

- [22] В. П. Барзаковский, А. Д. Волков, Журн. Менделеевск. хим. общ., 2, 128 (1963). — [23] Л. Я. Марковский, Усп. хим., 11, 2—3, 115 (1942). — [24] L. Meuer, Trans. Faraday Soc., 34, 1056, 55 (1938).

Поступило в Редакцию
4 мая 1964 г.

ХЛОРИРОВАНИЕ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

А. Н. Кетов, В. В. Печковский, Л. П. Костин

Хлористый кальций находит все более широкое применение в промышленности. Его используют в цветной металлургии для получения металлического кальция методом электролиза [1], хлорид кальция используют в производстве хлористого бария, некоторых красителей и т. д. Сырьем для получения хлористого кальция служит известняк или продукт его обжига — окись кальция. В настоящее время хлорид кальция получают растворением известняка в соляной кислоте с последующей очисткой образующегося раствора CaCl_2 от примесей и при обезвоживании последнего. Однако в литературе имеются сведения о получении CaCl_2 сухим способом — методом хлорирования CaO или CaCO_3 [2]. Преимущество этого способа заключается в том, что схема производства CaCl_2 значительно упрощается — выпадают стадии растворения, фильтрации, сушки и обезвоживания гексагидрата хлористого кальция. Однако процесс этот мало изучен. Кроме того, изучение процесса хлорирования окиси кальция необходимо и для познания химических процессов, протекающих при хлорировании различных руд и концентратов, содержащих в своем составе CaO и CaCO_3 .

Цель настоящей работы — изучить процессы, протекающие при хлорировании окиси кальция различными хлорирующими агентами.

Хлорирование окиси кальция проводили хлором, смесью хлора и окиси углерода, фосгеном, четыреххлористым углеродом, хлористым водородом, а также хлором в присутствии твердого восстановителя — древесного активированного угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований была взята окись кальция марки ч. д. а., прокаленная при 1000° . Хлор брали из баллона, хлористый водород получали из концентрированной соляной кислоты и серной; окись углерода, фосген получали по методу, описанному в литературе [3]; хлорирование CaO четыреххлористым углеродом осуществляли аргоном, насыщенным парами CCl_4 .

Изучение процессов, имеющих место при хлорировании окиси кальция, проводили с помощью термографии на пирометре ПК-52 по методу, описанному ранее [4]. Скорость нагрева печи составляла 10 град./мин. Навеску брали в пределах 0.7—1.0 г, расход хлорирующего агента в пересчете на хлор составлял 3—5 л/час.

Качественный и количественный составы продуктов хлорирования определяли с помощью метода поглощения инфракрасных спектров на приборе ИКС-12 и химического анализа.

Кинетику хлорирования окиси кальция изучали весовым методом. Установка состояла из вертикальной трубчатой печи, в которую помещали кварцевую трубку диаметром 20 мм. В эту трубку на кварцевой подвеске опускали тонкостенную чашечку, на дно которой тонким слоем насыпали окись кальция (навеска составляла 0.05—0.06 г). После разогрева ча-

шочки с навеской до заданной температуры в токе азота начинали пропускать хлор со скоростью 55 см/мин. После окончания опыта определяли изменение веса навески и анализировали продукт на CaCl_2 . Для регистрации изменения веса во времени использовали торсионные весы. Результаты исследований представлены на рис. 1, 2.

