

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.295

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ХЛОРА С МЕТАНОМ ДЛЯ ХЛОРИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 VII 1989

Изучены закономерности хлорирования титановых шлаков Запорожского титано-магниевого комбината смесью хлор-метан в температурном интервале 723—973 К с целью получения четыреххлористого титана. Установлено, что при 773 К и времени контакта 7,54 с в результате воздействия цепной газофазной реакцией происходит селективное извлечение железа в виде $FeCl_3$.

После полного извлечения железа начинается хлорирование диоксида титана.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Ранее было показано, что при воздействии цепной газофазной реакцией хлорирования природного газа на высококремнистое глиноземсодержащее сырье и железосодержащие отвальные шлаки металлургических производств, которые трудно поддаются переработке обычными химическими способами, происходит селективное извлечение железа в виде безводного трихлорида [1, 2]. При изучении хлорирования диоксида титана (рутила) [3] было установлено, что в условиях воздействия смесью хлор-метан он эффективно превращается в $TiCl_4$ с высокими скоростями и при более низких температурах, чем при хлорировании брикетированной шихты в шахтных хлораторах и измельченной шихты в расплаве хлоридов.

Ввиду того, что рутил в чистом виде встречается крайне редко, в промышленной практике для получения четыреххлористого титана применяют также титансодержащие шлаки. Исходя из этого нами были проведены исследования с целью получения четыреххлористого титана из титановых шлаков Запорожского титано-магниевого комбината, которые в настоящее время применяются в качестве исходного сырья.

Методика исследования

Опыты проводились по методике, описанной в работе [2], с навеской в 3 г титанового шлака, распределенного равномерным слоем по всей длине обогреваемой части реактора в кварцевой лодочке с $l = 10$ см. Состав титановых шлаков приведен в табл. 1. Содержание оксидов железа приведено в пересчете на FeO .

Таблица 1

Вещество	TiO_2	SiO_2	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	V_2O_5	MnO
Содержание, вес. %	86	3,1	5	2	2	0,8	0,6	0,3	0,2

Смесь хлора с метаном подавалась через смеситель в кварцевый реактор в мольном соотношении 10:1. Хлориды железа улавливались в специальной ловушке, установленной за реактором. Остальная газовая смесь пропусклась через газовую кювету с окнами из КВ и подвергалась ИК анализу на приборе «ИКС-29». Определялась удельная поверхность шлаков до и после извлечения железа по методике, описанной в работе [4]. В качестве эталона применялись образцы окиси алюминия с удельной поверхностью $80 \text{ м}^2/\text{г}$, определенной методом БЭТ [5]. Было установлено, что титановый шлак имеет удельную поверхность $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Опыты по хлорированию шлаков смесью хлор-метан проводились в температурном интервале 723–973 К.

Результаты опытов и их обсуждение

Как показали опыты, при 773 К и времени контакта 7,54 с до 20 мин опыта в газовой фазе присутствуют CO_2 , CO , HCl и FeCl_3 . После осаждения в ловушке последний отмывался и подвергался трилонометрическому анализу. Как показал анализ, к 20 мин опыта образуется 0,3 г FeCl_3 , что соответствует полному извлечению железа из шлаков, если учесть неизбежные потери хлорного железа при улавливании и отмывании ($\approx 0,04 \text{ г}$). К этому времени в составе шлаков 96% составлял TiO_2 , а остальные 4% приходились на оксиды SiO_2 и Al_2O_3 . При дальнейшем продолжении опыта в ИК спектрах газовой фазы появлялись полосы поглощения, соответствующие TiCl_4 ($\nu, \text{см}^{-1} = 500$). При температурах выше 823 К буквально с первой минуты опыта в газовой фазе фиксировался наряду с FeCl_3 и TiCl_4 .

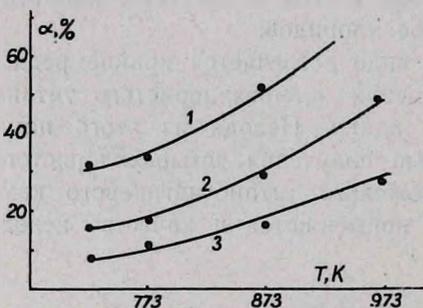


Рис. 1. Зависимость степени хлорирования α от температуры для: 1— FeO , 2— Fe_2O_3 , 3— Fe_3O_4 .

