

В.А. МАРТИРОСЯН, М.Э. САСУНЦЯН, А.Р. МАЧКАЛЯН

О МЕХАНИЗМЕ ХЛОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА

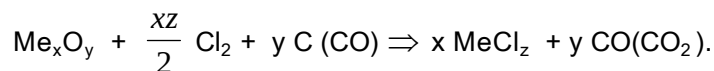
Предлагается контактно-диффузионный механизм хлорирования, обеспечивающий образование промежуточных продуктов оксикарбидов и оксихлоридов и дальнейший их расход на хлориды.

Ключевые слова: хлорирование, оксихлорид, оксикарбид, восстановитель.

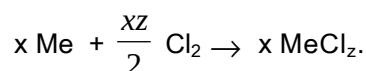
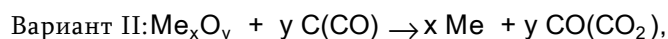
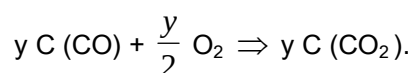
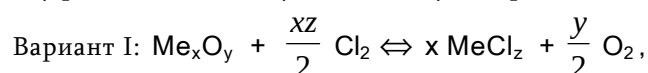
Вопросы механизма хлорирования оксидов металлов в присутствии восстановителей являются узловыми в теории процессов хлорирования.

Практически все промышленные способы получения хлоридов металлов из оксидов основаны на процессах хлорирования в присутствии восстановителей (графит, сажа, нефтяной и каменноугольный кокс и др.). Тем не менее, еще не выяснена роль восстановителя при хлорировании оксидов [1]. Механизм хлорирования оксидов металлов во многом противоречив и не дает реального представления о физико-химических процессах в системе "Me_xO_y-Г-С", где Г – галоген (Cl₂, HCl и др.).

Процесс хлорирования оксидов металла хлором в присутствии восстановителя протекает по следующей суммарной реакции:

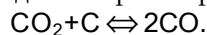


Эту реакцию можно осуществить двумя вариантами:



Для легковосстанавливаемых оксидов (CuO, NiO, MoO₃, Fe₂O₃) может быть реализован второй вариант [2-4]. Что касается трудновосстанавливаемых оксидов (Cr₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ и др.), то предлагаемая постадийная схема оказывается несостоятельной. Здесь более применим первый вариант [5]. Тем не менее, еще не выяснена роль восстановителя при хлорировании оксидов, точнее, механизм действия углерода.

В литературе существуют различные подходы и толкования относительно этого вопроса. Как видно из первого варианта, вытесняемый хлором кислород транспортируется к углероду и взаимодействует с ним, образуя CO и CO₂ [1]. Иной механизм предлагает Магитсон [5,6], согласно которому хлорирование осуществляется с участием CO, а не твердого углерода (C), роль которого сводится к регенерации CO :

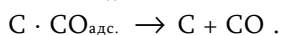
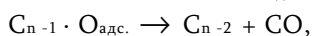
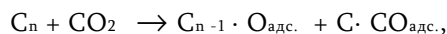


По мнению других [7], углерод - более эффективный восстановитель, чем монооксид углерода CO.

Таким образом, механизм хлорирования оксидов металлов во многом противоречив.

В системе “ Me_xO_y+Cl₂” хлор не способен вытеснить кислород [O²⁻] даже при его диссоциации (Cl₂ → 2Cl), так как ионный радиус $r_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}$. Хотя по термодинамическим расчетам первый вариант возможен, однако он не имеет механизма осуществления. В молекулярном виде CO тоже не может диффундировать в оксид (Me_xO_y), учитывая его геометрические параметры. Кислородный потенциал CO выше, чем у C, поэтому и восстановительная способность значительно ниже. Кроме того, термодинамическая прочность CO существенно возрастает с повышением температуры [8].

По нашим данным, наиболее вероятный механизм характеризуется следующими реакциями:



Адсорбция CO₂ на поверхности кристаллов углерода сопровождается образованием кето - C_{n-1} · O_{адс.} и кетонной группы C · CO_{адс.}. Затем происходит термический распад кето - и кетонных групп, продуктом которых является CO.

Ввиду значительной степени ионности связей (по Полингу [9] - 60...70%) оксиды относятся к ионным соединениям. Оксиды двухвалентных металлов кристаллизуются по типу структуры NaCl, т.е. решетка состоит из четырех анионов кислорода и четырех катионов металла; трехвалентных металлов - корунда (α - Al₂O₃) с ромбоэдрической решеткой; четырехвалентных металлов - тетрагональной кубической решетки.

