

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. Minodora Medeleanu

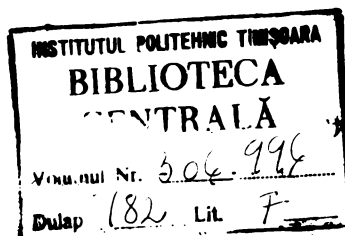
CONTRIBUTII
LA TEHNOLOGIA OBTINERII TETRACLORURII DE ZIRCONIU
IN STARE PURA

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific

Acad. Prof. Dr. Doc. Coriolan Drăgulescu



- 1975 -

I N T R O D U C E R E .

Dezvoltarea tehnicii moderne în diferite domenii (chimie, metalurgie, construcții de mașini, energetică, etc) a generat un interes deosebit în direcția obținerii de aliaje și oțeluri speciale. În bună parte acestea conțin metale rare și disperse care le conferă calități remarcabile și proprietăți fizice și chimice deosebite. Dintre metalele care răspund acestor exigențe se poate arăta: Nb, Ta, Mo, V, Be, Ge, In, Ga, Ti, U, Zr, Hf etc.

Cercetările geologice efectuate în țara noastră de mai mulți ani au semnalat prezența în diverse zone, a unor formațiuni cu conținut variabil de metale rare, ceea ce a impulsionat dezvoltarea unor direcții noi în activitatea de cercetare privind elaborarea de procese și procedee de obținerea și purificarea acestor metale sau a combinațiilor lor¹⁻⁵ precum și de găsirea unor metode noi de separare sau de analiză, respectiv de control a diferitelor faze ale proceselor tehnologice elaborate. În această direcție de cercetare se situează și preocupările școlii de chimie analitică din Timișoara condusă de Acad.Prof.Dr.Doc. Coriolan Drăgulescu⁶⁻¹⁰.

În majoritatea cazurilor aceste metale se obțin prin procese chimice sau metalurgice, utilizându-se ca materii prime combinațiile lor volatile, cu precădere cloruri.

Importanța și utilizarea zirconului și a combinațiilor lui în diferite sectoare ale industriei moderne se datorește unei cumulări unice de proprietăți fizice, chimice și nucleare, care se manifestă pregnant chiar la adaosuri reduse de metal sau combinații.

Domeniile în care se utilizează zirconul în formă metalică sau în combinații sînt multiple și foarte variate¹¹⁻¹⁵.

În industria metalurgică, zirconul se utilizează ca dezoxidant și metal de aliere. Introduscîndu-se în oțeluri, de obicei sub formă de feroaliaje, în proporție de 0,2 - 2 % Zr se obțin aliaje cu mare stabilitate mecanică, termică și chimică, proprietăți importante pentru industria constructoare de utilaj chimic. Prezintă de asemenea interes, aliajele magneziene - aliaje ușoare și cu rezistență termică deosebită, în care zirconul intră în proporții de circa 0,7 % alături de alte metale rare - utilizate în tehnica construcției de avioane și rachete.

Zirconul, $4[\text{ZrSiO}_4]$, cu un conținut de 61-67 % ZrO_2 și Baddeleyita $4[\text{ZrO}_2]$, cu un conținut de 90-93 % ZrO_2 se utilizează fie ca atare drept materiale refractare, sau intră în compoziția materialelor superrefractare alături de alte combinații sau oxizi. Zirconul, după purificarea de fier se utilizează la prepararea unor emailuri speciale. Aceleași combinații se utilizează la fabricarea materialelor de formare în turbină precum și la producerea condensatorilor electrice.

Cel mai important domeniu însă de utilizare a zirconului în prezent, rămîne tehnica nucleară.

Spre deosebire de majoritatea sectoarelor de utilizare a zirconului și a combinațiilor sale (metalurgia feroasă și neferoasă, construcția de magini și a materialelor refractare, sticlă și emailuri, cataliză etc.), unde se poate utiliza zirconul fără o prealabilă, minuțioasă separare de hafniu, pentru realizarea reacțiilor în lanț de dezagregare nucleară este necesar un zirconiu ultrapur, cu un conținut minim posibil de hafniu (mai mic de 0,01 % Hf). El se utilizează mai ales ca material de construcție pentru reactoarele nucleare, datorită unei proprietăți importante și anume o secțiune eficace mică de captură a neutronilor termici proprietate mult înrăutățită de prezența hafniului cu care zirconul se găsește întotdeauna asociat în proporție de aproximativ 1,6 - 2 %. Mai jos sînt redate valorile secțiunii eficace de captură a zirconului, pentru comparare, alături de titan și hafniu¹⁾:

Element	Secțiune eficace de captură
Ti	5,8 - 5,9 barni ²⁾
Zr	0,22 - 0,4 "
Hf	103 - 157 "
Zr + 1-2 % Hf	3,5 - 5 "

Separarea celor două elemente (Zr și Hf), cu proprietăți fizico-chimice asemănătoare (structura electronică, razele ionice, volumele atomice, afinitatea chimică, etc.) a constituit și constituie încă și în prezent o problemă care implică serioase dificultăți experimentale atât la scara încercărilor de laborator cît mai ales a instalațiilor

¹⁾ 1 barn reprezintă unitatea de măsură a secțiunii eficace de captură, care corespunde la 10^{-24} cm²/atom.

industriale.

Dintre combinațiile zirconului, tetraclorura de zirconiu ocupă un loc important ca materie primă pentru obținerea zirconului metalic după procedeul Kroll^{11,12}, prin reducerea tetraclorurii de zirconiu cu magneziu.

În tehnologia obținerii tetraclorurii de zirconiu apar o serie de dificultăți, legate în primul rând de descompunerea ireversibilă a acestei combinații în prezența umidității, de coroziunea însemnată a aparatului, corelată cu impurificarea produsului, de limitele severe de temperatură, presiune și concentrații din procesul condensării vaporilor de tetraclorură de zirconiu etc.

Elaborarea unor procese tehnologice pentru prepararea tetraclorurii de zirconiu a devenit o problemă de importanță majoră economică și practică odată cu apariția procedeului Kroll. Preocupări în domeniul clorurării concentrațelor zirconifere, a Zirconului sau Baddeleyitei au existat totuși mai de mult. Sînt semnalate astfel, lucrările lui G.P.Alexandrov, care a realizat clorurarea unor brichete de mineral-cărbune, cu randament de 90 % în decurs de 6 ore la temperatura de 800°C ; în perioada anilor 1939-1945, au fost încercate în Germania procese de clorurare a concentrațelor zirconifere cu oxid de carbon și clor, fîmă ca rezultatele să fie extinse^{11,12}.

În ultimele două decenii însă, problema clorurării concentrațelor zirconifere și în special a bioxidului de zirconiu, în scopul obținerii tetraclorurii, a constituit obiectul a numeroase cercetări, cu elaborări de procese tehnologice pe instalații de laborator sau la scară industrială urmărindu-se precizarea unor aspecte legate de diferitele faze

ale acestei tehnologii.

Cu toate că procesul tehnologic de bază este descris în linii mari în mai multe monografii^{11,12,16-19}, în care sînt citate și unele publicații complete^{20,21}, datele cu privire la conducerea procesului tehnologic sînt în general sumare și nu pot servi direct la precizarea condițiilor pentru punerea în practică a unei tehnologii.

Alături de aceasta mai trebuie semnalat și faptul că majoritatea lucrărilor de bază sînt brevete, astfel încît oferă o sursă informativă incompletă în ce privește precizarea condițiilor de lucru sau a concluziilor, ceea ce face ca rezultatele experimentale prezentate să fie greu reproductibile²²⁻³⁴. Sînt semnalate de asemenea procese în care se efectuează clorurarea bioxidului de zirconiu, procese în strat fluidizat, precum și procese în care ca agent de clorurare este utilizată tetraclorura de carbon, unii produși clorurați ai sulfurii etc.³⁵⁻³⁹.

În prezenta lucrare se redă succint materialul existent în literatura de specialitate cu privire la obținerea și purificarea tetraclorurii de zirconiu, precum și unele contribuții personale prin încercări experimentale la diferitele faze ale procesului tehnologic de obținerea tetraclorurii de zirconiu în stare pură. Se prezintă rezultate experimentale privitoare la clorurarea în diferite condiții a bioxidului de zirconiu și a carburii de zirconiu urmărindu-se influența temperaturii, a debitului de clor, a adăusului de carbon, asupra procesului de clorurare și de condensare a tetraclorurii formate.

Folosind micile diferențe care există între unele proprietăți fizice și fizico-chimice ale tetraclorurilor de zirconiu și hafniu, am socotit că în cadrul lucrărilor efectuate să se încerce stabilirea unor condiții pentru de-hafniere. În vederea purificării prin distilare a tetraclorurii de zirconiu s-au experimentat coloane de rectificare de laborator cu umpluturi de mare eficacitate, urmărindu-se influența condițiilor hidrodinamice, impuse de diferite tipuri de umpluturi, precum și eficacitatea acestora în procesul de rectificare, folosind amestecul etalon $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_6$.