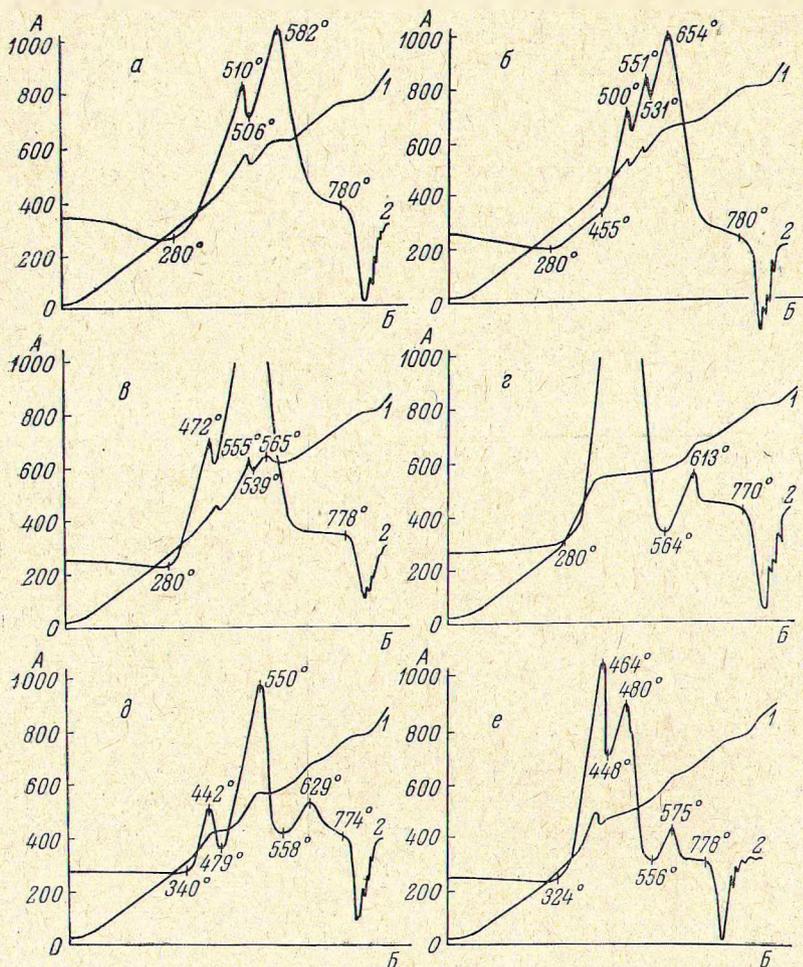


Рис. 1. Термограммы систем.

A — время (мин.), Б — температура ($^{\circ}\text{C}$). Запись температуры: 1 — простая, 2 — дифференциальная.
 а — $\text{CaO}-\text{Cl}_2$, б — $\text{CaO}-(\text{CO}+\text{Cl}_2)$, в — $(\text{CaO}+\text{C})-\text{Cl}_2$, г — $\text{CaO}-\text{COCl}_2$, д — $\text{CaO}-\text{CCl}_4$, е — $\text{CaO}-\text{HCl}$.

Термографическое изучение хлорирования окиси кальция хлором (рис. 1, а) показало, что образование хлористого кальция начинает протекать с заметной скоростью при температуре 280° и сопровождается значительным выделением тепла. При 510° зарегистрирован эндотермический эффект, который затем снова переходит в экзотермический эффект. Как показали исследования, при 510° происходит плавление получаемого продукта. Рентгеноструктурный анализ продуктов хлорирования при $510-530^{\circ}$ показал наличие в них только CaO и CaCl_2 . Таким образом, эндотермический эффект при 510° следует отнести к плавлению смеси образующихся продуктов (CaO и CaCl_2). Необходимо отметить, что тем-

температура начала эндотермического эффекта зависит от скорости пропускания хлора и первоначально взятой навески. Так было замечено, что при уменьшении скорости подачи хлора эта температура снижается и, наоборот, при увеличении — температура плавления смеси CaO и CaCl₂ повышается.

При дальнейшем хлорировании окиси кальция продукт затвердевает, происходит увеличение содержания в нем CaCl₂ и при 780° зарегистри-

