торф Таганского месторождения

$$W^p = 35\%, A^c = 7,3\%, V^r = 70,0\%.$$

Торф превосходит употребляемые в настоящее время восстановители (сажу, древесный уголь, нефтяной кокс, антрацит) высокой реакционной способностью, доступностью, низкой себестоимостью, упрощением технологии брикетов, исключением необходимой связующей добавки [9].

Были изготовлены брикеты с теоретическим количеством восстановителя 2- и 3-кратным его избытком. Испытание механической прочности воздушносухих и термически обработанных брикетов (при температуре 400, 800°C) показало, что прочность их вполне достаточна для использования в хлораторах с неподвижным слоем [9].

Для исследования были взяты брикеты с 2-кратным содержанием восстановителя по сравнению с теоретическим, термически обработанные при 800°C. Брикеты разделялись до кусочков размером 3—5 мм и пробы хранились в склянках с притертыми пробками, перед хлорированием выдерживались в сушильном шкафу при 105°C 2 часа. При этом была установлена их большая гигроскопичность, и на высушивание навески перед хлорированием обращалось особое внимание.

Методика исследования

Исследования процесса хлорирования титаноциркониевого концентрата проводились на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. В кварцевую трубку 7 ($d=12,8$ мм), обогреваемую вертикальной трубчатой печью, вставлялось фарфоровое доньшко с отверстиями, которое поддерживало навеску исследуемого вещества. Газообразный хлор поступал из баллона 1. Для контроля на отсутствие влаги его пропускали через колонку, наполненную голубым силикагелем. Скорость хлора измерялась при помощи капиллярного реометра 6 и регулировалась игольчатым вентилем 2 и маностатом 5. Полученные хлориды собирались в нижней части реакционной трубки и приемнике 9 с ловушкой, наполненной стеклянной ватой. Для контроля ставили U-образную трубку, наполненную стеклянной ватой. Газ, выделяющийся при хлорировании, через определенное время отбирали в пипетки 12 и анализировали на газоанализаторе ВТИ. В реакционную трубку загружали определенную навеску брикета и вытесняли из системы воздух, пропуская через нее азот из баллона 3. Азот в систему пропускался вплоть до установления необходимой по условиям опыта температуры, а затем в систему впускали хлор с заданной скоростью. По окончании опыта систему продували азотом; в атмосфере азота остаток после хлорирования охлаждался до комнатной температуры. Реакционная трубка, приемник и U-образная трубка взвешивались до и после опыта, таким

образом определялся вес остатка после хлорирования и суммарный вес полученных хлоридов.

О степени хлорирования судили по анализу остатка, в котором определялось содержание окислов железа, титана и циркония. Затем рассчитывалось количество металла, удаленного из исходной навески в виде хлорида по формуле в %

$$M = \left(1 - \frac{b M_b}{a M_a} \right) 100\%,$$

где M — количество металла, удаленного из навески;
 a — вес навески для хлорирования;
 b — вес остатка после хлорирования;
 M_a — содержание металла в навеске до хлорирования;
 M_b — содержание металла в навеске после хлорирования.