S-au făcut experimentări asupra rectificării sub presiune a tetraclorurii de zirconiu și s-au adus unele precizări privitoare la condițiile de lucru și la conducerea procesului de rectificare. S-a încercat și s-a perfecționat o metodă nouă de măsurarea refluxului în coloane de rectificare.

Deasemenea s-au făcut determinări de solubilitate a tetraclorurii de zirconiu în solvenți organici clorurați, în ideea posibilității de separarea tetraclorurilor de zirconiu și hafniu, modificându-le volatilitatea cu un solvent. În acest scop s-au construit și s-au experimentat diferite variante de aparate, pentru determinări de solubilitate care să aibe dimensiuni mici, deci să permită realizarea echilibrului de solubilitate în timp scurt și cu cantități mici de substanță.

P A R T E A I-a

**ASPECTE TEORETICE SI TEINOLOGICE PRIVIND OBTINEREA
SI PURIFICAREA TETRAFLORURII DE ZIRCONIU.**

1

C A P I T O L U L I.

OBTINEREA TETRACLORURII DE ZIRCONIU. CONSIDERATII ASUPRA PROCESULUI DE CLORURARE.

I.1. Clorurarea bioxidului de zirconiu.

Procesele de clorurare au găsit în practica metalurgică o largă utilizare odată cu apariția și dezvoltarea producției de metale rare și elemente semiconductoare.

Reactivitatea deosebită a clorului, diversitatea mare a proprietăților combinațiilor sale, precum și ușurința unor cloruri de a reacționa cu alte combinații chimice permit prelucrarea de materii prime complexe, polimetalice, sub formă de combinații din care se pot extrage, cu randamente bune, metale de înaltă puritate. De asemenea, o serie de avantaje tehnologice și economice ca simplitatea operațiilor și a aparaturii, durata relativ redusă a proceselor, posibilitatea de purificare cu separarea selectivă a diverselor cloruri prin distilare sau condensare fracționată, atestă perspectivele mari de dezvoltare în continuare ale acestui procedeu.

Clorurarea bioxidului de zirconiu prezintă interes tehnologic dacă dispunem de această combinație în urma prelucrării mineralelor zirconifere - cu precădere Baddeleyita-

precum și în situația în care obținerea tetraclorurii de zirconiu precede operația de dehafniere, dacă aceasta se realizează prin procese bazate pe diferența de volatilitate a tetraclorurii de zirconiu și hafniu.

În aceste procese se utilizează ca agenți de clorurare, clor gazos precum și combinații ale acestuia ca, tetraclorură de carbon, clorură de etilenă, cloruri de sulf, ca atare, sau în amestec cu clorul. Prin descompunere termică, în anumite condiții, aceste combinații dau naștere la clor activ, care produce clorurarea oxidului.

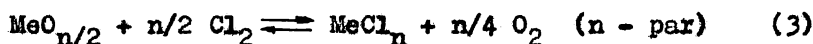
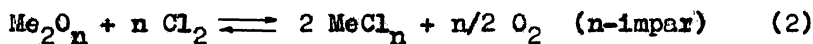
Dintre acestea, în afară de clorul gazos, clorurarea cu tetraclorură de carbon în special a atras atenția cercetărilor, datorită temperaturii reduse la care poate avea loc reacția de clorurare (500° - 600° F) și a simplității aparaturii utilizate. Astfel în unele lucrări^{37,38} se dezvoltă o metodă generală de obținere a clorurilor anhidre ale unor metale, încălzind oxidul metalului cu tetraclorură de carbon la temperatura de 400° C într-un spațiu închis, la o presiune rezultată în sistem de 100 atmosfere. Rezultatele indică transformarea totală în cloruri a oxizilor de Fe, Zr, Be, V, Tc și parțială a oxizilor de Zn, Al, La, Th, Nb; oxizii de Co și Ni nu reacționează în aceste condiții. Transformarea are loc conform reacției:



Într-o altă lucrare³⁹, se studiază clorurarea cu tetraclorură de carbon a Fe_2O_3 , Al_2O_3 , BeO , TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , apreciindu-se ca optimă temperatura de 560° C. În aceiași lucrare se prezintă și unele date cinetice și se menționează că

problema cea mai importantă este menținerea în contact a reactanților, în condițiile de lucru, fără descompunerea tetraclorurii de carbon în alți produși clorurați sau radicali care ar influența nefavorabil procesul de condensare a tetraclorurii de zirconiu. Alături de aceasta, impurificarea produsului cu diferite combinații organice, creează dificultăți în procesul reducerii ulterioare a tetraclorurii. Aceste inconveniente au determinat ca procesele cu CCl_4 să nu se extindă.

Clorurarea oxizilor metalelor cu clor gazos poate decurge în general după următoarele reacții^{40,42} :



Expresiile constantelor de echilibru pentru aceste reacții sînt:

- în cazul obținerii clorurilor ca fază condensată

$$K_1 = \frac{[\text{O}_2]^{n/2}}{[\text{Cl}_2]^n} \quad (2 \text{ a})$$

$$K_2 = \frac{[\text{O}_2]^{n/4}}{[\text{Cl}_2]^{n/2}} \quad (3 \text{ a})$$

- în cazul obținerii clorurilor în fază gazoasă,

$$K_1 = \frac{[\text{MeCl}_n]^2 [\text{O}_2]^{n/2}}{[\text{Cl}_2]^n} \quad (2 \text{ b})$$

$$K_2 = \frac{[\text{MeCl}_n] [\text{O}_2]^{n/4}}{[\text{Cl}_2]^{n/2}} \quad (3 \text{ b})$$

De aici rezultă, că echilibrul sistemului poate fi deplasat în sensul formării clorurilor, prin utilizarea unui exces de clor și îndepărtând continuu produsii de reacție din sistem.

Considerațiile termodinamice asupra proceselor de clorurare a oxizilor metalici cu clor gazos atestă posibilitatea de realizare a reacțiilor prezentate, în sensul formării clorurii, numai în cazul când entalpia liberă a acestei reacții are valori mai negative decât cele corespunzătoare reacției inverse, de formare a oxidului. Analiza dependenței entalpiei libere de temperatură, arată că cu cât este mai negativă valoarea acesteia, cu atât clorurile sînt mai stabile (de ex. metalele alcaline și alcalino-terose) și procesul poate decurge într-un interval larg de temperaturi. În schimb, oxizii Be^{+2} , Si^{+4} , etc., nu pot fi clorurați în aceleași limite deoarece stabilitatea lor termodinamică este mai mică.

Pentru elementele grupelor I, II și IV, spre exemplificare, este dată în fig.1, dependența de temperatură a entalpiei libere standard a reacției de formare a clorurilor⁴³.

La majoritatea curbelor se remarcă o schimbare de pantă la o anumită temperatură, ceea ce indică transformări de fază ale substanțelor inițiale și a produsilor de reacție (polimorfism, sublimare, topire, fierbere).

Referitor la clorurarea bioxidului de zirconiu, în literatură sînt prezentate măsurători și calcule asupra mărimilor și constantelor necesare evaluării termodinamice a

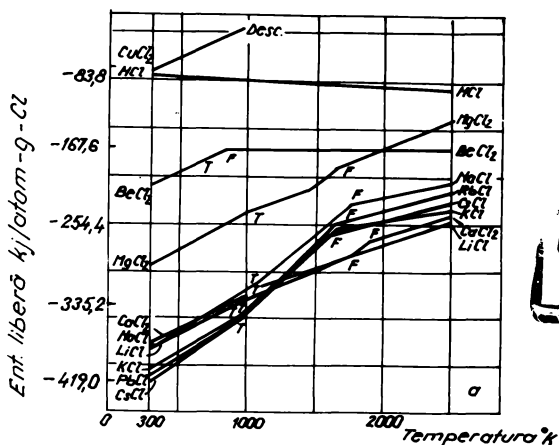
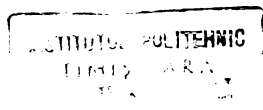


Fig. 1. Dependența dintre entalpia liberă standard a reacției de formare a clorurilor elementelor și temperatură

- a - grupa I și II
- b - grupa IV

proceului de clorurare a dioxidului de zirconiu și hafniu cu clor gazos⁴³⁻⁴⁹.

Din variația constantelor de echilibru cu temperatura (fig. 2)⁴⁰ se observă de asemenea că nu toți oxizii se pot clorura în intervalul de temperaturi 700° - 1000°C. Astfel oxizii Fe⁺³, Zr⁺⁴, Si⁺⁴, Al⁺³, Si⁺⁴, Be⁺² au valori negative ale constantelor de echilibru iar valorile absolute ale acestora fiind mari pentru ultimii cinci elemente, reacțiile pot fi considerate ca deplasate total în sensul formării oxizilor respectivi.



