

СИНТЕЗ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА ИЗ РУТИЛА ВОЗДЕЙСТВИЕМ СМЕСИ ХЛОРА С ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

А. А. МАНТАШЯН, А. В. ЗАПРОСЯН и В. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 VII 1989

Изучен новый способ получения TiCl_4 из диоксида титана при воздействии на него цепной газофазной реакцией хлорирования природного газа в температурном интервале 673—973 К. Установлено, что процесс образования TiCl_4 протекает с высокой скоростью при относительно низких температурах. При этом сопряженный гомогенно-гетерогенный процесс хлорирования TiO_2 подчиняется кинетическим закономерностям, характерным для медленных разветвленных цепных реакций.

С изменением времени контакта меняются концентрации активных центров, возникающих в реакции хлорирования метана, и их распределение по сечению и длине реактора, что и обуславливает экстремальный вид кривой зависимости степени хлорирования диоксида титана от времени контакта. Установлено также, что имеет место снижение степени хлорирования TiO_2 при 873 К, вызванное уменьшением удельной поверхности вещества.

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

За последние годы в СССР и за рубежом хлорный метод вскрытия и переработки редкоэлементного и титанового сырья получил самое широкое развитие [1, 2].

Для хлорирования титаносодержащего сырья в большинстве случаев применяют два метода: хлорирование брикетированной шихты в шахтных хлораторах непрерывного действия и предложенный в Гиредмете способ хлорирования измельченной шихты в расплаве солей [3, 4]. Несмотря на широкое распространение эти способы имеют недостатки. Низкая скорость процесса, высокая температура и, как следствие, незначительный срок службы хлоратора, ощутимые потери титана с отработанным расплавом и отрицательное влияние последнего на окружающую среду и др. заставляют исследователей вести поиски более рациональных методов хлорирования для дальнейшего развития хлорной металлургии.

В предыдущих работах нами изучались кинетические закономерности образования хлорного железа (FeCl_3) при воздействии на оксиды железа и железосодержащие отвалы шлаки смесью природного газа и хлора [5—7]. Газовая смесь, вступая в цепную химическую реакцию, приводит к тому, что в реакционной зоне образуются высокие концентрации атомов и свободных радикалов, которые в силу наличия насыщенных связей с высокой скоростью и при относительно низких температурах одновременно ведут процесс восстановления и хлорирования оксидов железа.

В настоящей работе изучена возможность применения этого подхода для получения четыреххлористого титана. Исследованы кинетические закономерности образования TiCl_4 при хлорировании диок-

сида титана (рутила) в условиях воздействия цепной реакцией смеси природного газа и хлора.

Методика эксперимента

Опыты проводились на струевой установке, описанной в работе [8]. В цилиндрический кварцевый реактор ($d = 4$ см, $l = 10$ см) помещалась кварцевая лодочка ($l = 10$ см) с навеской рутила в 2 г. Реактор обогревался и термостатировался. Смесь природного газа и хлора поступала в реактор через смеситель и дозировалась с помощью реометров. Предварительно была определена удельная поверхность изучаемого вещества по методике, описанной в [9]. Отходящие газы проходили через специальные ловушки, в которых улавливался целевой продукт превращения—четырёххлористый титан, а избыточный хлор поглощался раствором щелочи. До достижения необходимой температуры в ходе подготовки опыта систему продували инертным газом, а затем в реактор впускали хлор и природный газ. По окончании опыта охлаждение производилось в струе инертного газа. О степени хлорирования рутила судили как по весу остатка после хлорирования, так и по количеству образовавшегося $TiCl_4$. За составом газовой фазы следили с помощью ИК спектроскопии.

Результаты опытов и их обсуждение

Для выбора оптимального соотношения между реагирующими газами была поставлена серия опытов, которые проводились при 773 К, времени опыта 110 мин, и неизменном расходе хлора 0,2 л/мин. Изменение соотношения реагирующих газов осуществлялось путем увеличения скорости подачи метана от 0,01 до 0,07 л/мин.

