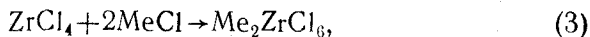
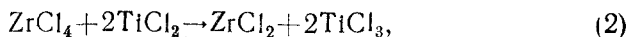
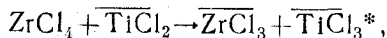


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ЦИРКОНИЯ С ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ ХЛОРИДНЫМ РАСПЛАВОМ

*А. А. Голубев, С. В. Александровский, А. Н. Наумчик,
Р. А. Сандлер, О. А. Дубовиков*

Расплавы, содержащие хлориды титана и циркония, применяют при производстве тугоплавких металлов и их сплавов. В частности, был исследован электролитический процесс получения титанциркониевых порошков [1]. В качестве электролита использовали эквимолекулярный расплав солей NaCl и KCl, содержащий дву- и треххлористый титан и четыреххлористый цирконий. Содержание в электролите растворенного циркония не превышало 0,8%.

В данной статье приведены результаты лабораторных исследований процесса получения концентрированных титанциркониевых хлоридных расплавов. Сущность метода состоит во взаимодействии четыреххлористого циркония с титансодержащим хлоридным расплавом, полученным известными способами [2—4]. В процессе получения титанциркониевого расплава возможно протекание реакций



где Me — Na или K.

* Черта над формулой означает, что данное соединение находится в растворенном состоянии в расплаве хлоридов щелочных металлов.

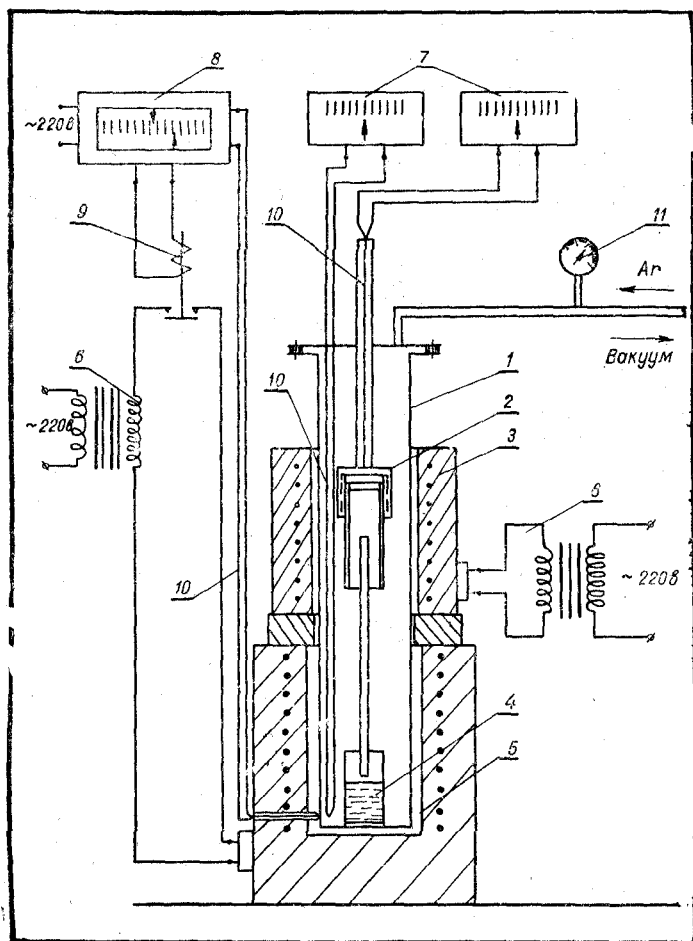


Рис. 1. Схема установки:

1 — реторта; 2 — испаритель; 3 — нагреватель испарителя; 4 — стакан с реакционной массой; 5 — печь сопротивления; 6 — трансформатор; 7 и 8 — потенциометры; 9 — реле; 10 — термопары; 11 — манометр

Термодинамические расчеты показали, что при температурах до 1200°K протекание реакций (1) — (3) вероятно.