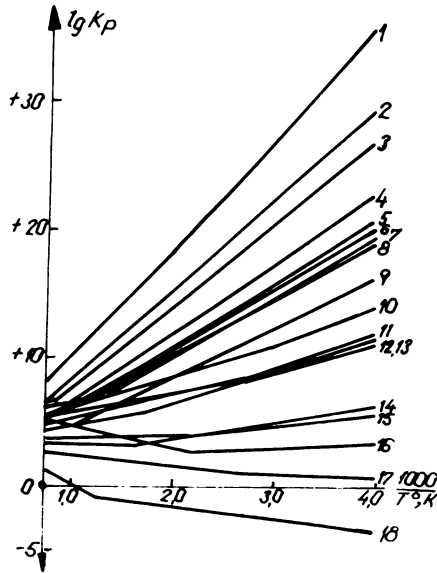


Fig. 2. Dependența constantelor de echilibru a proceselor de clorurare a oxizilor, de inversul temperaturii

- 1-Ag⁺¹; 2-Cu⁺²; 3-Pb⁺²; 4-Cu⁺¹; 5-Sn⁺²;
6-Fe⁺²; 7-Zn⁺²; 8-Bi⁺²; 9-Ag⁺²; 10-As⁺³;
11-Ga⁺³; 12-Fe⁺³; 13-Sn⁺⁴; 14-Zr⁺⁴; 15-Ti⁺⁴;
16-Al⁺³; 17-Si⁺⁴; 18-Ge⁺².

Deplasarea echilibrului pentru reacțiile 2 și 3, în sensul formării clorurii este posibilă în primul rând prin îndepărtarea continuă a oxigenului, ceea ce se realizează practic utilizând un reducător, care se combină cu oxigenul, producând o scădere a presiunii parțiale a acestuia în sistemul de reacție. Prin aceasta, entalpia liberă globală a procesului își schimbă nu numai valoarea ci și sensul, devenind negativă, ceea ce face ca procesul să fie rea-

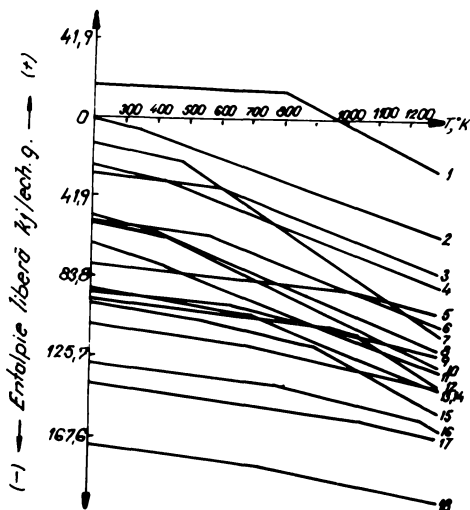


Fig. 3. Dependenta entalpiei libere de temperatura la clorurarea oxizilor in prezenta unui reducător.

- 1-Bg⁺²; 2-Si⁺⁴; 3-Zr⁺⁴;
- 4-Ti⁺⁴; 5-Mg⁺²; 6-Fe⁺²;
- 7-Al⁺³; 8-Sn⁺⁴; 9-Fe⁺²;
- 10-Ga⁺³; 11-Ag⁺³; 12-Bi⁺³;
- 13-Zn⁺²; 14-Cu⁺¹; 15-Sn⁺²;
- 16-Ca⁺²; 17-Pb⁺²; 18-Ag⁺¹.

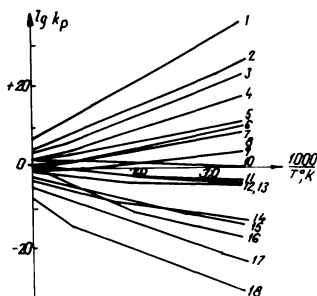


Fig. 4. Dependenta constantelor de echilibru de temperatura, la clorurarea oxizilor in prezenta unui reducător.

- 1-Ag⁺¹; 2-Ca⁺²; 3-Pb⁺²;
- 4-Cu⁺¹; 5-Sn⁺²; 6-Fe⁺²;
- 7-Zn⁺²; 8-Bi⁺³; 9-Mg⁺²;
- 10-Ag⁺³; 11-Ga⁺³; 12-Fe⁺³;
- 13-Sn⁺⁴; 14-Zr⁺⁴; 15-Ti⁺⁴;
- 16-Al⁺³; 17-Si⁺⁴; 18-Be⁺².

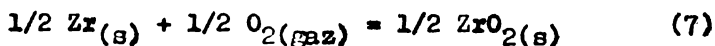
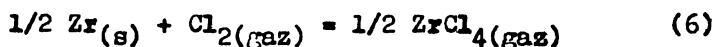
lizabil din punct de vedere termodinamic. In această situație reacțiile de clorurare se scriu în general,



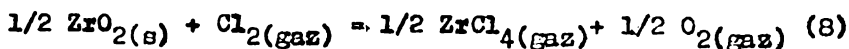
În graficele din fig. 3 și fig. 4 se arată dependența de temperatură a entalpiei libere și a constantelor de echilibru pentru reacțiile de clorurare a oxizilor metalici în prezența unui reducător⁴⁰.

Termodinamica reacției de clorurare a bioxidului de zirconiu cu clor gazos formează obiectul a numeroase studii experimentale și teoretice, urmărind în esență precizarea unor concluzii de importanță practică⁴³⁻⁴⁹.

Reacția de clorurare a bioxidului de zirconiu cu clor gazos se poate reprezenta ca diferența a două reacții:



respectiv,



În fig. 5 se prezintă variația entalpiei libere standard cu temperatura pentru reacțiile de mai sus.

Din grafic se observă că variația entalpiei libere se menține pozitivă chiar la temperaturi ridicate (1500°C).

Compoziția fazei gazoase la echilibru se poate determina din condițiile,

$$K_p^2(8) = \frac{P_{\text{ZrCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2} \quad (9)$$

$$P_{\text{ZrCl}_4} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} \quad (10)$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{ZrCl}_4}$$

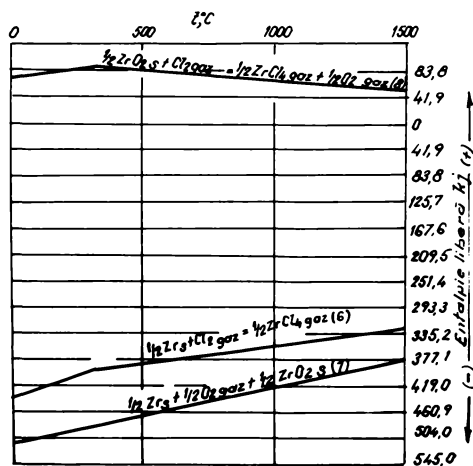


Fig. 5. Variația entalpiei libere standard cu temperatura pentru reacțiile 6-8.

in care:

$K_p(8)$ - constanta de echilibru a reacției 8.

$P_{ZrCl_4}, P_{O_2}, P_{Cl_2}$ - presiunile parțiale ale componentilor fazei gazoase.

Constanta de echilibru se poate exprima prin re-

lația:

$$\lg K_p(8) = 5,991 - 0,233 \cdot 10^{-3} T - 1,083 \lg T - \frac{6414}{T} - \frac{4400}{T^2} \quad (11)$$

T - temperatura absolută °K.

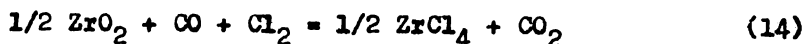
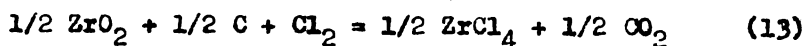
Comparînd valorile compoziției fazei gazoase calculate⁴⁹ și determinate experimental⁴² pentru debite ale curentului de clor variînd între 1,4 - 55,5 ml/minut se observă că

clorurarea bioxidului de zirconiu cu clor gaze are o eficiență redusă chiar la temperatura de 1500°C. Rezultatele sînt prezentate în tabela I.

Tabela I

t °C	Compoziția fazei gazoase % volum						
	Calculată ⁴⁹			Determinată experimental ⁴²			
	ZrCl ₄	O ₂	Cl ₂	ZrCl ₄	O ₂	Cl ₂	K _{p(8)}
1000	0,200	0,200	99,60	0,155	0,155	99,69	2,41.10 ⁻⁶
1100	0,368	0,368	99,26	0,276	0,276	99,45	7,70.10 ⁻⁶
1200	0,738	0,738	98,52	0,450	0,450	99,10	2,06.10 ⁻⁶
1500	2,674	2,674	94,65	-	-	-	-

În prezența carbonului ca mediu reductor, clorurarea bioxidului de zirconiu se realizează conform reacțiilor:



Variația entalpiei libere în cazul reacțiilor de mai sus corespunde unor valori negative și s-a calculat, considerînd că fiecare este rezultatul reacției 8, cu una din următoarele reacții:



În fig. 6 se prezintă variația entalpiei libere standard cu temperatura, pentru reacțiile 8, 12-14 și 15-17⁴⁹.