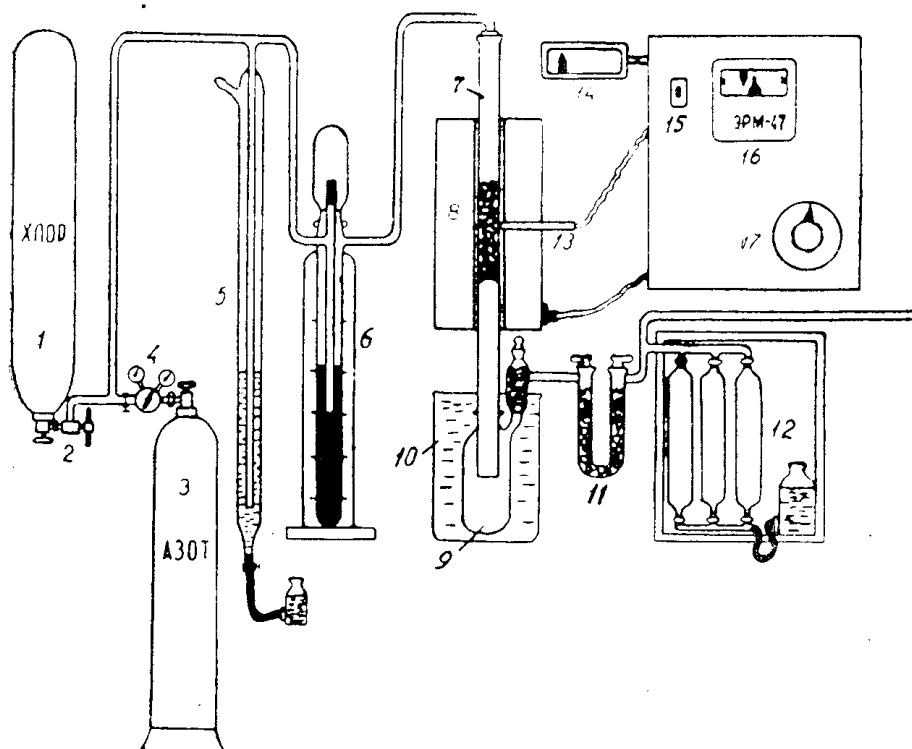


Рис. 1. Схема установки.

Обсуждение результатов

Было поставлено три серии опытов по выяснению:

1. Влияния температуры на степень извлечения компонентов в суб-лимат (железа, титана и циркония).
2. Влияние времени опыта при разных температурах на степень хлорирования.
3. Влияние скорости подачи хлора на процесс хлорирования. Влияние температуры при разном времени опыта на процесс хлорирования титаноциркониевого концентрата.

Опыты проводились при температурах 300—800°C. Продолжительность опыта 15, 30, 60, 120 мин. Скорость хлора 150 мл/мин. Результаты опытов представлены на рис. 2.

Исследования показали, что содержащиеся в титаноциркониевом концентрате железо и титан начинают хлорироваться при 250°C. При этом железо не хлорируется селективно. До температуры 500°C преобладающе хлорируется железо, выше 500°C — титан. При температуре

800°C за 60 мин весь титан отгоняется в виде $TiCl_4$. Железо при 800°C превращается в хлорид только на 90%. Начало реакции хлорирования циркона около 300°C при 800°C за один час при скорости хлора 150 мл/мин циркон хлорируется на 65%. В ряде работ оптимальная температура хлорирования окислов железа, спрессованных с углем, определена в 280°C окислов титана с углем — 400—420°C [11, 10].

При хлорировании природных соединений, менее реакционноспособных, чем окислы, оптимальные температуры, хлорирования лежат выше.

Так феррититанатное сырье с углеродистым материалом хлорировалось при 500—600°C [12]. Ильмениты, шлаки хлорируются при 600—1000°C [13]. Оптимальная температура хлорирования по исследуемому сырью лежит в интервале температур 700—800°C для железа и титана, а для циркона, по-видимому, значительно выше 1000°C (рис. 3).

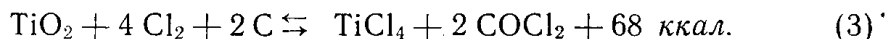
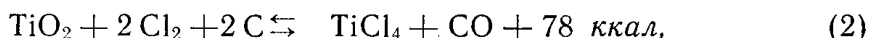
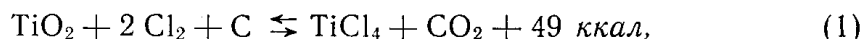
В этой же серии опытов проверялся состав газовой фазы на содержание CO , CO_2 , Cl_2 (табл. 1).

Таблица 1

Содержание, %	Температура, °C					
	300	400	500	600	700	800
Cl_2	89,0	66,7	61,9	47,2	1,0	5,7
CO_2	10,0	28,8	35,6	17,8	10,1	8,7
CO	1,0	4,5	2,5	35,0	88,9	85,6

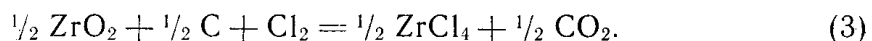
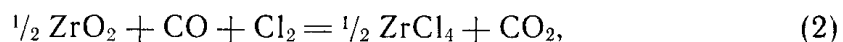
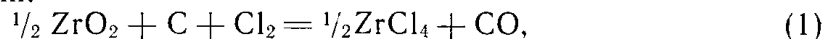
Показано, что содержание резко падает к 800°C. Содержание CO увеличивается с увеличением температуры, содержание CO_2 максимально при температуре 500°C.

По литературным данным при хлорировании двуокиси титана в смеси с углем имеют место реакции:



Как показали И. Н. Годнев и А. В. Памфилов [3], равновесное давление фосгена при 500—800°C ничтожно мало и практически преобладают реакции 1, 2. При температуре выше 600°C процесс протекает преимущественно по реакции 2, а при 900—1000°C только по этой реакции.