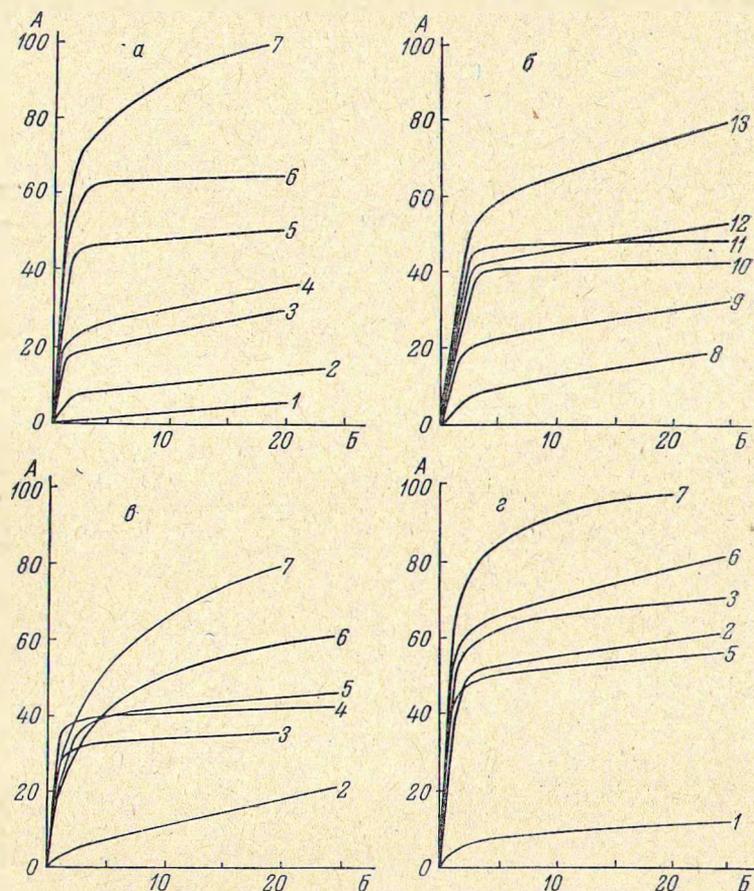
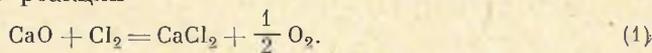


Рис. 2. Зависимость степени хлорирования окиси кальция от времени.

A — степень хлорирования (%), B — время (мин.).
 Хлорирование: а — хлором, б — фосгеном, в — смесью Cl₂ и CO, г — хлором в присутствии древесного угля.
 Температура (°C): 1 — 300, 2 — 350, 3 — 390, 4 — 445, 5 — 480, 6 — 600, 7 — 740, 8 — 310, 9 — 330, 10 — 360, 11 — 420, 12 — 520, 13 — 620.

рован эндотермический эффект, соответствующий плавлению образующегося хлористого кальция.

На рис. 1, б представлена термограмма системы CaO—(Cl₂+CO). В этой системе, как и при хлорировании окиси кальция хлором, образование хлористого кальция начинается при той же самой температуре 280°. Как показал химический анализ, до 400° продукты хлорирования состоят из окиси кальция и хлорида кальция, а газовая фаза из CO, Cl₂ и O₂. Следовательно, в этом интервале температур хлорирование CaO осуществляется по реакции



Присутствие окиси углерода при этих условиях не влияет на процесс хлорирования СаО.

При температуре выше 455° в твердой фазе, кроме СаО, СаСl₂, обнаружен карбонат кальция, а в газовой фазе СО₂. Образование двуокиси углерода выше 455° можно объяснить только взаимодействием окиси углерода с кислородом, выделяющимся при взаимодействии СаО с хлором (1) по реакции

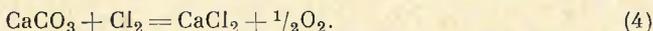


Образующийся углекислый газ реагирует с окисью кальция с образованием СаСО₃:



При температуре 500° наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению смеси СаО и СаСl₂. Второй эндотермический эффект, как было установлено, обусловлен плавлением смеси образовавшихся СаСО₃ и СаСl₂ и одновременному хлорированию карбоната кальция. В литературе имеются сведения [5] о том, что наличие СаСО₃ снижает температуру плавления хлористого кальция.

Выше 654° продукты хлорирования состоят только из СаСl₂, который плавится при 780°. Следовательно, выше 550° происходит хлорирование карбоната кальция по уравнению



Действительно при хлорировании чистого СаСО₃ на термограмме был зарегистрирован эффект при 560°, отвечающий протеканию реакции (4).