Dacă clorurarea bioxidului de zirconiu se efectuează la temperaturi între 600 - 1000°C, reacțiile 12-14 decurg

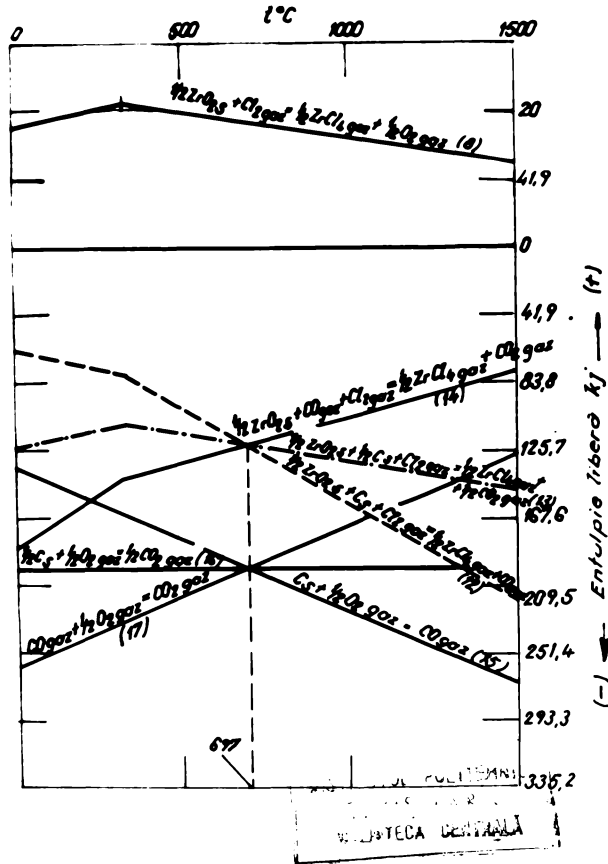
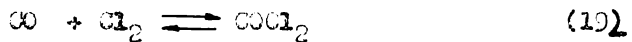
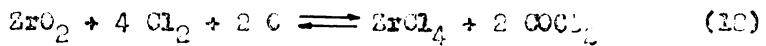


Fig. 6. Dependența între entalpia liberă standard și temperatura pentru reacțiile 8, 12-14 și 15-17.

concomitent, iar faza gazoasă conține $ZrCl_4$, Cl_2 , CO_2 . De asemenea se semnalează și prezența sorganului sau a altor produși, ce pot rezulta din interacțiunea oxidului de carbon cu clorul:



Pe baza relațiilor pentru constantele de echilibru și a valorilor entalpiei libere a reacțiilor arătate s-a

calculat compoziția de echilibru a fazei gazoase la clorurarea bioxidului de zirconiu cu clor gazos în prezența carbonului solid ca mediu reducător. Rezultatele sînt prezentate în tabela II.

Tabela II

t °C	Presiunea parțială a gazelor la presiunea totală de 1 atm.				
	P _{CO}	P _{CO₂}	P _{ZrCl₄}	P _{COCl₂}	P _{Cl₂}
500	0,023	0,483	0,494	$2,54 \cdot 10^{-12}$	$4,75 \cdot 10^{-10}$
600	0,192	0,357	0,451	$12,21 \cdot 10^{-10}$	$2,87 \cdot 10^{-8}$
700	0,425	0,181	0,394	$9,63 \cdot 10^{-10}$	$5,86 \cdot 10^{-8}$
800	0,598	0,051	0,351	$9,40 \cdot 10^{-10}$	$8,10 \cdot 10^{-8}$
1000	0,665	0,002	0,333	$0,84 \cdot 10^{-10}$	$9,86 \cdot 10^{-8}$

Rezultă că la temperaturi de reacție sub 700°, clorurarea bioxidului de zirconiu decurge cu precădere după reacția 13 (cu formare de CO₂) iar la temperaturi mai mari, după reacția 12 (cu formare de CO); la temperatura de 1000°C clorurarea bioxidului de zirconiu decurge practic total după reacția 12. Rezultă de asemenea că în condiții de echilibru, în interval de temperaturi 400° - 1000°C, conținutul de tetraclorură de zirconiu în faza gazoasă este de 30 - 50 % volume; conținutul de clor și fosgen în aceleași condiții este cuprins între 10⁻⁸ - 10⁻³ % volume, respectiv 10⁻¹⁰ - 10⁻⁴ % volume.

În realitate compoziția fazei gazoase poate să difere mult de cea corespunzătoare echilibrului de reacție. Asupra procesului de clorurare influențează și factori macrocinetici ca, viteza curentului de clor și viteza de îndepărtare a produșilor de reacție, eficiența contactului la limita

între faze, compoziția și dimensiunea granulelor supuse clorurării etc.

Modul și ponderea cu care influențează acești factori asupra chimismului reacției de clorurare a bioxidului de zirconiu nu sînt încă suficient clarificate pentru a fi generalizate, iar concluziile s-au stabilit de la caz la caz prin determinări experimentale. În felul acesta se precizează de către unii autori existența celor trei domenii de reacție^{43,50}

- domeniul cinetic, pînă la 520° cînd viteza de reacție crește rapid cu creșterea temperaturii și nu depinde de viteza curentului de clor;

- domeniul intermediar, 520 - 700°C;

- domeniul de difuziune, peste 700°C.

În domeniul intermediar și de difuziune viteza de reacție ca și viteza de difuziune a clorului depind foarte puțin de temperatură și cresc cu creșterea vitezei de trecere a clorului. Pe baza acestor observații autorii recomandă conducerea clorurării la temperaturi mai mari de 700°C.

Referitor la rolul carbonului în reacția de clorurare a oxidurilor unor metale rare se apreciază posibilitatea a trei mecanisme^{42,43}:

- Scoaterea oxigenului de către clor și transferul lui la suprafața carbonului unde reacționează cu formare de CO și CO₂.

- Reacția clorului cu carbonul cu formarea unor combinații volatile, care difuzează prin faza gazoasă către oxid și îl clorurează.

- Reducerea oxidului cu cărbune și clorurarea ulterioară a oxidului inferior format, sau, în unele cazuri a metalului (proces specific temperaturilor înalte).

Pe baza considerațiilor prezentate și a datelor din literatură²⁰⁻⁵⁰ se pot preciza următoarele concluzii cu privire la conducerea procesului de clorurare a bioxidului de zirconiu :

1. În absența carbonului clorurarea bioxidului de zirconiu este ineficace chiar la temperaturi ridicate (1500°C); concentrația tetraclorurii de zirconiu în faza gazoasă, la echilibru, în acest caz este redusă (0,2-2,7 % volum).

2. În prezența carbonului clorurarea se poate efectua între 500-1000°, la concentrații de echilibru ale tetraclorurii în faza gazoasă ce variază între 30-50 % volum. Carbonul se adaugă în proporții de circa 15 % în raport cu cantitatea de oxid supus clorurării.

3. La temperaturi de 500-1000°C și în prezența carbonului solid reacția de clorurare poate începe la concentrații reduse de clor (10^{-7} % volume) la presiunea totală a fazei gazoase de 1 atm. În cazul utilizării oxidului de carbon ca agent de reducere concentrația clorului este de circa 10^{-3} % volume.

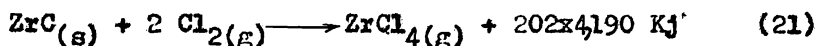
4. La temperaturile de reacție recomandate, creșterea vitezei curentului de clor favorizează reacția de clorurare dar pot avea loc antrenări ale produsilor de reacție. Se apreciază că viteza de trecere a clorului trebuie să se situeze în limitele 10-60 ml/minut.

5. Din punct de vedere cinetic se recomandă ca reacția de clorurare să se efectueze la temperaturi mai mari de 700°, când variațiile de temperatură nu influențează procesul ci numai viteza curentului gazos ceea ce din punct de vedere tehnologic este avantajos.

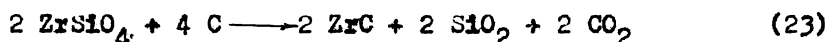
I.2. Clorurarea carburii de zirconiu.

Una din fazele intermediare ale procesului Kroll original de obținerea zirconului metalic este carburarea oxidului și clorurarea carburii de zirconiu.

Carbura de zirconiu se clorurează la temperaturi relativ scăzute (350-500°C) prin reacția exotermă^{11,12,16}:



Carbura de zirconiu se obține prin reducerea zirconului sau a bioxidului de zirconiu cu cărbune, la temperaturi înalte (1500-2500°C), în atmosferă de hidrogen sau oxid de carbon^{11,12,51}:



Clorurarea carburii de zirconiu prezintă următoarele avantaje :

1. Temperatură de reacție mai scăzută datorită caracterului exoterm al reacției de clorurare.
2. La clorurarea carburii de zirconiu nu se produce degajarea de CO, CO₂ sau alți produși de reacție (de ex. SiCl₄ la clorurarea zirconului); deci în fază gazoasă se află numai clorură de zirconiu în concentrație ridicată ceea ce favorizează considerabil procesul de condensare.
3. Absența totală a oxigenului în materialul supus clorurării crează posibilitatea de a se obține clorură, neimpurificată cu oxiclорură.
4. Pentru clorurarea carburii de zirconiu nu sînt necesare operații pregătitoare ca, brichetare cu lianți, coc-

sificare, uscare, etc. și în plus, temperatura ridicată de topire a carburii dă posibilitatea de a se utiliza cu ușurință operații de productivitate înaltă (de ex. fluidizarea).