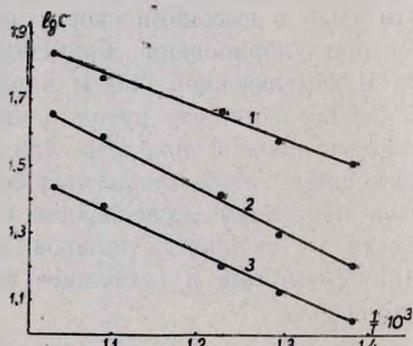


Рис. 2. Зависимость $\lg C$ от $1/T$ для: 1— FeO , 2— Fe_2O_3 и 3— Fe_3O_4 при продолжительности хлорирования 20 мин.

Было определено влияние температуры на выход хлорного железа (FeCl_3) при хлорировании оксидов железа FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , которые входят в состав титановых шлаков (рис. 1). Опыты проводились при продолжительности 20 мин и значении времени контакта, обеспечивающем такое распределение активных центров в

реакторе, чтобы их концентрации непосредственно над веществом при данной температуре были бы максимальными.

Была произведена обработка данных температурной зависимости скорости реакций хлорирования оксидов железа (рис. 2) и титана (рис. 3) в координатах Аррениуса.

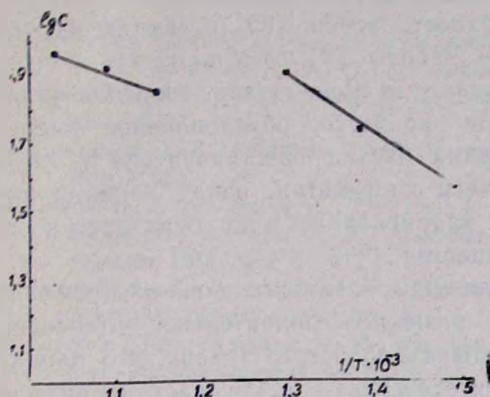


Рис. 3. Зависимость $\lg C$ от $1/T$ для TiO_2 при продолжительности хлорирования 50 мин.

Таблица 2

Вещество	E_a , кДж/моль
TiO_2	32,8
Fe_2O_3	23,5
Fe_3O_4	21,1
FeO	16,1

Как видно из рисунков, в области высоких температур энергия активации для реакции хлорирования рутила приблизительно равна энергии активации превращения наиболее легко хлорируемого оксида железа FeO . Так, при 973 К $E_{aFeO} = 16,1$, а $E_{aTiO_2} = 16,5$ кДж/моль. Рассчитанные значения энергий активации процессов хлорирования оксидов железа и титана при температурах соответственно 723—973 и 673—773 К, по данным рис. 1 и 2, приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, при низких температурах энергия активации процесса хлорирования рутила значительно превышает энергию активации хлорирования оксидов железа. По-видимому, именно поэтому имеет место селективное хлорирование оксидов железа из титановых шлаков при 773 К.

В настоящее время с целью получения новых источников для покрытия потребности в богатом титановом сырье в широком масштабе проводятся исследовательские работы по изысканию эффективных способов производства так называемого искусственного рутила из более доступных железо-титановых концентратов и титановых шлаков [6, 7].

Полученный нами из шлаков после удаления железа искусственный рутил из-за высокой удельной поверхности по реакционной способности намного превосходит природный рутил. Удельная поверхность применяемых титановых шлаков составляет $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, а рутилизованного сырья— $14,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как показали опыты, после полного удаления железа из титановых шлаков кинетические закономерности образования четыреххлористого титана полностью соответствуют процессу хлорирования чистого диоксида титана.

Необходимо заметить, что при применении твердого углерода в качестве восстановителя полного превращения рутила в четыреххлористый титан не наблюдается. В работе [8] указывается, что скорость хлорирования при температурах порядка 773 К определяется величиной поверхности контакта зерен TiO_2 с частицами угля. Лимитирующей же стадией процесса является переход промежуточного продукта, образующегося на угле, на поверхность зерен TiO_2 в местах их непосредственного контакта. Авторы работы [9] отмечают, что причиной неполного хлорирования рутила в присутствии твердого углерода является снижение скорости процесса, обусловленное уменьшением поверхности соприкосновения частиц восстановителя с каждым зерном рутила. В случае смеси хлор-метан, ввиду наличия активных частиц—восстановителей, хлорирование идет практически до полного исчезновения навески вещества.