При хлорировании окиси кальция хлором в присутствии древесного угля (рис. 1, в) хлорирование начинается при 280°. Твердые продукты реакции при 325° состоят из СаО, СаСl₂ и СаСО₃ и далее эта термограмма имеет такой же вид, что и при хлорировании СаО в присутствии окиси углерода. Природа наблюдаемых эффектов в обоих случаях одинакова. Необходимо только отметить, что в присутствии твердого восстановителя образование СаСО₃ наблюдается одновременно с образованием хлористого кальция, в то время как при хлорировании СаО в присутствии окиси углерода появление СаСО₃ замечено выше 450°. Вероятно, это объясняется различной скоростью образования СО₂ по реакции (2) и (5)



На рис. 1, г представлена термограмма системы СаО—СОСl₂. Взаимодействие между окисью кальция и фосгеном зарегистрировано в этом случае при 280° и сопровождается экзотермическим эффектом. При 564° в твердой фазе обнаружены СаСl₂ и СаСО₃, а после экзотермического эффекта при 564—613° только СаСl₂. Следовательно, указанный эффект соответствует хлорированию карбоната кальция.

Эндотермический эффект при 770° отвечает температуре плавления хлористого кальция.

При хлорировании окиси кальция четыреххлористым углеродом (рис. 1, д) зарегистрировано два экзотермических эффекта при 340—550° с наложением эндотермического эффекта при 442—479° и 588—629° и эндотермический эффект при 774°. Как удалось установить, образование хлористого кальция начинается при 340°. Специально поставленными опытами выяснено, что при 350° в газовой фазе начинает появляться хлор, что обусловлено термической диссоциацией ССl₄. По литературным данным, известно [6, 7], что до 500° четыреххлористый углерод диссоциирует по реакции



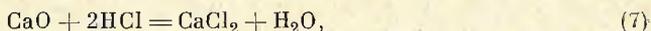
Образующийся хлор взаимодействует с окисью кальция по реакции (1). Таким образом, первичным актом при хлорировании четыреххлористым углеродом является реакция диссоциации CCl_4 .

Эндотермический эффект при $442\text{--}479^\circ$ обусловлен плавлением смеси CaO и CaCl_2 . Выше 450° в продуктах хлорирования наряду с CaO , CaCl_2 обнаружен карбонат кальция, что объясняется присутствием в газовой фазе CO_2 . Последняя же является продуктом окисления хлоруглеродных соединений и четыреххлористого углерода кислородом окисла.

Экзотермический эффект при $588\text{--}629^\circ$ обусловлен хлорированием CaCO_3 . При 774° плавится CaCl_2 .

На рис. 1, *e* представлена термограмма системы $\text{CaO}\text{--}\text{HCl}$.

Анализируя полученный продукт хлорирования при 390° , на спектрограмме была получена полоса поглощения, соответствующая 875 см^{-1} . Как удалось установить, эта полоса гидроокиси кальция. Химический анализ показал наличие также хлористого кальция. На основании полученных данных можно сделать вывод, что экзотермический эффект при $324\text{--}464^\circ$ обусловлен протеканием следующих реакций:



При 464° продукт хлорирования представляет собой расплавленную массу. Как уже указывалось выше, это можно объяснить плавлением смеси CaO и CaCl_2 . Кроме того, специальные опыты показали, что при смешении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCl_2 в различных соотношениях происходит плавление этой массы при температурах ниже разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, эндотермический эффект при 464° объясняется плавлением образующихся смесей CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 .

Хлорирование окиси кальция хлористым водородом замедляется при 480° , и продукты хлорирования состоят из CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Выше 575° в твердой фазе обнаружен только хлористый кальций. Следовательно, экзотермический эффект при $566\text{--}575^\circ$ обусловлен разложением гидроокиси кальция по уравнению



и одновременным хлорированием образующейся окиси кальция по реакции (7).

Проведенные термографические исследования по хлорированию окиси кальция хорошо согласуются с данными, полученными при изучении кинетики хлорирования CaO (рис. 2) хлором, смесью Cl_2 и CO , фосгеном, а также хлором в присутствии твердого восстановителя — древесного активированного угля.

Как видно из приведенных данных, при хлорировании окиси кальция хлором степень хлорирования CaO увеличивается с повышением температуры и при 740° за 20 минут окись кальция практически хлорируется полностью.