Intre insuficiențele procedeelor de clorurare a carburii de zirconiu se pot arăta :

1. Consum ridicat de energie în instalațiile pentru obținerea carburii.

2. Dificultăți de ordin constructiv și tehnologic în realizarea unor instalații mari și continui, din cauza cantităților mari de căldură degajată.

3. În prezența umidității în anumite condiții se poate produce descompunerea carburii cu degajare de acetilenă și alte hidrocarburi, ceea ce îngreunează procesul tehnologic atât sub aspectul clorurării cât mai ales în ce privește condensarea și colectarea tetraclorurii de zirconiu.

Unele aspecte cinetice ale procesului de clorurare a carburii de zirconiu sînt prezentate de asemenea în literatură⁵² urmîrindu-se cu precădere influența unor factori macrocinetici ca viteza curentului de clor, temperatura, dimensiunea particulelor etc.

De remarcat ca foarte important pentru conducerea unui proces tehnologic, faptul că prin formarea la suprafața particulelor de carbură a unui strat de "zgură" de carbon care crește continuu, este frînată difuziunea clorului spre interiorul particulei. Aceasta impune o corelare foarte precisă a vitezei curentului gazos cu temperatura de reacție și dimensiunea particulei.

C A P I T O L U L II.

PURIFICAREA PRELIMINARA A TETRACLORURII DE ZIRCONIU

CU HAFNIU.

Tetraclorura de zirconiu obținută prin clorurarea concentratelor zirconifere sau a bioxidului de zirconiu natural conține alături de hafniu, impurități sub formă de cloruri de Fe, Si, Al, Ni, Ti, Cr, etc. Purificarea preliminară de acestea precede întotdeauna operația de dehafniere.

O primă purificare se realizează deja în procesul de condensare a amestecului de cloruri rezultat la clorurare. În general, impurități ca $FeCl_3$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$ care au temperatura corespunzătoare punctului triplu mai ridicată ca temperatura din condensator se vor depune în stare solidă. Pentru alți componenți ai amestecului de vapori ca, $TiCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4 , etc., temperatura corespunzătoare punctului triplu este mai scăzută decât temperatura din condensator și deci se vor depune ca fază lichidă. În ambele cazuri temperaturile și presiunile de condensare sînt mult mai scăzute ca cele corespunzătoare parametrilor critici. În sfîrșit, în amestecul gazos există întotdeauna și componente necondensabile în condițiile obișnuite de lucru ale condensatorului și care în consecință vor părăsi instalația în stare gazoasă : CO , CO_2 , $COCl_2$ etc.⁴³.

O metodă eficace în special pentru separarea ferului și aluminiului este purificarea cu săruri. Principiul pro-

cesului constă în faptul că clorurile de Al, Fe, Zr(III), etc., formează cu clorurile metalelor alcaline (Na și K) combinații complexe cu stabilități termice diferite, cu temperaturi de fierbere și volatilități diferite⁵³⁻⁵⁹.

În figura 7 se arată posibilitatea de a reacționa a unor cloruri cu clorurile metalelor alcaline, în funcție de poziția elementului în sistemul periodic apreciindu-se totodată și influența caracterului legăturii din rețeaua cristalină și a structurii acestora asupra temperaturii de fierbere și de topire a clorurilor respective⁴³.

I	II	III	IV	V	VI	VII
HCl	—	—	—	—	—	—
LiCl	BaCl ₂	BaCl ₂	CCl ₄	—	—	—
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PbCl ₂ POCl ₃	—	—
KCl	CaCl ₂	SnCl ₂	TiCl ₄	VCl ₄ VOCl ₃	—	—
RbCl ₃	SrCl ₂	YCl ₃	ZrCl ₄	NbCl ₅ NbOCl ₃	MoCl ₅ MoO ₂ Cl ₂	—
CsCl	BaCl ₂	LuCl ₃	HfCl ₄	TaCl ₅	WCl ₆ WVOCl ₄ WO ₂ Cl ₂	ReCl ₅ ReOCl ₄
—	—	—	ThCl ₄	—	UCl ₄	—

Fig. 7. Caracterul interacțiunii clorurilor elementelor rare cu cloruri ale metalelor alcaline, în funcție de poziția lor în sistemul periodic.

În partea dreaptă a liniei în trepte se situează clorurile ușor volatile, cu temperaturi de fierbere mai scăzute ca 400°C, acestea nu reacționează sau reacționează puțin cu clorurile metalelor alcaline (Na, K).

În partea stîngă a liniei în trepte, (suprafețele hăgurate) se află clorurile mai puțin volatile, ale căror temperaturi de fierbere nu depășesc 967°C (ScCl_3); aceste cloruri formează cu clorurile elementelor alcaline (Na, K) combinații de stabilități diferite. Clorurile celorlalte elemente au volatilități deosebit de reduse, temperaturile lor de fierbere depășind 1000°C .

Încercările efectuate pentru diferite condiții, atestă o stabilitate termică ridicată a clorurilor duble ale fierului și aluminului cu clorurile metalelor alcaline, în timp ce combinațiile analoge ale zirconului și hafniului se descompun mai ușor. Se apreciază de asemenea că stabilitatea hexaclorohafniatilor alcalini este mai ridicată decît a hexaclorozirconatilor.

Mai jos sînt prezentate temperaturile de topire și de fierbere ale acestor combinații¹⁶.

<u>Combinația</u>	<u>Temperatura de topire</u> $^{\circ}\text{C}$	<u>Temperatura de fierbere</u> $^{\circ}\text{C}$
NaAlCl_4	152	870
NaFeCl_4	163	1060
Na_2ZrCl_6	648	descompunere
Na_2HfCl_6	660	descompunere
KAlCl_4	256	1017
KFeCl_4	249	1110
K_2ZrCl_6	798	descompunere
K_2HfCl_6	802	descompunere

În ceea ce privește volatilitatea acestor combinații s-a observat că în sistemele $\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4 - \text{NaCl}$ respectiv $\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4 - \text{KCl}$, la temperaturi în jur de $300-330^{\circ}\text{C}$ și în a-

mestec cu combinațiile corespunzătoare ale ferului și alumi-
niului, presiunile parțiale ale vaporilor sînt de 100-200
mm col Hg pentru $ZrCl_4$, 3-9 mm col Hg pentru $FeCl_3$ iar pre-
zența $AlCl_3$ în vapori nici nu se sermalează.

Impuritățile de Fe, Si, Ti etc., se pot îndepărta
de asemenea prin distilare respectiv condensare fracționată,
dacă volatilitatea relativă a componentilor este ridicată
(diferență mare între temperaturile de fierbere deci între
presiunile de vapori) și dacă există o diferență suficient de
mare între temperaturile de fierbere și de topire (în caz con-
trar există dificultăți în procesul de condensare a vaporilor)

În fig. 8 se ordonează clorurile diferitelor ele-
mente după temperaturile lor de fierbere crescătoare, și se
redau diferențele dintre aceste temperaturi și temperaturile
de topire corespunzătoare și care marchează intervalul de e-
xistență al stării lichide⁴³.

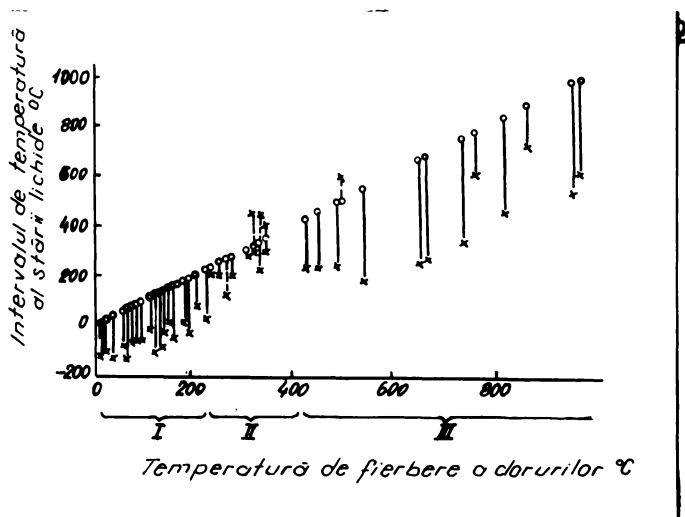


Fig. 8. Intervalul de temperaturi al stării li-
chide în funcție de temperatura de fier-
bere pentru diverse cloruri:

o - temperatura de fierbere
x - temperatura de topire.

Din această figură rezultă următoarea clasificare a clorurilor:

1. Cloruri volatile, cu temperaturi de fierbere la presiunea atmosferică între $0-210^{\circ}\text{C}$. În condiții obișnuite ele sînt lichide sau substanțe foarte ușor fuzibile cu un interval larg pentru starea lichidă ($100-200^{\circ}\text{C}$). În stare cristalizată aceste cloruri au de regulă o rețea moleculară cu legătură de tip covalent predominantă.