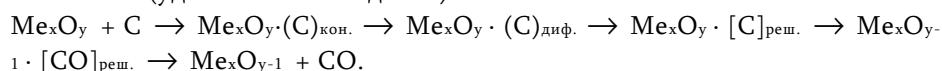
Во всех оксидах катионы металлов обладают большей подвижностью, чем анионы кислорода (ионный радиус по Гольдшмидту $r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$, по Полингу $r_{\text{O}^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$), которые по Вагнеру нетранспортабельны [10].

В связи с тем, что результаты многих окислительно-восстановительных процессов невозможно было объяснить без учета диффузии кислорода, за последнее время были опубликованы работы, опровергающие “неподвижность” кислорода. По расчетам Лебедева [11], ионный радиус кислорода составляет $r_{\text{O}^{2-}} =$

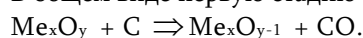
0,46 Å, что значительно меньше иона металлов. На основе этого предположения Воронцов [12] показал, что скорости диффузии катионов и анионов становятся сопоставимыми.

Представленный анализ и результаты выполненных нами исследований дают основание предложить контактно-диффузионный механизм хлорирования оксидов (рудных минералов) твердым углеродом. Он заключается в следующем.

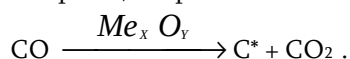
1. Углерод, диффундируя в оксид Me_xO_y , образует нестехеометрическое соединение типа оксикарида с разупрочненной решеткой вследствие частичного восстановления (удаления O^{2-} в виде CO):



В общем виде первую стадию можно записать:

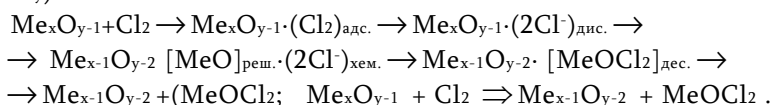


Эта реакция протекает аналогично и с участием CO, но через диссоциацию:

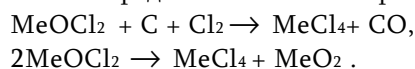


Атомарный углерод C^* более активно “разрыхляет” решетку, внедряясь в нее, и тем самым ускоряет восстановительные процессы, а следовательно, и процессы хлорирования. Как известно, термический распад CO легко происходит при температурах $< 700^\circ\text{C}$. Однако в этом случае реакционные процессы протекают весьма медленно. В области повышенных температур ($900 \dots 1200^\circ\text{C}$) термодинамическая прочность CO возрастает, поэтому требуются дополнительные энергозатраты на ее диссоциацию, что снижает эффективность CO в качестве восстановителя.

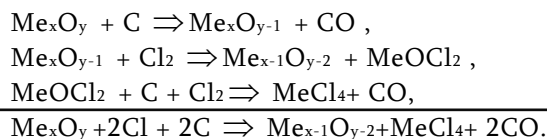
2. Вторая стадия характеризуется процессом образования оксихлоридов. По механизму хемосорбции осуществляется диссоциация $Cl_2 \rightarrow 2Cl^{\cdot}$ и взаимодействие с дефектной структурой Me_xO_{y-1} , промежуточным продуктом которых являются оксихлориды типа $MeOCl_2$. Так как реакции протекают на поверхности оксида, т.е. в кинетическом режиме, и оксихлориды отличаются большой упругостью пара, то беспрепятственно происходит их десорбция, т.е. отрыв от исходного оксида (Me_xO_y):



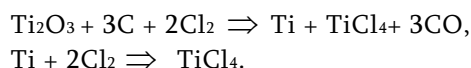
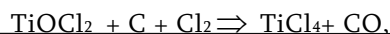
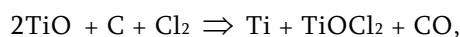
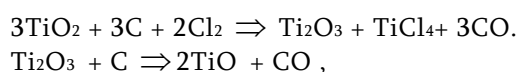
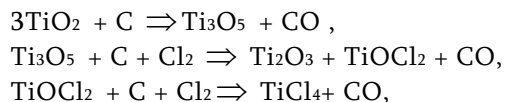
3. Завершающей стадией является довосстановление или распад оксихлоридов, так как они представляют собой термодинамически неустойчивые соединения:



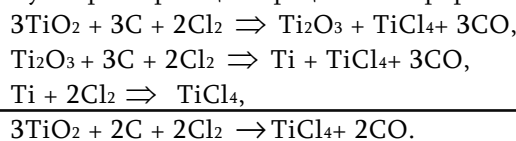
Суммарные реакции хлорирования оксидов, включая образования оксикаридов и оксихлоридов, можно представить в следующем виде:



Хлорирование $\text{Me}_{x-1}\text{O}_{y-2}$ осуществляется аналогично до полного завершения процесса. Следовательно, этапы хлорирования оксида Me_xO_y те же, что и этапы его восстановления до Me . Проиллюстрируем этот механизм на примере рутила:



Суммарные реакции процессов хлорирования рутила имеют вид



Как

видно, роль и механизм действия углерода (C) сводятся не к его газификации, а к активации хлорирования путем образования неравновесных оксикарбидов, затем к прямому (C), а не косвенному (CO) восстановлению, как утверждают многие исследователи. Сам же процесс хлорирования осуществляется через промежуточную фазу - оксихлориды, генерируемые на реакционной поверхности по механизму хемосорбции. В такой интерпретации отпадает необходимость встречной диффузии катионов (Me^{2+}) и анионов (O^{2-}), а также уменьшения ионного радиуса кислорода $r_{\text{O}^{2-}}$.

Следовательно, хлорирование оксидов металлов осуществляется по механизму образования промежуточных продуктов - оксикарбидов и оксихлоридов, а не путем восстановления оксидов до металла ($\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}$) с последующим его хлорированием или непосредственным хлорированием оксидов путем вытеснения кислорода из него хлором ($\text{MeO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MeCl}_2 + \text{O}_2$) и дальнейшей газификацией углерода ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$), как это трактуется в настоящее время.

По результатам экспериментально-теоретических исследований предложен контактно-диффузионный механизм хлорирования, заключающийся во взаимодействии углерода (C) по механизму прямого восстановления и хлора (Cl_2) по

механизму диссоциативной хемосорбции с оксидами $Me_xO_y \rightarrow Me_xO_{y-1} \rightarrow Me_{x-1}O_{y-2} \rightarrow \dots \rightarrow MeO$ переменных составов с образованием оксикаридов $MeO_{x_0}C_{1-x_0}$ и оксихлоридов $MeO_{x_1}Cl_{y_1}$, продуктами превращения или термического распада которых являются хлориды металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Спицын В.И., Гвоздева О.М.** Хлорирование оксидов природных соединений.-М.: Металлургия, 1931.-156 с.
2. **Вольский А.Н., Сергиевская Е.М.** Теория металлургических процессов.-М.: Металлургия, 1968.-344 с.
3. **Коршунов Б.Г., Степанюк С.А.** Введение в хлорную металлургию редких металлов.-М.: Металлургия, 1970.-295 с.
4. **Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Малышин В.М.** Металлургия титана.- М.: Металлургия, 1979.-264 с.
5. **Магидсон И.А., Карсанов Г.В.** ЖПХ.-1963.-Т.36, №23.-С.32-35.
6. **Магидсон И.А., Карсанов Г.В. и др.** Металлургическая и химическая промышленность Казахстана.- Алма-ата, 1961.-№14.-С.46-49.
7. **Treodvel W., Terebesi D., Helv. Chem. Acta.** 16, 1932.
8. **Морозов И.С.** Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов.-М.: Наука, 1966.-253 с.
9. **Paulig I.** Nature of the Chemical Bond.- 1960.- P. 260.
10. **Wabner C.Z.** Electrochem. Soc., 99.1952.
11. **Лебедев В.Н.** Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. - Л., 1969.-155 с.
12. **Воронцов Е.С.** Изв. вузов. Черная металлургия.-М., 1964.- №2.-С. 50-56.
13. **Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П.** Взаимодействие оксидов металлов с углеродом.- М.: Металлургия, 1967.-359 с.

ГИУА. Материал поступил в редакцию 18.04.2001.

Վ.Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ.Է. ՍԱՍՈՒՆՅԱՆ, Ա.Ռ. ՄԱՃԿԱԼՅԱՆ

ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ԱՌԱՄԱՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ուսումնասիրվում է մետաղների օքսիդների քլորացման մեխանիզմը ածխածնի առկայությամբ: Առաջարկվում է քլորացման կոնտակտադիֆուզիոն մեխանիզմ, որի էությունն այն է, որ քլորացման գործընթացում առաջանում են միջանկյալ միացություններ՝ օքսիկարբիդներ, օքսիքլորիդներ, իսկ դրանց հետագա տրոհումից՝ քլորիդներ:

V.N. MARTIROSSYAN, M.E. SASUNTSYAN, A.R. MACHKALYAN

METAL OXIDE CHLORINATION MECHANISM AT THE PRESENCE OF CARBON

A metal oxide chlorination mechanism at the presence of carbon is proposed. It is shown that chloration proceeds through the formulation of intermediate oxycarbides and oxichlorides and their further rate for chlorides.