При хлорировании двуокиси циркония в смеси с углем при хлорировании согласно Стефенсу и Гильберту [14] протекают следующие основные реакции:



При температуре выше 700°C хлорирование протекает преимущественно по реакции 1. Реакция 3 преобладает при низких температурах. Анализ наших данных показывает, что при хлорировании титаноциркониевого сырья в общем сохраняются те же закономерности, что и при хлорировании чистых окислов.

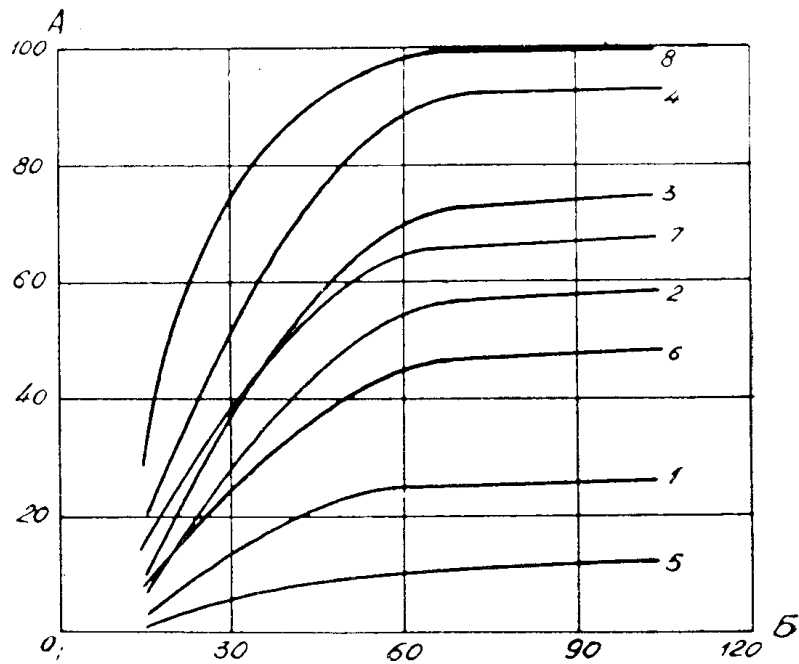


Рис. 2. Зависимость хлорирования от времени опыта при разной температуре: А — количество прохлорированного железа, титана %; В — время опыта (мин). Для железа кривые при 300(1), 400 (2), 500 (3), 800° (4). Для титана — 300 (5), 400 (6), 500 (7), 800° (8).

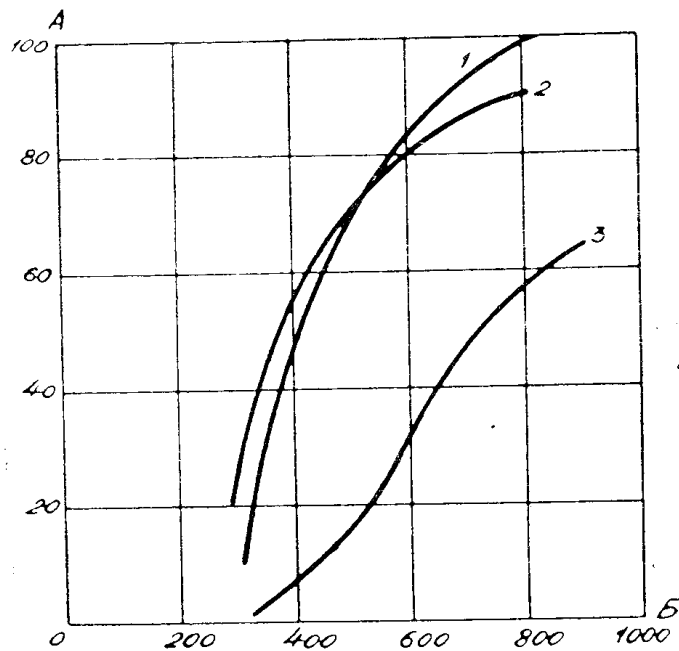


Рис. 3. Зависимость хлорирования от температуры. Время опыта — 1 час. А — количество прохлорированного железа (2), титана (1), циркония (3), в %; В — температура опыта (°С)

Влияние скорости потока хлора на степень хлорирования титаноциркониевого сырья

Были проведены опыты при температурах 300—800°C и времени опыта 1 час. Навеска равнялась 15 г, скорость потока хлора 150, 300, 500, 1000 мл/мин.

Результаты опытов представлены на рис. 4.

