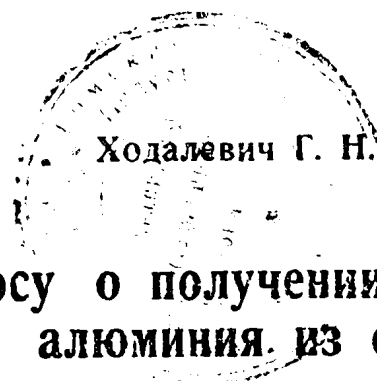


 Ходалевич Г. Н. и Жариков И. И.

К вопросу о получении безводного хлористого алюминия из сибирских глин.

Западно-Сибирский край вступил в полосу небывалых темпов индустриализации и социалистической реконструкции всего своего хозяйства. Создаются мощные центры индустрии в виде Урало-Кузбасского комбината, отдельные „звенья которого уже вступают в строй действующих предприятий“. Первая и вторая пятилетка края предусматривают мощное развитие углехимической промышленности, многие отрасли которой потребуют постройки заводов специального назначения, как, например, завода, производящего безводный хлористый алюминий,—это важное вещество в целом ряде химических производств, как-то связанных с крекинг-процессом, с приготовлением красящих, фармацевтических и др. препаратов.

Имеющиеся в советской периодической научной литературе исследования по вопросу получения безводного хлористого алюминия из отечественного сырья касаются главным образом глин Донбасса. С развитием мощной сибирской химической промышленности, безусловно, своевременной является постановка исследовательских работ, связанных с вопросом получения безводного хлористого алюминия из сырья Западно-Сибирского края. Выполненная нами работа является первой попыткой к разрешению этой проблемы.

Так как качество безводного хлористого алюминия, приготовляемого заводским способом, зависит в первую очередь от чистоты применяемого сырого материала, в смысле „загрязнения“ последнего большими количествами соединений железа и титана, то ясно, что первой нашей задачей был выбор соответствующего объекта исследования. Нам удалось достать образцы глин Некрасовского и Мойского месторождений, которые и были подвергнуты аналитическому исследованию.

Результаты анализа сведены в таблице № 1. По имеющимся литературным данным наиболее реакционно-способный глинозем (а это важно для получения безводного хлористого алюминия) может быть получен из глин с большим содержанием каолинита. Поэтому нами и были произведены многократные определения каолинита в имевшихся в нашем распоряжении образцах сибирских глин. Определения производились по методу, указанному в статье И. Е. Ададунова „Получение хлористого алюминия из глин Донбасса“. Результаты наших определений сведены в таблице № 2.

Таблица № 1

Состав глины	Некрасов- ская глина %	Мойская пр. № 6 %	Мойская пр. № 9 %	Примечание
Премисзем	54,85	53,96	49,55	1. Качественные опре- деления показали в гли- нах наличие титана, ко- торый количественно на- ми не определялся. 2. Данные анализа, по- мещенные в таблице дают средн. цифры ряда па- ралл. анализов.
Оксид алюминия	30,47	29,22	32,05	
" железа	2,89	4,39	4,18	
" кальция	0,69	0,84	0,35	
" магния	0,45	0,34	0,17	
Потери при прокаливании	8,94	9,53	12,42	
	98,29	98,28	98,72	
Влага при раскоп.	0,89 — — 1,05	1,69 — — 1,73	1,50 — — 1,57	

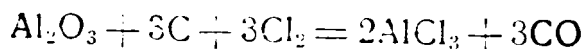
Таблица № 2

	Некрасов- ская глина	Мойская глина пр. № 9	Мойская глина пр. № 6
Навеска	4,0910	3,3914	3,3592
Всего Al_2O_3 в первой половине навески сгоревшей при $600-800^\circ$ в течение 1 часа)	0,4385	0,4073	0,4002
Al_2O_3 во второй половине навески (непро- каленная)	0,0270	0,1245	0,1044
Al_2O_3 в каолинит	0,4115	0,2828	0,2958
Всего каолинита (Al_2O_3 в каолините 2,533)	1,0423	0,7496	0,7492
Всего: в % каолинита	51,00	44,17	44,61

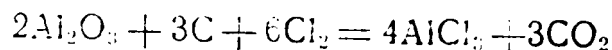
На основании данных эмпирического или суммарного анализа (см. таблицу № 1) исследуемых глин, а также из результатов определения каолинита в тех же образцах нами было сделано заключение, что лучшим объектом для получения безводного хлористого алюминия может быть некрасовская глина, ибо она, по сравнению с другими образцами, во 1-х, содержит меньшее количество железа, во 2-х, является более богатой содержанием алюминия, связанного в каолиновом ядре.