Как показали опыты, соотношение хлора и метана, при котором достигается наибольшая степень хлорирования, $TiO_2 - Cl_2 : CH_4 = 10 : 1$ (рис. 1).

Изучение кинетических закономерностей образования четырёххлористого титана при воздействии смесью хлор-природный газ на диоксид титана производилось при различных засыпных поверхностях. В одном случае вещество было распределено равномерным слоем по всей обогреваемой длине реактора, в другом, вещество распределялось на длине 3 см в средней части реактора.

На рис. 2 показана зависимость степени хлорирования рутила от времени контакта.

Как видно из рисунка, при уменьшении времени контакта с определенного его значения наблюдается резкое возрастание скорости процесса и кривая зависимости степени хлорирования от времени контакта при одном и том же времени опыта проходит через максимум. Прохождение кривой через максимум можно объяснить тем, что при этих значениях времени пребывания реагирующей газовой смеси в реакторе в непосредственном контакте с поверхностью оксида находилась область с наивысшими концентрациями активных частиц—атомов и радикалов. При этом в зависимости от засыпной поверхности

меняется и форма максимума на кривой. При распределении вещества равномерным слоем по всей длине реактора увеличение степени хлорирования оксида с уменьшением времени контакта происходит более плавно и, начиная с некоторого значения времени контакта, степень хлорирования не меняется. Это связано с тем, что, независимо от того, в каких частях реактора находится область с максимальными концентрациями активных частиц, всюду происходит её эффективное контактирование с веществом. Положение этой области четко видно по количеству превращения вещества в данном месте реактора. В участках, где контактирования не происходило, превращение было незначительно, а на участках, где оно было, все вещество практически превращалось.

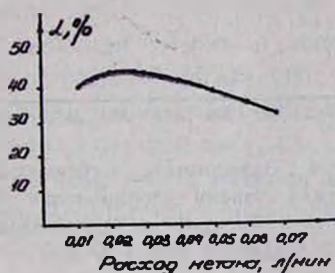


Рис. 1. Зависимость степени хлорирования TiO_2 (α , %) от скорости подачи метана при неизменном расходе хлора 0,2 л/мин, температуре 773 К и продолжительности опыта 110 мин.

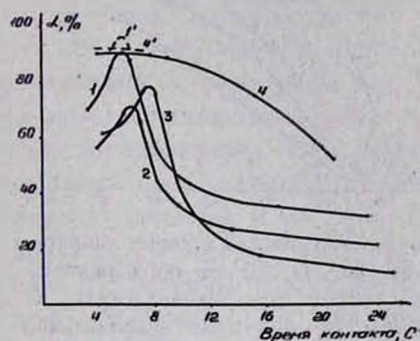


Рис. 2. Зависимость степени хлорирования TiO_2 (α , %) от времени контакта при температурах К: 1 — 793; 2 — 873; 3 — 773—вещество распределено на расстоянии 3 см по длине реактора; 4 — 973 для случая, когда вещество распределено равномерным слоем по всему реактору. Продолжительность опыта 50 мин. Пунктирные линии 1' и 4' показывают изменение кр. 1 и 4 на 60 мин опыта.

При температуре 973 К и времени контакта 5,25 с засыпная поверхность вещества не влияет на степень хлорирования диоксида титана (рис. 2, кр. 1 и 4). Полученные результаты выявили область отрицательного температурного коэффициента, который находится в температурном интервале 773—873 К. Эти явления не фиксировались в опытах с оксидами железа [5—7] и будут обсуждены ниже.

На рис. 2 пунктирными линиями показано изменение кр. 1 и 4 при больших продолжительностях опытов—60 мин (кр. 1' и 4'). Как видно, в этом случае степень хлорирования диоксида титана, когда засыпная поверхность последнего мала, при временах контакта, обеспечивающих распределение активных частиц по сечению и длине реактора, с максимальной их концентрацией непосредственно над веществом, превышает значение степени хлорирования TiO_2 для случая, когда вещество было распределено по всей длине обогреваемой части реактора.