2. Cloruri cu temperaturi de fierbere între $210-400^{\circ}\text{C}$ și cu un domeniu mai restrîns al stării lichide ($60-60^{\circ}\text{C}$); unele din ele (ZrCl_4 , HfCl_4 etc) nu pot fi topite la presiunea atmosferică deoarece sublimă (temperaturile de sublimare sînt corespunzător, 331°C pentru ZrCl_4 , $\sim 314^{\circ}\text{C}$ pentru HfCl_4 ¹¹). În stare cristalizată aceste cloruri prezintă o rețea cu o fracțiune importantă de legătură ionică, în timp ce la trecerea în stare lichidă majoritatea devin dielectrice, practic cu legătură chimică de tip covalent.

3. Cloruri greu volatile, cu temperaturi de fierbere la presiunea atmosferică mai mari de 400°C și cu un domeniu deosebit de larg al stării lichide (circa 400°C), în stare cristalină ca și în topitură cu un procent de legătură ionică pronunțat crescătoare, odată cu creșterea temperaturilor de fierbere.

În realizarea practică a procesului de separare a unor asemenea cloruri, amestecul lor se încălzește la $350-500^{\circ}\text{C}$ în atmosferă de gaz inert (argon) și se distilă într-o coloană cu umplutură de cărbune activ care produce reducerea clorurii ferice (FeCl_3) la clorură feroasă (FeCl_2), nevolatilă. Tetraclorura de zirconiu (cu hafniu) purificată se con-

densează la aproximativ 200°C iar clorurile de aluminiu, siliciu, titan, etc. trec în stare de vapori într-un alt condensator, unde se condensează la temperatură cu mult mai scăzută.

Operația se realizează cu un randament de aproximativ 92,5 % obținându-se un produs ce conține 0,0015-0,03 % Fe, 0,002 % Si, 0,01 % Al și Ni.

Intr-un alt procedeu⁶⁰, se utilizează zirconiu metalic, realizându-se o reducere selectivă cu transformarea tetraclorurii de zirconiu (cu hafniu) în triclorură, nevolatilă, și astfel se separă ușor prin distilare, celelalte cloruri (Fe, Si, Al, Ti, V etc.). Prin disproporționare triclorura de zirconiu (cu hafniu) se transformă în tetraclorură.

C A P I T O L U L III.

SEPARAREA ZIRCONIULUI DE HAFNIU.

Zirconiu și hafniu sînt elemente situate în grupa IV b a sistemului periodic al elementelor (perioada 5 - Zr respectiv perioada 6 - Hf) cu proprietăți fizice și chimice foarte asemănătoare, rezultate din valorile apropiate ale razelor atomice, $R_{Zr} = 1,45 \text{ \AA}$ și $R_{Hf} = 1,44 \text{ \AA}$, precum și asemănarea în configurația electronilor de valență (Zr: $4d^2 5s^2$ și Hf: $5d^2 6s^2$)¹¹; rezultă aproape o identitate de comportare a combinațiilor lor în diferitele procese fizico-chimice. Aceasta face ca operația de dehafniere, care reprezintă faza cea mai importantă în tehnologia obținerii zirconului în stare pură să fie în același timp și cea mai dificilă.

Deoarece în procesele elaborate pînă în prezent pentru separarea zirconului de hafniu se utilizează diverse combinații ale celor două elemente, în cele ce urmează nu se prezintă numai purificarea înaintată a tetraclorurii de zirconiu, ci și alte procese și procedee mai importante utilizate în scopul separării zirconului de hafniu și care se bazează pe foarte fine diferențe între unele proprietăți ale combinațiilor acestor metale. Se urmăresc bineînțeles procesele și procedeele care prezintă interes practic, tehnologic.

III.1. Separarea zirconului de hafniu prin metode bazate pe diferența de volatilitate a unor combinații ale acestor metale.

Rectificarea, sau distilarea fracționată este una din metodele industriale cele mai eficace și productive utilizate în tehnologia chimică pentru separarea și purificarea multor substanțe. În metalurgia neferoasă, rectificarea este utilizată pentru a obține în stare pură unele metale, Zn, Ti, V, Ge, Si, Ga, etc.^{61,62}

Cu toate avantajele reale ale acestui proces ca, simplitatea și compactitatea aparaturii, posibilitatea de realizare a unor procese continui, automatizate și practic fără pierderi, extinderea rectificării în metalurgie este încă limitată de dificultăți tehnice experimentale, legate de realizarea unor temperaturi ridicate de fierbere și unora de presiuni ridicate, de agresivitate mare față de materialele de construcție, de depuneri pe pereții aparatelor și pe conducte etc.

Alături de aceasta, procesul de rectificare este condiționat în mod hotărâtor de comportarea unor cantități mici de componente-impurități, cu solubilități diferite. Pentru purificarea înaintată a metalelor prin rectificare prezintă importanță impuritățile cu solubilitate redusă, în timp ce pentru o purificare obișnuită aceste impurități, nici nu sînt luate în seamă.

Separarea prin rectificare se aplică la purificarea combinațiilor volatile ale unor elemente, în special

cloruri, care corespund cel mai bine următoarelor condiții impuse pentru realizarea practică a rectificării⁶³.

1. Substanțele supuse rectificării să fie suficient de volatile și stabile din punct de vedere termic.

2. Să existe un interval larg al stării lichide, la temperaturi convenabile.

3. Să prezinte un complex de proprietăți (densitate, vâscozitate în stare lichidă și de vapori, tensiune superficială etc.), care să determine condiții hidrodinamice favorabile și coeficienți buni de transfer de masă.

4. Componentele ce se separă să aibă o volatilitate relativă ridicată, decât diferențe mari între temperaturile de fierbere.

În fig.9 este arătat domeniul de utilizare al rectificării pentru separarea și purificarea elementelor, în cadrul sistemului periodic al elementelor⁶³.

Factorul cel mai important și care determină creșterea gradului de separare prin rectificare este volatilitatea relativă exprimată prin raportul presiunii vaporilor saturați ai componentelor amestecului. În domeniul diluțiilor mari (concentrație redusă a componentei - impuritate), volatilitatea relativă poate să nu depindă de concentrația amestecului. Această dependență se poate datora fie unor procese de asociație-disociație care pot avea loc în fază lichidă, fie datorită unei disociații termice a compuşilor formați între componentele - impurități sau între acestea și solvent (componenta care se purifică).

Influența unor factori externi ca ridicarea temperaturii sau a presiunii, asupra modificării favorabile a

Periada	Grupe								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1	H H ₂								He +
2	Li Li	Be +	B BCl ₃	C CCl ₄	N N ₂	O O ₂	F F ₂		Ne Ne
3	Na Na	Mg ?	Al AlCl ₃	Si SiCl ₄	P P, PCl ₃	S S	+ Cl		Ar Ar
4	K K	Ca ?	Sc +	Ti TiCl ₄	V VOCl ₃	Cr +	Mn ?	Fe FeCl ₃	Co + Ni Ni(CO) ₄
5	Rb Rb	Sr ?	Y +	Zr ZrCl ₄	Nb NbCl ₅	Mo MoCl ₅	(Tc)	Ru + Rh + Pd ?	Kr Kr
6	? Ag Ag	Cd Cd	+ In	Sn SnCl ₄	Sb SbCl ₃	Te Te, TeCl ₄	J J ₂		Xe Xe
7	Cs Cs	Ba ?	ER +	Hf HfCl ₄ , Hf ₂	Ta TaCl ₅	W WCl ₆	Re ReCl ₄ , Re ₂ O ₇	Os + Ir + Pt ?	
8	? Au Au	Hg Hg, HgCl ₂	+ Tl	+ Pb	Bi BiCl ₃	? Po	(At)		Rn +
9	(Fr)	Ra ?	Ac ?	Th ThCl ₄	Pa ?	U UF ₆			

1	2	3	4

Fig. 9. Utilizarea rectificării pentru separarea și purificarea elementelor.

- 1 - utilizarea la scară industrială
- 2 - există date asupra cercetărilor în instalații de laborator
- 3 - în principiu este posibilă utilizarea rectificării
- 4 - nu este studiată posibilitatea de utilizare a rectificării.

volatilității nu este importantă. În schimb introducerea unui al 3-lea component printr-o rectificare extractivă, sau conducerea rectificării în condiții apropiate de starea critică, pot produce o modificare favorabilă a volatilității relative.

Purificarea prin rectificare în cazul concentrațiilor mici de componente - impurități se complică și prin faptul că nu există date precise cu privire la forma în care se găsește această impuritate^{63,64}.

De asemenea, cu cât se micșorează concentrația acestora, impuritățile cresc ca varietate și deci prezența unei anumite impurități, care determină un anumit grad de separare, poate face ineficace rectificarea pentru alte impurități.

În cazul purificării înaintate, un rol important îl are și peretele aparatului, atât prin natura materialului din care este confecționat cât și prin unele proprietăți fizice, ceea ce explică și faptul că între componentele care trebuie separate se află în primul rând elementele care intră frecvent în compoziția aliajelor, respectiv Fe, Si, Al, Cr, Ni, etc⁶⁵.