При 600° CaO хлорируется интенсивно только в первые 5 минут, в дальнейшем же степень хлорирования CaO почти не меняется. Это можно объяснить тем, что происходит плавление смеси CaO и CaCl_2 , вследствие чего затрудняется диффузия хлора к частичкам CaO .

При хлорировании окиси кальция хлором в присутствии окиси углерода (рис. 2, *e*) степень превращения CaO в CaCl_2 увеличивается до 480° . При 600° степень хлорирования CaO даже меньше, чем при 480° . Вероятно, это можно объяснить тем, что в этом случае большую роль играют вторичные реакции образования двуокиси углерода, которая взаимодействует с CaO , давая карбонат кальция. Так, при 600° за 20 минут степень хлорирования окиси кальция составляет 48%, а степень карбонизации

28.2%. Выше же 600° степень хлорирования окиси кальция снова возрастает, так как начинает хлорироваться CaCO_3 . Точно такая зависимость наблюдается при хлорировании CaO фосгеном (рис. 2, б) и хлором в присутствии древесного угля (рис. 2, в) только с той разницей, что замедленно хлорирования окиси кальция в присутствии древесного угля начинается с 390°, а при хлорировании фосгеном — с 420°. Это объясняется различной скоростью образования CO_2 при окислении углерода и окиси углерода. Из приведенных данных следует, что присутствие как газообразного, так и твердого восстановителя увеличивают степень хлорирования CaO по сравнению с хлорированием хлором до температуры порядка 500°. Однако ни в одном из этих случаев не удается полностью прохлорировать окись кальция ввиду протекания вторичных реакций — образования карбоната кальция. Выше же 500° степень образования CaCl_2 почти не зависит от присутствия восстановителя.

Так, если при хлорировании хлором окись кальция практически полностью хлорируется при 740° за 20 минут, то в присутствии древесного угля при этой же температуре — за 15 минут, а при хлорировании фосгеном и смесью CO с хлором требуется даже больше времени, чем при хлорировании хлором.

В ы в о д ы

1. Проведенные термографические и кинетические исследования систем $\text{CaO}-\text{Cl}_2$, $\text{CaO}-(\text{CO}+\text{Cl}_2)$, $\text{CaO}-\text{COCl}_2$, $(\text{CaO}+\text{C})-\text{Cl}_2$ позволили установить, что окись кальция начинает хлорироваться во всех случаях при одинаковой температуре (280°). Хлорирование CaO сопровождается плавлением образующейся смеси CaO и CaCl_2 . При хлорировании CaO в присутствии восстановителей в твердых продуктах образуется карбонат кальция, который до 600° препятствует дальнейшему хлорированию CaO .

2. При хлорировании окиси кальция четыреххлористым углеродом процессу хлорирования предшествует реакция термической диссоциации CCl_4 , которая начинает протекать с заметной скоростью при 340°.

3. Окись кальция взаимодействует с хлористым водородом выше 327°; причем до 575° продукты реакции состоят из хлористого кальция и гидроксиды кальция.

Л и т е р а т у р а

- [1] Н. А. Доронин. *Металлургия кальция*. Атомиздат, М. (1959). — [2] М. К. Шелудько, А. И. Черников, Т. А. Жилыева, *ЖПХ*, ХХІХ, 708 (1956). — [3] И. И. Ангелов, Ю. В. Карякин. *Чистые химические реактивы*. Госхимиздат, М. (1955). — [4] В. В. Печковский, А. Н. Кетов, *ЖПХ*, ХХХІІІ, 1719 (1960). — [5] *Справочник по плавкости солевых систем*. Изд. АН СССР, М.—Л., 1 (1961). — [6] А. С. Беренгард, Л. Т. Глушкова. *Сб. научн. тр. Гиредмета. Metallurgizdat*. М. (1959). — [7] В. В. Коршак, Ю. А. Стрелихеев, Л. Ф. Варлатова, *ЖОХ*, ХVІІ, 1626 (1947).

Поступило в Редакцию
27 февраля 1964 г.