Полученные данные показывают, что скорость подачи хлора при низких температурах хлорирования не влияет на выход хлоридов железа титана. Начиная с температуры 400°C, заметно влияние скорости:

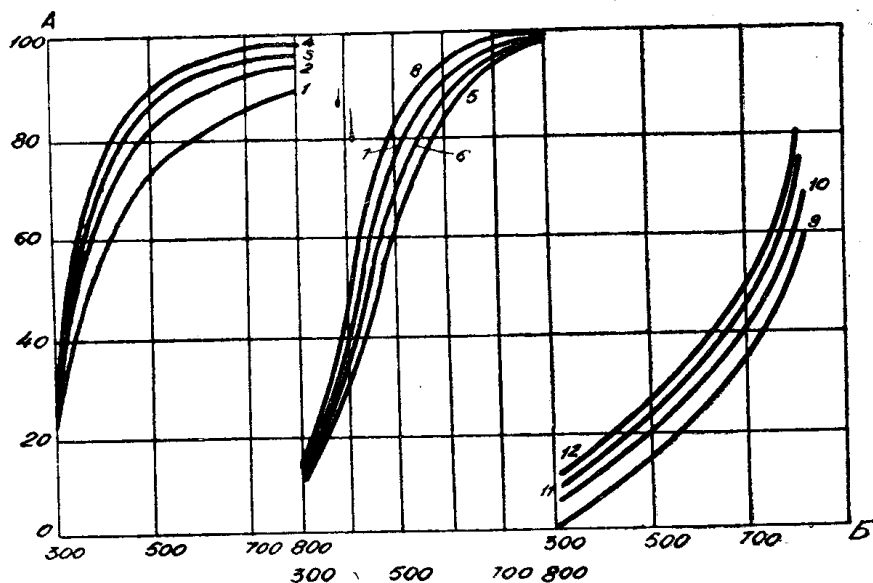


Рис. 4. Зависимость хлорирования от температуры при разных скоростях подачи хлора: А — количество прохлорированного компонента, %; Б — скорость подачи хлора, мл/мин. Для железа кривые при 150 мл/мин (1), 300 (2), 500 (3), 1000 (4), для титана — 150 (5), 300 (6), 500 (7), 1000 (8) и для циркония — 150 (9), 300 (10), 500 (11), 1000 (12).

хлора на процесс хлорирования. Количество образующегося хлорида циркония с увеличением скорости хлора незначительно увеличивается при температурах, выбранных для исследования 300—800°C (рис. 4).

Выводы

1. Оптимальные температуры хлорирования железа и титана, входящих в состав данного титаноциркониевого концентрата, лежат в интервале температур 600—800°C, т. е. выше чем у чистых окислов.

2. По кинетическим кривым хлорирования смеси коллективного титаноциркониевого концентрата и торфа можно полагать, что процесс хлорирования до температур 350—400°C относится к кинетической области. В этом интервале скорость хлорирования быстро растет с температурой и почти не зависит от скорости хлора; от 400 до 600 промежуточная область; выше 600 — диффузионная; скорость реакций, как и скорость диффузии хлора, слабо зависит от температуры, и возрастает с увеличением скорости потока хлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Culler, K. E. Planck, Jnd. End. Chem., 5, 1, 32, 1959.
2. Б. Д. Василенко, А. Н. Вольский. Сборник научных трудов Минцветлота, 27, 119 (1957).

3. И. С. Морозов, С. Л. Стефанюк. Ж. н. х., 3, 10, 2366, 1958.
 4. И. Н. Годнев, А. В. Памфилов. Ж. о. х., 7, 1264, 1937.
 5. Хлорирование шлаков богатых двуокисью титана. Ж. прикл. химии, т. XIII, 12, 1760—1769, 1940.
 6. И. П. Бардин, В. А. Резниченко. Metallurgia СССР, 1917—1957 и 583, 1958.
 7. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов. Химия редких элементов, 2, 102, 1955.
 8. Gogski S. H. J. Metals, 191, № 2, 131—133, 1951.
 9. С. И. Смольянинов и Р. А. Бескровная. Применение торфа как восстановителя и связующего при хлорировании некоторых природных соединений. Изв. ТПИ, т. 112, 1963.
 10. А. В. Памфилов, А. С. Худяков и Е. Г. Штандель. Ж. о. х., 5, 605, (1935).
 11. А. В. Памфилов и Е. Г. Штандель. Журнал прикладной химии, т. 9, вып. 10, 1936.
 12. Австрийский патент 166812, 23, 02, 56.
 13. США, 2793903, 15, 11, 55.
 14. Stephens. Gilbert Journ. of. Metals 4, № 7, (1953), 733.
-