В другой серии опытов изучалась зависимость степени хлорирования TiO_2 от продолжительности опыта для разных засыпных поверхностей (рис. 3). Кр. 1 и 3 соответствуют случаю с максимальной засыпной поверхностью вещества при 973 и 723 К, соответственно, а кр. 2 и 4—случаю с засыпной поверхностью 3 см при 973 и 723 К, соответственно. При температуре 973 К, продолжительности опыта

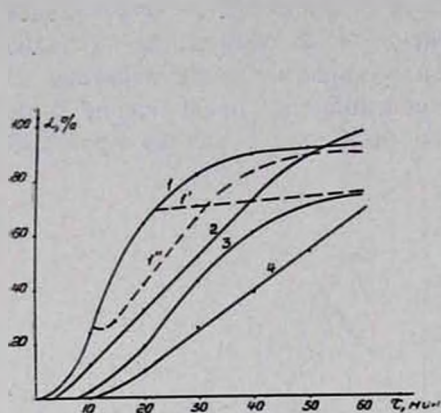


Рис. 3. Зависимость степени хлорирования TiO_2 (α , %) от продолжительности опыта при температурах, К: 1 — 973; 3 — 723 — для максимальной засыпной поверхности. 2 — 973; 4 — 723 — для засыпной поверхности 3 см. Пунктирные линии 1' и 1'' характеризуют форму кривой зависимости α от τ при временной остановке опыта на 20 и 10 мин, соответственно.

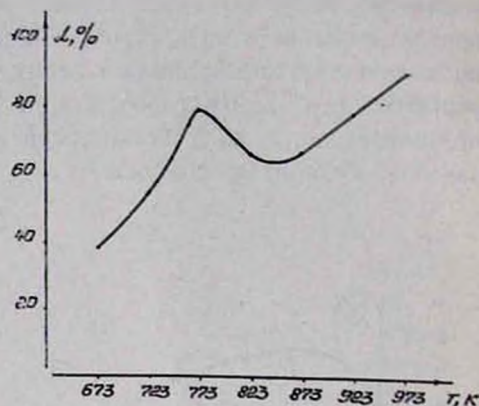


Рис. 4. Зависимость максимального значения степени хлорирования TiO_2 (α , %) от температуры при продолжительности опыта 50 мин

50 мин и времени контакта 5,25 с, действительно, засыпная поверхность не влияет на степень хлорирования TiO_2 . Во всех случаях она соответствует 90% превращению вещества. При увеличении продолжительности опыта степень хлорирования вещества, распределенного на меньшей поверхности, превышает степень хлорирования вещества с большей засыпной поверхностью. Обращает на себя внимание и тот факт, что в обоих случаях наблюдается период индукции, во время которого не образуется $TiCl_4$ и не наблюдается изменения веса навески. Затем наблюдается превращение вещества в ускоряющемся (автоускорение) режиме по экспоненциальному закону. Это четко видно на кр. 1 и 3. Как известно, такая связь скорости процесса от времени характерна для разветвленных цепных реакций [10]. В нашем случае время автоускорения измеряется минутами, т. е. кинетическая кривая для реакции с участием TiO_2 качественно имитирует кинетическую кривую для медленных разветвленных цепных реакций.

При изучении процесса хлорирования оксидов железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO смесью метан-хлор установлено, что оксиды подвергались одновременному восстановлению и хлорированию без промежуточного образования стабильных оксидов с определенной степенью