Установка для экспериментальных исследований (рис. 1) состоит из двух шахтных электропечей, с помощью которых в разных зонах реактора можно поддерживать заданные температуры: высокие — у дна реактора, где установлен стаканчик из нержавеющей стали с расплавом, и более низкие — в верхней части, где помещен испаритель четыреххлористого

циркония. Перед началом опыта в стаканчик загружали необходимое количество хлористого натрия или калия марки ХЧ и сплав из низших хлоридов титана и хлоридов щелочных металлов, полученный на опытно-промышленной установке. Содержание растворенного титана в титансодержащем сплаве хлоридов — около 20 вес. %, отношение $Ti^{2+} : (Ti^{2+} + Ti^{3+}) = 0,6 \div 0,7$. В испаритель загружали очищенный четыреххлористый цирконий. Эту операцию осуществляли в «сухом» шкафу. По окончании монтажа реактор вакуумировали, затем аппарат заполняли очищенным аргоном и включали нижнюю печь. После достижения в стаканчике заданной температуры включали верхнюю печь и опускали испаритель с таким расчетом, чтобы конец подводящей трубки не доходил до уровня расплава на 10—15 мм. Температуру в испарителе поддерживали около 330°. По мере нагрева четыреххлористый цирконий испарялся и вступал во взаимодействие с титансодержащим хлоридным расплавом. После окончания опыта и охлаждения аппарата от блока застывшего сплава хлоридов отбирали пробы из верхней и нижней частей и анализировали на содержание $Ti_{\text{раств.}}$, $Ti_{\text{мет.}}$, $Zr_{\text{раств.}}$, $Zr_{\text{мет.}}$.

При определении влияния температуры процесса на состав продуктов взаимодействия четыреххлористого циркония с титансодержащим расплавом (рис. 2, а) солевой средой служил хлористый натрий. Расчетное конечное суммарное содержание растворенного титана и циркония около 20%, относительное содержание циркония 15%*. Увеличение температуры приводит к экстремальному изменению содержания растворенного и металлического циркония. Экстремум соответствует 750°C: в продуктах реакции содержится максимальное количество растворенного циркония и минимальное — металлического. С повышением температуры до 850—900° концентрация растворенного циркония уменьшается, а металлического возрастает. В соответствии с характером изменения содержания в расплаве растворенного циркония максимальная степень усвоения четыреххлористого циркония также отвечает температуре 750°C. Полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие четыреххлористого циркония с дихлоридом титана и хлористым натрием наиболее полно протекает при 750°C. При повышении температуры, по-видимому, гексахлорцирконат натрия разлагается, а низшие хлориды циркония диспропорционируют. Последнее подтверждается анализом содержания в расплаве металлического циркония.