Впервые безводный хлористый алюминий был получен в 1825 г. Oerstedt'ом пропусканием хлора над нагретой смесью окиси алюминия и угля¹⁾.

Эта реакция может протекать по следующим уравнениям:



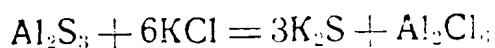
или



¹⁾ Pogg. Ann. 5. (1825), 122.

И до сего времени способ Oerstedt'a следует считать основным, т. к. в химическом смысле многообразие значительной части различных новых предложений по получению безводного хлористого алюминия из глинозема и глиноземсодержащих материалов, как-то: глин, бокситов и проч., есть не что иное как видоизменение процесса Oerstedt'a, главным образом по отношению к выбору средств восстановления. Так, например, в целях получения средств восстановления с большей поверхностью предлагается хлорировать глиноземсодержащие материалы не в виде простой смеси их с углем или коксом, а в виде брикетов, приготовляемых смешиванием глиноземсодержащих материалов с различными углеродсодержащими веществами (нефть, крахмал и проч.) и с последующим коксованием полученной массы. Или предложения касаются вопроса применения восстановителей в газообразном состоянии (как-то: окиси углерода, сероуглерода, нафталина и др.). Часть же предложений касается замены чистого хлора фосгеном, хлористым водородом и проч. веществами.

Хлористый алюминий высокой чистоты может быть получен хлорированием металлического алюминия хлором или хлористым водородом. Интересен способ получения безводного $AlCl_3$ нагреванием хлористых щелочей или щелочных земель с сернистым алюминием



(см. Амер. пат. 1716102. 1929 г.). Обзор патентов по получению безводного хлористого алюминия можно найти в книге Оливера Ральстона „Безводный хлористый алюминий“ (Изд. 1924 г. Сов. Нефт. ПР.).

В настоящее время за границей безводный $AlCl_3$ чаще всего получают классическим способом Oerstedt'a действием хлора на накалившую смесь боксита с углем, причем применяемый боксит берется с возможно меньшим содержанием железа и кремнезема, т. е. высшего качества.

Так как наиболее распространенным, а следовательно и более дешевым глиноземсодержащим материалом является глина, то естественно, что многие авторы в своих работах¹⁾ останавливают внимание на получении безводного $AlCl_3$ из глин. Из указанных работ видно, что в глинах наряду с хлорированием глинозема протекает не менее энергичное хлорирование и двуокиси кремния. Н. Н. Воронин и И. С. Галинкер указывают, что при хлорировании глин хлором в присутствии угля только около 45% затрачиваемого хлора идет на хлорирование глинозема, и приходят к выводу, что хлорирование глины может стать экономически выгодным только при наличии спроса на четыреххлористый кремний. В. И. Спицын и О. М. Гвоздева нашли, что добавка паров $SiCl_4$ к хлору зна-

¹⁾ В. И. Спицын и О. М. Гвоздева „Хлорирование окислов и природных соединений“. Изд. 1931 г. Института Прикладной Минералогии.—И. Е. Аладуров—Журн. Хим. Пром. № 21—22. 1928 г. и № 24, 1930 г.—Н. Н. Воронин и И. С. Галинкер Журн. Хим. Пром. № 2—3, 1930 г.

чительно понижает хлорирование кремнезема из глины, не понижая существенно активности глинозема. И. В. Ададуров в специальной статье „Выгодно ли получение безводного хлористого алюминия из глин Донбасса“ (Журн. Хим. Пром. № 24, 1930 г.) оспаривает правильность выводов Н. Н. Воронина и И. С. Галинкера.

Ввиду некоторой неясности вопроса об экономичности использования глин для получения безводного AlCl_3 способом хлорирования глин хлором в присутствии угля и полного отсутствия в литературе данных по хлорированию сибирских глин, нами был проведен целый ряд опытов хлорирования некоторых сибирских глин хлором в присутствии угля²⁾. Экспериментальное оформление этих опытов было следующим. В горизонтальную электрическую печь помещалась тугоплавкая трубка, соединенная с одной стороны с газометром, содержащим хлор, с другой стороны,—с приемником, которым служила стеклянная трубка, дважды изогнутая в виде буквы U. Тугоплавкая трубка и трубка-приемник были подобраны одинакового диаметра и присоединялись друг к другу на стык при помощи отрезка каучука. За приемником следовали 3 склянки Дрекслея, первая из которых содержала 5%-ый раствор H_2SO_4 , а две последующие концентрированный раствор NaOH , служившие для поглощения избытка хлора.