Применение способа хлорирования титановых шлаков смесью природного газа и хлора может позволить значительно интенсифицировать процесс производства четыреххлористого титана, что наряду с решением экологических и энергетических задач даст значительное снижение себестоимости конечного продукта—металлического титана.

ՄԵԹԱՆՈՎ ՔԼՈՐԻ ԳԱԶԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՏԻՏԱՆԱՅԻՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ, Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ և Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ջրո-մեթան խառնուրդի հետ Զապորոժիի տիտանա-մագնեզիումային կոմբինատի տիտանային խարամների ջրոացման օրինաչափությունները 723—973 К շերմաստիճանային միջակայքում՝ քառջրո տիտանի ստացման նպատակով: Հաստատվել է, որ 773 К շերմաստիճանի և 7,54 վրկ կոնտակտի ժամանակի դեպքում շղթայական գազաֆազային ռեակցիայի ներգործության հետևանքով տեղի է ունենում երկաթի ընտրողական կորզում $FeCl_3$ -ի ձևով: Դա պայմանավորված է այն բանով, որ այդ պայմաններում TiO_2 -ի ջրոացման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան զգալիորեն գերազանցում է երկաթի ջրոացման ռեակցիաների ակտիվացման էներգիային: Ստացված արհեստական ուտիլը մեծ տեսակարար մակերևույթի պատճառով ռեակցիոնունակությամբ գերազանցում է բնականին: Ծրկաթի լրիվ կորզումից հետո սկսվում է տիտանի երկօքսիդի ջրոացումը:

USE OF GAS MIXTURE OF CHLORINE WITH METHANE FOR CHLORINATION OF TITANIUM SLAGS

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

Regularities of titanium slags chlorination of Zaporozhye titanium-magnesium plant by the mixture of chlorine-methane over 723—973 K temperature ranges have been studied in order to obtain titanium tetrachloride. It has been shown that at the 773 K and within 7,54 sec of

contact time as a result of the influence of chain gas-phase reaction selective extraction of iron in the form FeCl_3 takes place. It has been also shown that only after completion of iron extraction titanium dioxide chlorination starts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1257500 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардересян Г. П., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. № 45, 1986.
2. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989. т. 42, № 6, с. 351.
3. Манташян А. А., Запросян А. В., Мартиросян В. А. — Арм. хим. ж., 1989. т. 42, № 9, с. 551.
4. Симоилов В. М., Рябов А. Н. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
5. Симоилов В. М., Рябов А. Н., Киселева Т. И. — Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 1974, № 8, с. 1478.
6. Гармата В. А., Петрунько Л. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. — Титан. М., Metallургия, 1983, 618 с.
7. Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П., Козлов В. М. — Metallургия титана. М., Metallургия, 1971, 320 с.
8. Серяков Г. В., Вакс С. А., Страшун Н. Е., Туляков Н. В. — ЖПХ, 1970, т. 43, № 8, с. 1653.
9. Серяков Г. В., Вакс С. А., Желтова В. В., Страшун Е. П., Туляков Н. В. — Сб. научных трудов института «Гиредмет». М., Metallургия, 1969, с. 21.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 357—361 (1990 г.)

УДК 542.971.3+542.943.7+547.211+546.215

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Л. А. ВАРТИКЯН, В. Т. МИНАСЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1989

Изучен процесс димеризации метана на катализаторах 10% PbO /аэросил, ZnO и 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ при температуре 1013 К и атмосферном давлении для смеси состава $9\text{CH}_4:10\text{O}_2$. Показано, что периодическое введение паров H_2O_2 в метан-кислородную смесь позволяет увеличить выход C_2 -углеводородов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Наряду с традиционными способами превращений метана (окисление, хлорирование, конверсия в синтез-газ) в последнее время получило развитие новое направление химической переработки CH_4 — окислительная димеризация метана в C_2 -углеводороды [1—3]. Развитие работ в этом направлении подразумевает, в первую очередь, понимание механизма реакции, природы активных центров и факторов их дезактивации. По имеющимся представлениям [4—6], в каталитическом окислении CH_4 могут участвовать ион-радикальные формы кислорода O^- и O^{2-} , способные осуществлять эффективную гомолитическую активацию $\text{C}-\text{H}$ связи. Имеются данные об участии в