$$* \frac{Zr}{Ti + Zr} 100\%.$$

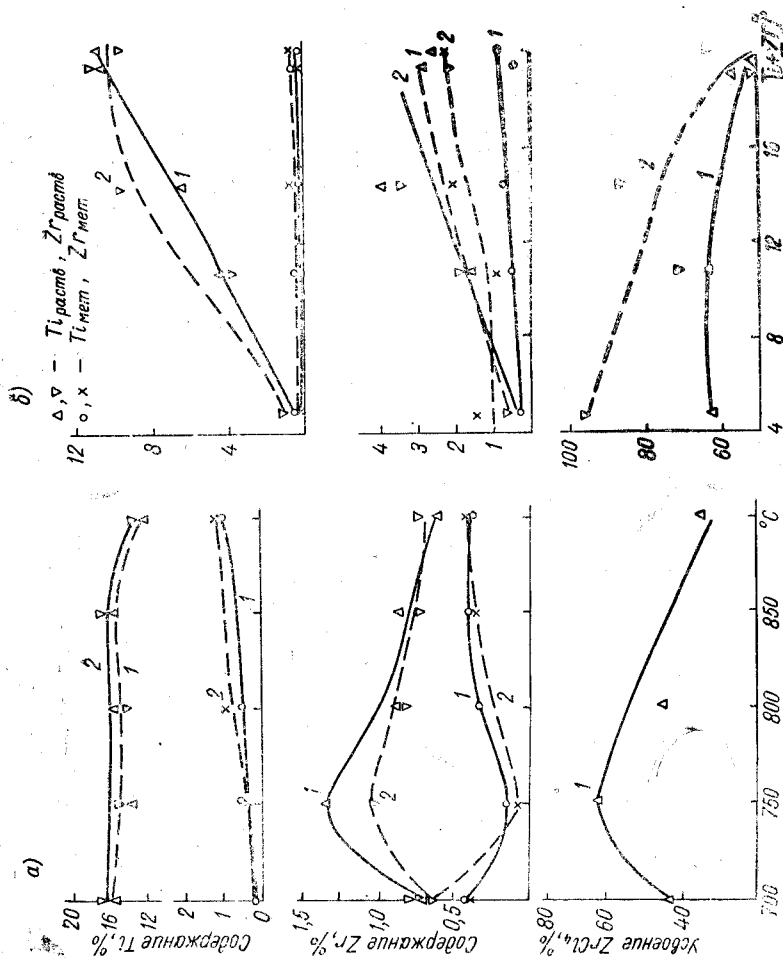


Рис. 2. Влияние температуры (а) и расчетного содержания Тi и Zr (б) на состав продуктов взаимодействия четыреххлористого циркония с титаносодержащим расплавом. Пробы отобраны из верхней 1 и нижней 2 частей реактора

В следующей серии опытов, которую проводили при 750°C, исследовали влияние общего содержания в расплаве титана и циркония. Расчетное конечное суммарное содержание в расплаве титана и циркония задавали в пределах 5—20%. Во всех опытах расчетное конечное относительное содержание циркония принято равным 35%.

Установлено, что при температуре 750°C с уменьшением расчетного суммарного содержания титана и циркония в получаемом расплаве степень усвоения четыреххлористого циркония понижается. Такая тенденция, по-видимому, объясняется образованием тугоплавких расплавов при большом содержании в них хлористого натрия. Аналогичная серия опытов при 800°C показала, что содержание титана и циркония возрастает в соответствии с расчетными условиями опытов (рис. 2, б). Постепенное увеличение количества металлического циркония в продуктах реакции свидетельствует о некотором снижении термической стойкости концентрированных титанциркониевых хлоридных расплавов. По мере увеличения конечного суммарного содержания титана и циркония степень усвоения четыреххлористого циркония уменьшается, что вызвано недостатком хлорида щелочного металла, играющего роль комплексообразователя.

В следующей серии опытов исследовали влияние расчетного относительного содержания циркония в получаемом расплаве на показатели процесса при 750°C. Расчетное суммарное содержание титана и циркония в конечном расплаве принимали постоянным и равным 20%. С этой целью в исходную шихту добавляли хлористый натрий. Основные результаты опытов приведены в таблице.

Влияние расчетного относительного содержания циркония в получаемом расплаве на состав продуктов взаимодействия (среда NaCl, температура 750° C)

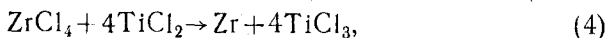
Исходная загрузка, г			Расчетное содержание в конечных продуктах, %		Содержание в продуктах реакции, %				Усвоение ZrCl ₄ , %
NaCl	Титан-содержащий хлоридный расплав	ZrCl ₄	Ti + Zr	$\frac{Zr}{Ti + Zr} \cdot 100$	Zr _{раств}	Zr _{мет}	Ti _{раств}	Ti _{мет}	
7,3	85	7,3	19,9	15,0	1,0	0,1	15,2	3,9	39
12,2	75	11,7	19,6	23,5	2,0	1,1	14,6	—	66
17,1	65	16,8	19,6	33,5	3,4	1,5	12,7	1,0	74
24,7	50	23,0	19,2	47,5	5,8	0,7	8,8	0,04	72
31,6	35	28,8	19,2	61,5	9,1	0,9	7,0	0,05	85

В расплавах с высоким содержанием растворенного титана содержание титана повышено и в металлической фазе. Количество металлического циркония в продуктах реакции изменяется незначительно; с увеличением в расплаве доли циркония степень усвоения четыреххлористого циркония возрастает. Решающее влияние на взаимодействие четыреххлористого циркония с титансодержащим расплавом в данном случае оказывает увеличение количества свободного, не связанного с низшими хлоридами хлористого натрия (см. таблицу). Расплавы с повышенным содержанием циркония можно получить при относительно высокой степени усвоения четыреххлористого циркония.