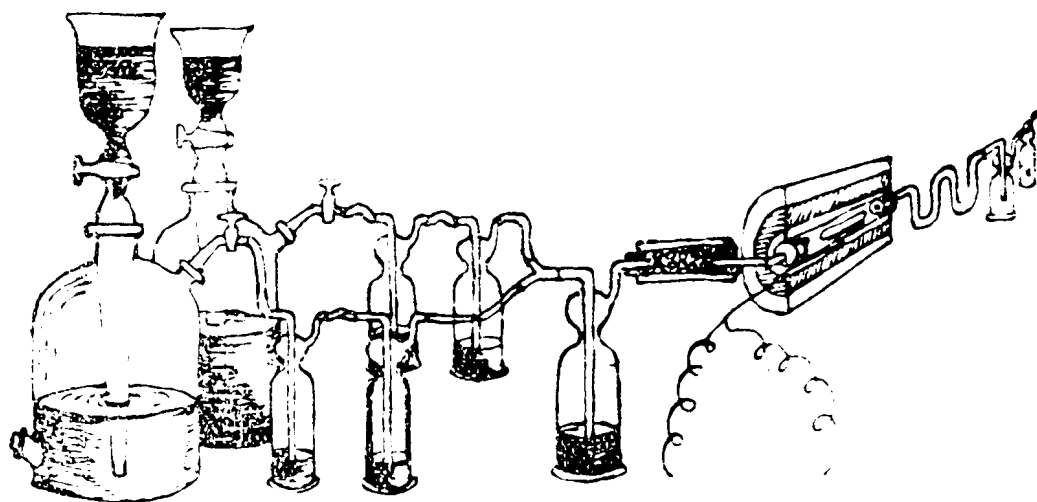


Рис. 1.

Хлор получался из KMnO_4 и HCl и собирался в проградированный газометр над насыщенным раствором поваренной соли. Хлорирование производилось сухим хлором, для чего между газометром и электрической печью включались 2 склянки Дрекслея с концентрированной H_2SO_4 . Навеска хлорируемой глины помещалась

²⁾ К сожалению, уже после того, как эта работа была подготовлена к печати, в журнале Хим. Пром. за 1932 г. № 7 (журнал поступил в Томск с запозданием) нами была прочитана статья Б. П. Брунса и Е. Г. Шатуновской „Получение силикагеля из четыреххлористого кремния, являющегося отходом при получении безводного хлористого алюминия из каолина“.

в лодочку из глазурованного фарфора, которая во время опыта находилась в тугоплавкой трубке в зоне наибольшего нагревания электрической печи. Температура в печи контролировалась пирометром, термопара находилась в печи рядом с трубкой для хлорирования. Хлорирование производилось в интервале от 500° до 750°. По окончании опыта остаток непрохлорированной глины, после предварительного выжигания избыточного угля, подвергался анализу обычным для силикатов путем.

Результаты опытов сведены в табл. № 3.

Первые семь опытов проведены с брикетами, приготовленными из мелко растертой глины, смешанной с порошком древесного угля, взятого в количестве около 20% от веса глины. Смесь была замешана на сахарном сиропе и подвергнута обугливанню в фарфоровом тигле при t° 600 и 700° без доступа воздуха. Произведенный анализ брикетов на содержание угля дал среднюю цифру 31%. Размер брикетов 3—4 мм.

Из приведенных в таблице № 3 данных видно, что при температурах 500—525° хлорирование глины протекает недостаточно интенсивно. Однако видно, что кремнезем и окись алюминия начинают хлорироваться одновременно, причем хлорирование окислов железа идет с значительно большими выходами.

При температурах 600—630° наблюдается энергичное хлорирование составных частей глины. Выход хлористого алюминия за 1 час при скорости тока хлора 2 литра и 1 литр в час достигает уже 80%. При тех же условиях проведенный полуторочасовой опыт дает около 86% использования окиси алюминия.

С повышением температуры до 700—725° выход $AlCl_3$ при тех же скоростях тока хлора и продолжительности опыта, достигает уже 90—92%. Однако, при этих температурах сглаживается разница в скоростях хлорирования окислов железа и окиси алюминия и, кроме этого, значительно повышается процент прохлорировавшегося кремнезема.

Остальные опыты, с 8 по 16, характеризуются тем, что здесь были подвергнуты хлорированию брикеты, приготовленные простым замешиванием на воде глины с порошком древесного угля и с последующим прокаливанием без доступа воздуха при той же температуре, как и первые. Эти брикеты готовились с различным содержанием угля в них. Это имело целью выяснить влияние избытка и недостатка угля на процесс хлорирования кремнезема и окиси алюминия.