Caracteristicile procesului de transfer de masă în coloane nu se modifică în cazul când nu se modifică esențial proprietățile fizico-chimice ale amestecului de separat, prin prezența impurităților. Diversitatea mare a acestora și deosebirile de proprietăți duc la o mare diversitate de construcție a coloanelor de rectificare utilizate în acest scop. De aici rezultă că cele mai sigure indicații privind realizarea practică și conducerea procesului se obțin prin cercetări experimentale pe coloane de laborator.

III.1.1. Separarea zirconului de hafniu prin rectificarea produsilor de reacție a tetraclorurilor lor cu oxiclorigura de fosfor.

Posibilitatea de separare a zirconului de hafniu prin distilarea fracționată a compuşilor de adiție a tetraclorurilor lor cu oxiclorigura respectiv pentaclorura de fosfor a fost arătată încă de A.E. Van Arkel și J.H. De Boer^{11,12}.

Tetraclorurile de zirconiu și hafniu formează cu oxiclorigura de fosfor compuși de aditie de tipul $3 \text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ și $3 \text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ avind temperaturi de fierbere la presiunea atmosferică de 360°C respectiv 355°C . In fig. 10 se prezintă curbele presiunilor de vapori pentru aceste combinații în intervalul de la 0,1 - 1 atm¹².

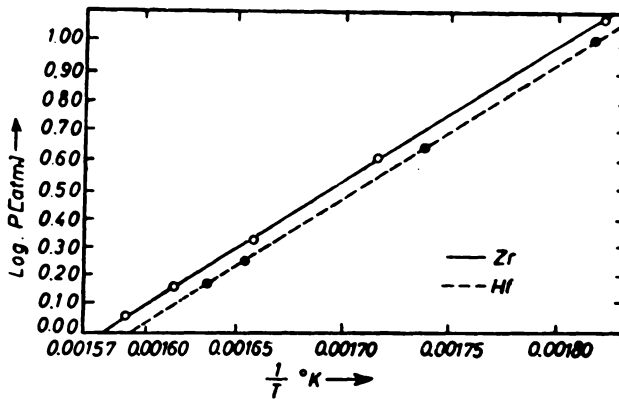


Fig. 10. Curbele tensiunilor de vapori ai produșilor de reacție a ZrCl_4 și HfCl_4 cu POCl_3 .

Mecanismul reacțiilor de aditie a tetraclorurilor de zirconiu și hafniu la oxiclorigura de fosfor (POCl_3) și pentaclorigura de fosfor (PCl_5), structura și stabilitatea chimică a complecșilor formați a constituit obiectul a numeroase investigații experimentale și concluzii teoretice concretizate în mai multe lucrări^{18,66-71}.

De asemenea există și date asupra echilibrului lichid-vapori, a solubilității și a volatilității relative, date care sînt necesare pentru stabilirea numărului de ta-

lere teoretice, respectiv a eficacității coloanelor de rectificare⁷².

Compusul $3 \text{HfCl}_4 \cdot 2 \cdot \text{POCl}_3$ este mai volatil decât $3 \text{ZrCl}_4 \cdot 2 \cdot \text{POCl}_3$, deci fracțiunile de vîrf în procesul de distilare se îmbogățesc în hafniu.

Existența unui domeniu larg al stării lichide a acestor combinații face posibilă realizarea rectificării la presiune atmosferică, ceea ce reprezintă un avantaj esențial. Metoda prezintă însă și unele insuficiențe legate pe de o parte de valoarea mică a volatilității relative ($\alpha = 1,16$), respectiv diferență mică între temperaturile de fierbere ale compușilor formați ($\Delta t = 5^\circ\text{C}$) și pe de altă parte în complicarea procesului prin necesitatea separării ulterioare a fosforului⁷³.

Valoarea mică a volatilității relative impune ca în vederea realizării unei bune separări a zirconului de hafniu să se utilizeze coloane cu umpluturi de mare eficacitate, corespunzătoare la mai mult de 50 talere teoretice și să se lucreze cu un raport mare de reflux ceea ce duce la scăderea productivității procesului și creșterea consumului de căldură necesar pentru vaporizare.

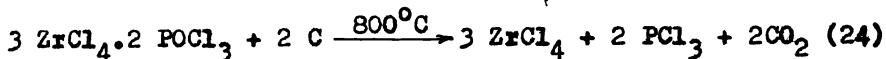
Referitor la problema pe care o constituie separarea ulterioară a fosforului din produsele de distilare, în literatură sînt descrise diverse procedee⁷³:

1. Tratarea cu soluții de hidroxizi alcalini, proces care depinde în mare măsură de concentrația soluției de hidroxid, intensitatea de agitare, timpul de lucru, posibilitatea de spălare etc. Chiar în condițiile unui exces de hidroxid față de cantitatea teoretică nu se obține o separare completă (în hidroxidul de zirconiu se mai găsește 0,08-0,05

% fosfor raportat la bioxidul de zirconiu).

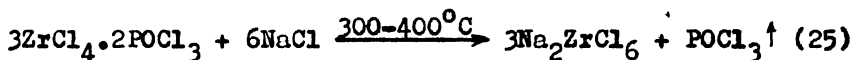
2. La interacțiunea compuşilor respectivi cu alcoolii (metilic sau etilic) se formează soluții din care sub acțiunea amoniacului (soluție apoasă) rezultă hidroxid de zirconiu care mai conține 0,2-0,15 % fosfor calculat față de ZrO_2 .

3. Vaporii produsului zirconifer se trec peste cărbune poros la temperatura de $800^{\circ}C$, când are loc reacția:

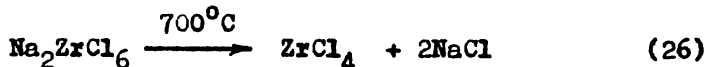


PCl_3 degajat, cu temperatura de fierbere de $+75^{\circ}C$ poate fi direct convertit în PCl_5 sau $POCl_3$.

4. La încălzirea produsului zirconifer cu clorură de sodiu are loc reacția:



După distilarea oxiclорurii de fosfor ($t_f = 107^{\circ}C$), Na_2ZrCl_6 disociază la cald,



Se obține cu un randament de 85 - 88 % tetraclorură de zirconiu cu un conținut de fosfor de 0,005-0,003 %.

Referitor la performanțele procedurii de distilare a clorurilor complexe ale zirconului și hafniului cu oxiclорura de fosfor se semnalează posibilitatea de a obține, după mai multe distilări un produs cu un conținut mai redus de 0,01 % Hf^{11} , 73, 74.

III.1.2. Separarea zirconului de hafniu prin rectificarea directă sub presiune a tetraclorurilor lor.

Rectificarea directă a tetraclorurii de zirconiu

și hafniu în vederea separării celor două elemente este o metodă de perspectivă, dar care implică serioase dificultăți practice, prin faptul că se realizează în domenii apropiate de starea critică.

Conducerea acestui proces, chiar în instalații mici de laborator a necesitat un studiu minuțios, teoretic și practic, al proprietăților acestor combinații precum și al echilibrului lichid-vapori, care corelează presiunea și temperatura cu concentrația amestecului de separat și prin care se precizează condițiile de lucru.

În tabela III sînt prezentate proprietățile fizice ale tetraclorurilor de zirconiu și hafniu în stare pură, iar în tabela IV proprietăți ale tetraclorurilor precum și amestecului de tetraclorură de zirconiu cu 30 % moli tetraclorură de hafniu, pentru comparare, alături de tetraclorura de carbon, la diferite presiuni ale vaporilor saturați.

Valorile sînt extrase din literatură⁷⁵⁻⁷⁹ și prezintă interes practic deosebit.

Ceea ce atrage atenția la examinarea acestor date sînt, pe de o parte valorile ridicate ale presiunii vaporilor saturați la punctul triplu (la presiunea atmosferică ambele combinații prezintă fenomenul de sublimare), ceea ce demonstrează că rectificarea se poate face numai sub presiune excedentară, iar pe de altă parte intervalul considerabil mai redus al stării lichide la HfCl_4 față de cel al ZrCl_4 îngreunează procesul de separare. Intervalul stării lichide este determinat de diferența între temperaturile critice și cele corespunzătoare punctului triplu și reprezintă maximum 70°C în cazul tetraclorurii de zirconiu și 20°C în cazul tetraclorurii de hafniu.

Tabela III

Proprietatea	ZrCl ₄	HfCl ₄
Temperatura de sublimare, °C la presiunea de 10 ⁵ N/m ²	331 ± 0,7	313,7 ± 0,5
Căldura de sublimare kJ/mol (la temperatura de sublimare)	99,3 ± 4,19	98,5 ± 4,19
<u>Punctul triplu :</u>		
- temperatura, °C	437,3 ± 0,5	432 ± 0,5
- presiunea N/m ²	22,8.10 ⁵ ± 0,5.10 ⁵	45,9.10 ⁵ ± 0,5.10 ⁵
- căldura de topire, KJ/mol.	58,7 ± 4,19	75,4 ± 3,4,19
- căldura de vaporizare, KJ/mol	43,6 ± 0,5.4,19	27,2 ± 0,6.4,19
- densitatea lichidului, Kg/m ³	1640	1820
- densitatea vaporilor, Kg/m ³	125	435
- Volum molar, lic. cm ³ /mol. .	149 ± 9	180 ± 6
- Volum molar, vapori cm ³ /mol	1830 ± 25	736 ± 25
<u>Punctul critic :</u>		
- temperatura, °C	505	449,2
- presiunea, N/m ²	58,8.10 ⁵	58,9.10 ⁵
- volum molar, cm ³ /mol	302,1	303,6

In condensatorul instalației de rectificare, temperatura minimă este determinată de temperatura de topire a substanței care distilă și trebuie să fie cu 2-3°C mai ridicată ca aceasta. Temperatura maximă din condensator trebuie să fie cu circa 10-12°C sub temperatura critică pentru a se asigura o viteză corespunzătoare de formare a fazei lichide, adică a refluxului în coloană⁸⁰.