Для выявления определяющих процессов, протекающих при взаимодействии четыреххлористого циркония с титансодержащим расплавом, проведены специальные опыты. Содержание низших хлоридов титана и хлористого натрия в исходном расплаве принято постоянным, а количество подаваемого четыреххлористого циркония варьировалось в широких пределах. В соответствии с составом исходной загрузки (12 г хлористого натрия и 68 г титансодержащего хлоридного расплава), по реакции (3) могло прореагировать 24 г, а по реакции (1) — 43 г четыреххлористого циркония.

Как видно на рис. 3, а, содержание растворенного циркония в полученном расплаве при увеличении загрузки $ZrCl_4$ до 30—40 г растет, затем остается практически постоянным. В соответствии с этим степень усвоения четыреххлористого циркония расплавом резко уменьшается. Содержание металлического титана и особенно металлического циркония в расплаве повышается по мере увеличения количества загружаемого четыреххлористого циркония.

Полученные данные подтверждают, что четыреххлористый цирконий достаточно полно взаимодействует с титансодержащим хлоридным расплавом до тех пор, пока в последнем присутствует свободный хлористый натрий, с которым четыреххлористый и треххлористый цирконий могут образовывать комплексные соединения. При увеличенной загрузке четыреххлористого циркония и развитии реакций его взаимодействия с двуххлористым и металлическим титаном образуется треххлористый цирконий, который в условиях ограниченного количества хлорида щелочного металла оказывается термически непрочным. Интенсивно развивается процесс диспропорционирования, и итоговый эффект взаимодействия по существу можно представить реакцией



что приводит к резкому увеличению содержания в расплаве металлического циркония при загрузке четыреххлористого циркония в количестве более 20—30 г.