Из полученных данных можно заключить, что резкой разницы в хлорировании этих двух составных частей глины не наблюдается и в этом случае. Интересно отметить, что при содержании в брикетах угля в количестве 35% без применения связывающего углеродосодержащего вещества хлорирование протекало чрезвычайно энергично и использование окиси алюминия, как видно из таблицы № 3, достигало 97%. Однако при этом одновременно увеличивалось и хлорирование кремнезема.

Далее, нами были поставлены опыты по хлорированию глины

Опыты по хлорированию неокрасовой глины, смешанной с углем - в брикетах.

Таблица № 3

№ опыта	t° опытов	Время опытов	Скорость хлора в литрах в час	Навеска пр. глины	% содержание в ней C	В навеске			В остатке от хлориров.			% % прохлорир.		
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	500°—525°	1 ч.	2 л.	0.7912	31	0.3301	0.1833	0.0173	0.2412	0.1245	0.0075	26,91	32,12	56,65
2	600°—640°	1 ч.	2 л.	0.7544	"	0.3135	0.1741	0.0165	0.1388	0.0305	0.0040	55,73	82,48	75,75
3	700°—720°	1 ч.	2 л.	0.8900	"	0.3099	0.2051	0.0194	0.1556	0.0210	0.0025	57,93	89,77	86,08
4	600°—630°	1 ч. 30 м.	2 л.	0.8450	"	0.3311	0.1951	0.0185	0.1508	0.0295	0.0050	57,05	85,75	72,97
5	70°—725°	1 ч. 30 м.	2 л.	0.7711	"	0.3204	0.1780	0.0167	0.1278	0.0130	0.0040	60,11	92,69	76,05
6	600°—620°	1 ч.	1 л.	0.8218'	"	0.3428	0.1904	0.0180	0.1531	0.0385	0.0050	55,34	79,76	72,22
7	700°—720°	1 ч.	1 л.	0.8496	"	0.3530	0.1961	0.0186	0.1366	0.0205	0.0035	61,30	89,55	81,18
8	500°—530°	1 ч.	2 л.	0.6006	22,32	0.2810	0.1561	0.0148	0.2732	0.1550	0.0090	2,77	0,71	39,19
9	600°—620°	1 ч.	2 л.	0.6976	"	0.2843	0.1579	0.0149	0.1799	0.0795	0.0055	36,72	49,65	63,09
10	700°—730°	1 ч.	1,5 л.	0.6012	"	0.2812	0.1562	0.0148	0.1574	0.0375	0.0015	44,03	75,99	69,59
11	600°—650°	1 ч.	2 л.	0.6167	35	0.2414	0.1311	0.0127	0.0876	0.0085	0.0040	63,71	93,66	68,50
12	700°—725°	1 ч.	2 л.	0.5938	"	0.2335	0.1292	0.0122	0.0813	0.0030	0.0035	65,18	97,68	71,31
13	600°—630°	1 ч.	1 л.	0.5718	"	0.2238	0.1243	0.0118	0.0728	0.0185	0.0045	67,47	85,12	61,86
14	700°—730°	1 ч.	1 л.	0.6541	"	0.2562	0.1425	0.0135	0.0858	0.0040	0.0060	66,55	97,19	55,55
15	600°—630°	1 ч.	2 л.	0.6202	18,01	0.3061	0.1701	0.0161	0.2170	0.0935	0.0095	29,11	45,03	40,99
16	700°—730°	1/2 ч.	2 л.	0.6188	"	0.3192	0.1799	0.0168	0.2286	0.1165	0.0060	28,38	34,51	64,29

также в виде брикетов, но без содержания в них угля, причем хлорирование производилось не одним хлором, а смесью его с окисью углерода. Хлор и окись углерода пропускались или в эквивалентных количествах, или при некотором избытке окиси углерода. Взятые в фарфоровую лодочку брикеты перед хлорированием подвергались предварительному прокаливанию при температуре 600° — 700° .

Результаты опытов помещены в таблице № 4.

В первых 4-х опытах смесь газов перед впуском ее в реакционную трубку, помещенную в электрическую печь, нагревалась в особо устроенном электрическом нагревателе до температуры 450° — 500° .

В следующих 3-х опытах смесь газов поступала в реакционную трубку без предварительного нагревания.

Наконец, последний опыт этой таблицы даст результаты по хлорированию глины смесью газов, пропускаемых над нагретым активированным углем.

Из всех этих опытов видно, что скорость реакции хлорирования, по сравнению с хлорированием глины чистым хлором в присутствии угля, значительно снижается. Однако разница между хлорированием кремнезема и окиси алюминия становится более резко выраженной, особенно в тех случаях, когда хлорирование производилось при некотором избытке окиси углерода.