окисленности. Из этих результатов, а также из результатов данной работы можно сделать предположение, что в процессе хлорирования оксидов при контакте с газофазными цепными реакциями твердая фаза также превращается с образованием свободных валентностей и вакансий, и поэтому сопряженный гетерогенно-гомогенный процесс в целом подчиняется закономерностям цепных реакций. Возникшие активные центры могут перемещаться по поверхности оксида и приводить к тому, что процесс, начинающийся в местах непосредственного контакта области с высокими концентрациями активных частиц с поверхностью вещества, постепенно распространяется на остальную поверхность. В связи с этим примечательным является тот факт, что опыт, прекращенный на 20 мин при 973 К после охлаждения реактора в струе инертного газа и повторного включения, дает совершенно иную зависимость степени хлорирования от продолжительности опыта (пунктирная линия 1' на рис. 3). Ко времени опыта, равном 20 мин, навеска диоксида титана в зоне эффективного контактирования газовой фазы с твердой фазой уже полностью израсходована. При непрерывном проведении опыта процесс продолжался до полного превращения вещества, по-видимому, за счет передачи вакансий и активных центров по всей длине навески в уже начавшемся гетерогенно-гомогенном превращении. При временной остановке и повторном включении опыта, когда в зоне активного воздействия не оставалось TiO_2 , вакансии исчезают и не воссоздаются заново с прежней эффективностью. Действительно, в опытах, когда процесс был приостановлен на малых степенях превращения на 10 мин опыта, когда навеска оставалась по всей длине лодочки, повторное включение приводило к продолжению интенсивного превращения оставшейся навески после определенного периода индукции (рис. 3, кр. 1").

Область отрицательного температурного коэффициента выхода четыреххлористого титана показана на рис. 4. Опыты проводились в широком диапазоне температур при времени опыта 50 мин. На кривой показаны максимальные выходы TiCl_4 для каждой температуры, что отвечало условию эффективного контактирования газовой и твердой фаз. Как видно из рисунка, в температурном интервале 673—773 К наблюдается увеличение степени хлорирования диоксида титана от 38% при 673 К до 80% при 773 К. С дальнейшим повышением температуры наблюдается понижение степени хлорирования TiO_2 до 65% при 850 К, а затем вновь происходит её повышение до 90% при 973 К. С этим явлением сталкивались некоторые исследователи, в то время как другие не обнаруживали его. Например, в работе [11] указывается, что TiO_2 в присутствии твердого углерода хлорируется газообразным хлором при 723 К на 99% за 4 ч, при 823 К—на 94%, а при 973 К—на 80%. Вполне возможно, что здесь происходило частичное выгорание угля при высоких температурах, что и понижало выход четыреххлористого титана, т. к. хлорирование протекало с недостатком восстановителя. Однако на отрицательный температурный коэффициент скорости реакции указывалось и в работах, в которых вместо твердого восстановителя применялся газообразный оксид углеро-

да—СО [12]. Как указывалось в этой работе, снижение скорости хлорирования при температурах выше 823 К обусловлено изменением структуры окисла в сторону более упорядоченной и менее дефектной. Исходя из этого нами была определена удельная поверхность диоксида титана как до реакции, так и после воздействия смесью природного газа и хлора при 773, 823 и 973 К. Как показали опыты, удельная поверхность исходного диоксида титана была равна 4,2 м²/г. После воздействия смесью хлор-метан при 773 К и времени опыта 50 мин она увеличивалась до 10 м²/г, а при температурах порядка 823 К она уменьшалась и составляла 1 м²/г. При 973 К удельная поверхность возрастает и достигает 20 м²/г. Необходимо заметить, что просто нагревание навески в реакторе при 823 К, без подачи смеси природного газа с хлором, в течение 50 мин приводит к более существенному уменьшению удельной поверхности TiO₂ до 0,3 м²/г.

Уменьшение удельной поверхности в температурном интервале 773—823 К, по-видимому, можно объяснить упорядочиванием структуры окисла, что происходит при его нагревании. А увеличение удельной поверхности при температурах порядка 973 К обусловлено конкурирующим процессом разрушения структуры частиц исходного оксида, что вызвано образованием молекул TiCl₄ и переходом их в газовую фазу. Естественно, что при высоких температурах этот процесс превалирует. Это и вызывает увеличение скорости процесса хлорирования при повышенных температурах (973 К).