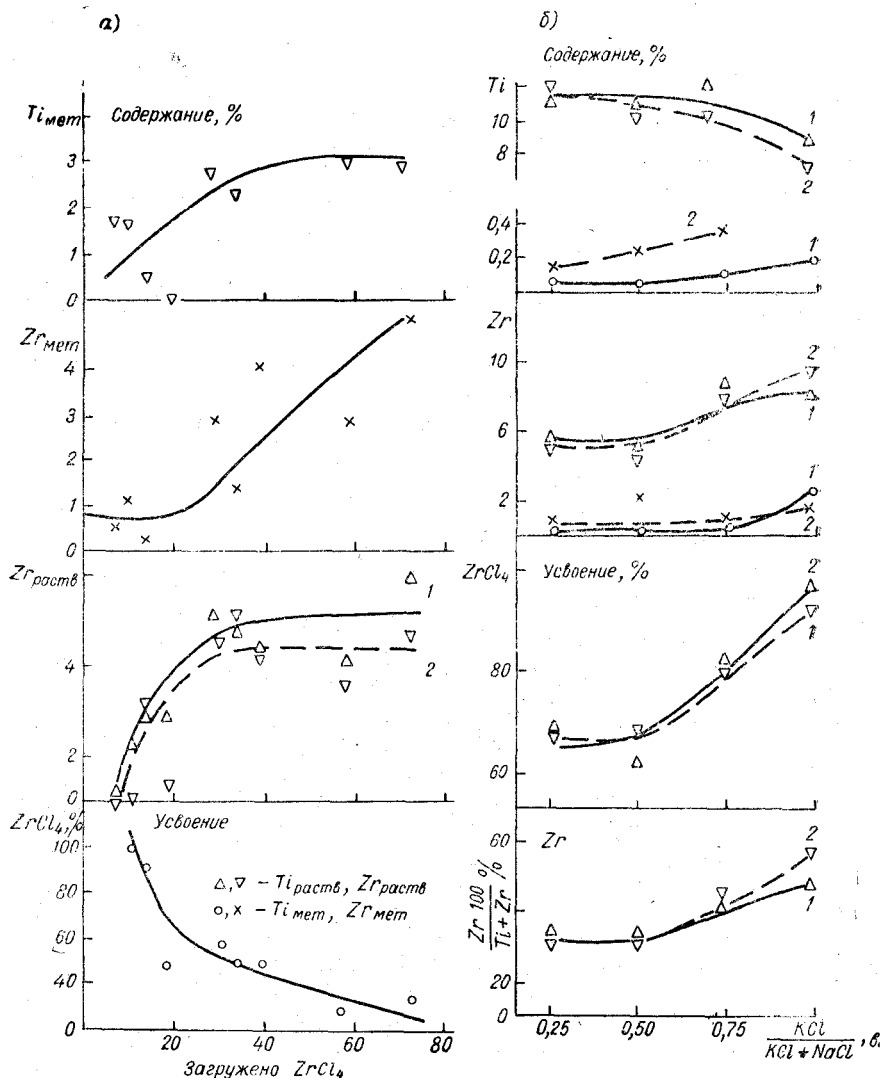


Рис. 3. Влияние загрузки четыреххлористого циркония (а) и весового соотношения $KCl : (NaCl + KCl)$ (б) на состав продуктов взаимодействия при $750^\circ C$

В заключительных опытах исследовано влияние природы соли-растворителя на термическую стойкость титанциркониевых хлоридных расплавов и степень усвоения четыреххлористого циркония. Расчетное суммарное содержание титана и циркония в получаемом расплаве около 20%, конечное относительное содержание циркония около 30%, весовое отношение $KCl : (KCl + NaCl)$ изменяли от 0,25 до 1,0. Температура опытов 750°C.

Как известно, равновесие реакции



в расплавах на основе хлористого калия сдвинуто в большей степени в сторону образования металлического титана, чем в системах на основе хлористого натрия [5]. В соответствии с этим по мере увеличения в расплаве доли хлористого калия содержание металлического титана в продуктах реакции возрастает (рис. 3, б). Низшие хлориды циркония в среде, обогащенной хлористым калием, также диспропорционируют в большей степени, что подтверждается увеличением количества металлического циркония в расплавах. Тем не менее концентрация растворенного циркония в продуктах реакции при этом повышается за счет образования в расплаве гексахлорцирконатов калия — более прочных соединений, чем гексахлорцирконаты натрия [6]. В соответствии с увеличением содержания растворенного циркония в расплаве повышается и степень усвоения четыреххлористого циркония. В титанциркониевых хлоридных расплавах на основе хлористого калия наблюдается расслоение расплавов, что, вероятно, связано с повышенным содержанием растворенного циркония (рис. 3, б).

Взаимодействие четыреххлористого циркония с титансодержащим хлоридным расплавом изучали также при интенсивном перемешивании последнего. Полученные результаты подтвердили решающее влияние наличия избыточного количества хлоридов щелочных металлов на степень усвоения четыреххлористого циркония титансодержащим хлоридным расплавом.

Выводы

Усвоение титансодержащим расплавом четыреххлористого циркония происходит за счет их взаимодействия как с хлоридами щелочных металлов, так и с содержащимся в расплаве двуххлористым титаном. Степень усвоения четыреххлористого циркония расплавом определяется наличием в расплаве хло-

ридов щелочных металлов, не связанных в комплексные группировки с хлоридами титана и циркония. При оптимальных условиях насыщения титансодержащего расплава четыреххлористым цирконием (температура около 750°C, суммарное содержание титана и циркония около 15%) относительное содержание растворенного циркония в расплаве можно довести до 55%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олесов Ю. Г. и др. Исследование процесса получения электролитических порошков титанциркониевых сплавов. ЖПХ, 1971, т. XLIV, № 4.
2. Гопиенко В. Г. Низшие хлориды титана и их сплавы с хлоридами щелочных металлов. Изд. ЦНИИ цветной металлургии, 1968.
3. Александровский С. В., Гуськов В. М. Исследование процесса восстановления четыреххлористого титана натрием до низших хлоридов. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1965, № 6.
4. Иванов А. И., Александровский С. В. Получение низших хлоридов титана электролизом четыреххлористого титана. Электрохимия. АН СССР, 1971, т. VII, № 6.
5. Сандлер Р. А. и др. Равновесные соотношения низших хлоридов титана в среде расплавленных хлоридов натрия и калия. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1971, № 6.
6. Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. Наука, 1966.