На основании результатов произведенных нами опытов и на основании имеющихся литературных данных можно прийти к следующим выводам:

1. Сибирские глины, на примере Некрасовского месторождения, могут служить вполне удовлетворительным сырьем при получении безводного хлористого алюминия.

2. Хлорирование глин в присутствии угля при температуре 600° — 700° , протекает достаточно интенсивно несмотря на не вполне хороший контакт между брикетами и хлором (так как брикеты при хлорировании помещались нами в лодочку и не во всех частях равномерно соприкасались с проходящими газами).

3. Как и в донбассовских глинах, наряду с хлорированием окиси алюминия протекает весьма энергично и хлорирование кремнезема. Провести хлорирование составных частей глины по фазам, главным образом, в отношении алюминия, кремния и железа является весьма затруднительным, несмотря на то, что отдельные компоненты характеризуются определенными и различными температурными условиями хлорирования (см. статью R. Wasmuth, Zeitschr. für angewandte Chemie 1930, 5).

4. Отделение хлористого алюминия от хлоридов кремния и частично железа может быть осуществлено путем фракционированной конденсации паров хлоридов, если они будут поступать из реакционной камеры в ряд последовательно соединенных приемников при условии соблюдения определенного температурного режима в последних, ибо пары $AlCl_3$ должны переходить в твердую фазу при температуре ниже 183° , а пары $FeCl_3$ при температуре ниже 280° .

Т а б л и ц а № 4

Опыты по хлорированию неокрасовой глины смесью окиси углерода и хлора.

№ опы- тов	Температура опыта	Время хлориро- вания	Скорость тока газов в литр. в час		Навеска глины прокаленной	В навеске в граммах			В остатке из лодочки в гр.			% хлорирования		
			Cl ₂	CO		Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	700°—750°	3 ч.	1.1	1.9	0.7780	0.4686	0.2603	0.0246	0.4668	0.2010	0.0100	0.43	21,63	59,35
2	700°—740°	3 ч.	1.2	1.2	0.6416	0.3882	0.2156	0.0201	0.3679	0.1530	0.0085	5,23	29,03	58,33
3	600°—630°	5 ч.	0.93	0.96	0.6650	0.4005	0.2225	0.0210	0.3552	0.1630	0.0070	11,33	26,72	66,66
4	700°—750°	5 ч.	1.01	1.13	0.7172	0.4320	0.2399	0.0227	0.3994	0.1350	0.0085	7,55	43,34	62,68
5	700°—750°	3 ч.	1.2	1.25	0.5834	0.3514	0.1952	0.0185	0.3183	0.1460	0.0060	9,42	25,72	67,57
6	700°—750°	3 ч.	0.9	1.5	0.4746	0.2856	0.1588	0.0150	0.2713	0.1205	0.0050	5,07	24,12	66,66
7	700°—750°	5 ч.	1.1	1.16	0.9751	0.5873	0.3262	0.0309	0.5084	0.1975	0.0095	13,44	45,58	69,25
8	700°—750°	5 ч.	0.9	1.2	0.5624	0.3990	0.2216	0.0210	0.3720	0.0735	0.0060	6,37	66,83	71,43

пары же SiCl_4 при температуре ниже $57^\circ,3$. Таким образом фракционированная конденсация дает возможность получить безводный AlCl_3 с значительно меньшим содержанием железа и с полным отсутствием SiCl_4 . Если бы представилась возможность перед фракционированной конденсацией хлоридов железа и алюминия осуществить переход хлорного железа в хлористое (которое превращается в пары при температуре выше 800°), то, безусловно, технический хлористый алюминий имел бы в отношении содержания железа высокую степень чистоты.

5. Снижение расхода хлора на хлорирование кремнезема может быть достигнуто, как мы неоднократно имели случай убедиться, путем добавки паров SiCl_4 к хлору; такие же наблюдения были сделаны ранее нас В. И. Спицыным и О. М. Гвоздевой.

6. Требуется весьма серьезного изучения реакция хлорирования глины смесью окиси углерода и хлора.

Из частично приведенных в табл. № 4 опытов видно, как и было указано выше, что границы в смысле количеств прохлорировавшихся двуокиси кремния и окиси алюминия становятся резко выраженными.

Единственным недостатком является незначительная скорость реакции хлорирования при условиях наших опытов.

Нахождение благоприятных условий и более глубокое и тщательное изучение этой реакции составит предмет нашей ближайшей работы.

О значении этой реакции см. статью Dr. C. Wurster (Zeitschr. f. angew. Chemie 1930, 40).