Таким образом, применение газофазной цепной реакции хлорирования природного газа позволяет с высокой скоростью и при относительно низких температурах получать четыреххлористый титан из диоксида титана—рутила. Цепная газофазная реакция метана с хлором при контактировании с твердой фазой—оксидом титана вызывает сопряженный процесс превращения TiO₂ в TiCl₄. Процесс протекает весьма эффективно и имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами превращения оксида титана в хлорид. В частности, исключение твердого восстановителя может дать дополнительный экономический эффект за счет исключения стадии брикетирования и коксования шихты. Кроме того, применение показанного в данной работе подхода может обеспечить экологически более чистые условия получения TiCl₄.

ԲՆԱԿԱՆ ԳԱՁԻ ՀԵՏ ՔԼՈՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԸ ՌՈՒՏԻԼԻՑ ՔԱՌՔԼՈՐ ՏԻՏԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Զ. ՄԱՌԹԱՇՅԱՆ, Ա. Վ. ԶԱԳՐՈՍՅԱՆ Ե Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բնական գազի քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ներգործությամբ տիտանի երկօքսիդից TiCl₄-ի ստացման նոր եղանակ 673-973 К ջերմաստիճանային միջակայքում: Հաստատվել է, որ TiCl₄-ի առաջացման պրոցեսն ընթանում է մեծ արագությամբ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում: Ընդ որում, TiO₂-ի քլորացման համասեռ-տարասեռ զուգորդված պրոցեսը ենթարկվում է կինետիկ օրինաչափություն-

ների, որոնք բնորոշ են դանդաղ ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների համար:

Հսկման ժամանակի փոփոխությունը հանգեցնում է այն բանին, որ փոխվում են ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիաները, որոնք առաջանում են մեթանի քլորացման ռեակցիայում և դրանց տեղաբաշխումը ռեակտորի հատույթով և երկարությամբ, որն էլ պայմանավորում է հսկման ժամանակից տիտանի երկօքսիդի քլորացման աստիճանի կախման կորի էքստրեմումային ձևը: Հաստատվել է նաև, որ 873K ջերմաստիճանի դեպքում TiO_2 -ի քլորացման աստիճանի նվազումը տեղի է ունենում նյութերի տեսակարար մակերևույթի փոքրացմամբ:

SYNTHESIS OF TITANIUM TETRACHLORIDE FROM RUTILE BY THE INFLUENCE OF MIXTURE OF CHLORE WITH NATURE GAS

A. H. MANTASHIAN, A. V. ZAPROSSIAN and V. H. MARTIROSSIAN

The new method of TiCl_4 receiving from titanite by the influence of the reaction of nature gas chlorination in temperature range 673—973K on it had been studied. It is established, that TiCl_4 formation proceeds with high rate at correspondingly low temperatures. At this conjugated homogen-heterogeneous process of TiO_2 chlorination submits the kinetics characterized for chain-branching reactions.

By chainging contact time the concentrations of active centres appeared in the reaction of methane chlorination and their distribution along the reactor section and length are also chainged and this connects the extremal tipe of the curve dependence on titanite chlorination degree from time contact. It is established also, that the increase of TiO_2 chlorination at temperature 873 K caused by the decrease of specific surface of the substance, takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фурман А. А. — Неорганические хлориды. М., Химия, 1980, 416 с.
2. Байбеков М. К., Попов В. Д., Чепрасов И. М. — Производство четыреххлористого титана. М., Металлургия, 1987, 128 с.
3. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. — Титан. М., Металлургия, 1983, 618 с.
4. Сажин Н. П., Мастерова А. П. — Сборник научных трудов института «Гиредмет». М., Металлургия, 1969, с. 7.
5. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 350.
6. Авт. свид. 1257500 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардәресян Г. Ц., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. № 45, 1986.
7. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 12, с. 751.
8. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. З., Вардәресян Г. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 3.
9. Салойлов В. М., Рябов А. Н. — Кив. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
10. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. М., Наука, 1986, 535 с.
11. Уразов Г. Г., Морозов И. С., Шманцарь М. П. — ЖПХ, 1937, т. 10, № 1, с. 6.
12. Ивашенцев Я. И., Погоница Л. Н. — ЖПХ, 1975, т. 48, № 8, с. 1837.