In baza celor arătate rezultă că pentru ZrCl₄ diferența maximă de temperatură posibilă în condensator este de 50-53°C, iar pentru HfCl₄, 6-8°C.

Tabela IV

Proprietatea	ZrCl ₄		HfCl ₄	ZrCl ₄ + +30%HfCl ₄	CCl ₄
	28.10 ⁵ N/m ²	43,5.10 ⁵ N/m ²	43,5.10 ⁵ N/m ²	28.10 ⁵ N/m ²	10 ⁵ N/m ²
Temperatura lichidului °C	457	484	434	439	76,6
Densitatea lichidului, Kg/m ³	1510	1300	1390	1660	1490
Densitatea vaporilor, Kg/m ³	170	270	320	210	5,5
Viscozitatea lichidului, N.s/m ²	27.10 ⁻³	18.10 ⁻³	24.10 ⁻³	32.10 ⁻³	50.10 ⁻³
Viscozitatea vaporilor, N.s/m ²	5.10 ⁻³	6,5.10 ⁻³	5,4.10 ⁻³	4,6.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³
Tensiunea superficială, N/m	4,3.10 ⁻³	1,6.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³	5,1.10 ⁻³	19,5.10 ⁻³
Căldura de vaporizare, Kj/mol	40,1	28,8	23,4	38,0	30,5

Efectuarea rectificării în apropierea stării critice ridică e drept, probleme tehnice importante, dar în același timp introduce și unele avantaje incontestabile⁸¹.

Valorile apropiate ale temperaturilor critice și de topire determină valori mici pentru tensiunile superficiale și deci amestecurile respective se vor comporta ca și lichide care umedesc bine metalul sau sticla, ceea ce permite utilizarea pentru rectificare a unor coloane simple, cu umpluturi eficiente.

Tetraclorurile de zirconiu și hafniu au viscozități mici în stare lichidă, ceea ce, alături de tensiunea su-

perficială redusă, le face să fie foarte fluide. Fluiditatea amestecului determină capacități de producție ridicate pentru coloanele de separare, comparabile cu a celor pentru distilarea lichidelor organice obișnuite, la presiunea normală.

În sfârșit, efectuarea rectificării aproape de starea critică reduce considerabil consumul de căldură necesar (căldurile latente de vaporizare la punctul critic sînt nule) și simplifică problema condensării vaporilor la vârful coloanei.

Presiunile de vapori ale tetraclorurilor de zirconiu și hafniu au fost studiate de mai mulți cercetători⁸²⁻⁸⁶ și sînt prezentate sub formă relațiilor de tipul, $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Astfel, pentru temperaturi pînă la punctul triplu:

$$\lg p = 11,741 - \frac{5390}{T} \quad (604 - 710^\circ\text{K}) \quad (\text{ZrCl}_4) \quad (27)$$

$$\lg p = 11,740 - \frac{5200}{T} \quad (590 - 710^\circ\text{K}) \quad (\text{HfCl}_4) \quad (28)$$

La temperaturi mai mari respectiv pînă la temperatura critică se recomandă relațiile:

$$\lg p = 9,0899 - \frac{3466}{T} \quad (710,5 - 774^\circ\text{K}) \quad (\text{ZrCl}_4) \quad (27a)$$

$$\lg p = 9,1604 - \frac{3266}{T} \quad (705,2 - 670^\circ\text{K}) \quad (\text{HfCl}_4) \quad (28a)$$

Un parametru deosebit de important și care arată tocmai posibilitatea utilizării procesului de rectificare în scopul purificării unor substanțe este volatilitatea relativă (α). În cazul tetraclorurilor de zirconiu și hafniu ea are o valoare ridicată comparativ cu alte combinații volatile ale acestor elemente. Valoarea lui α a fost calculată din pra-

siunile vaporilor saturanți, în ipoteza că amestecul de tetracloruri de zirconiu și hafniu se comportă ideal (ascultă de legea lui Raoult), confirmată de aluzia diagramelor de topire⁷⁶, caracteristice pentru sisteme cu solubilitate reciprocă nelimitată.

Volatilitatea relativă α a fost determinată și experimental prin metoda distilării în echilibru⁸⁷ la temperaturi între 450°-480°C deci aproximativ cu 15-25°C deasupra temperaturii de topire. Rezultatele experimentale indică valori medii,

$$\alpha_{\text{exp}} = \frac{P_{\text{HfCl}_4}}{P_{\text{ZrCl}_4}} \approx 1,9 + 2,3 \quad (29)$$

apropiate de cele calculate în ipoteza aplicării logii lui Raoult și anume, $\alpha_{\text{calculat}} = 2,2$ la temperatura de 440°C.

În fig. 11 se prezintă curba de echilibru, $p = f(x,y)$ (presiunea parțială a vaporilor saturanți în funcție de concentrația lichidului și a vaporilor) la diferite temperaturi, pînă la temperatura critică⁸⁸.

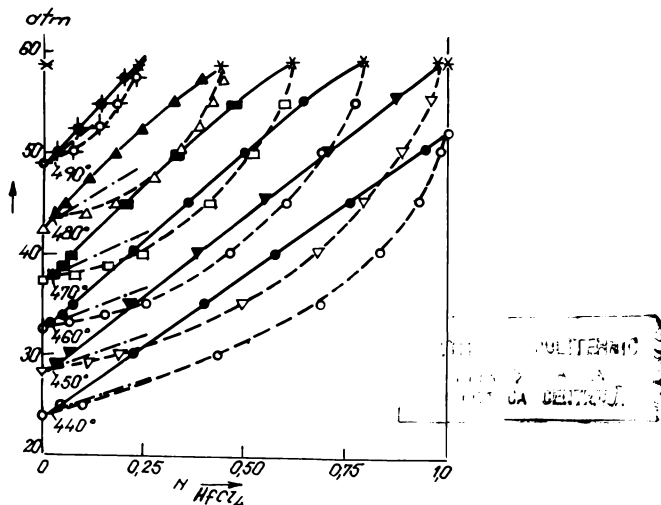


Fig. 11. Diagrama de echilibru pentru sistemul $\text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$; x - punctele critice.

In fig. 12 se prezintă ansamblul curbelor de echilibru în intervalul cuprins între temperatura de topire și cea critică⁸⁰. Rezultatele au fost obținute experimental și verificate pe baza considerațiilor termodinamice.

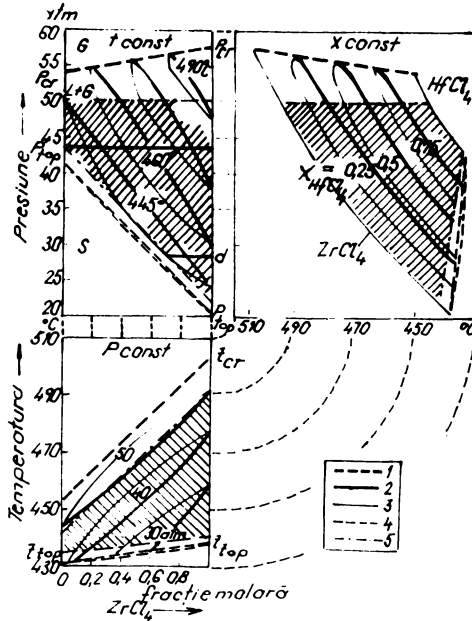


Fig. 12. Diagrama presiune-temperatură-compoziție pentru sistemul $ZrCl_4-HfCl_4$
 1 - linia parametrilor critici
 2 - linia lichidului
 3 - linia vaporilor
 4 - linia de topire
 5 - domeniul în care e posibilă rectificarea.

Din examinarea curbelor de echilibru rezultă că, deși separarea amestecului de tetracloruri de zirconiu și hafniu într-o coloană de rectificare este principal posibilă

(linia a-b, fig.12), procesul trebuie să se realizeze la presiuni ridicate (aproximativ 44 atm) cu păstrarea strictă a intervalului de presiune și temperatură. Mult mai rațional și economic se poate realiza procesul dacă, pornind de la o tetraclorură de zirconiu cu 1-2 % moli tetraclorură de hafniu se urmărește obținerea unui concentrat, produs de vîrf, cu aproximativ 25-30 % moli HfCl_4 (linia c-d, fig.10) la presiuni de 26-28 atm și cădere de temperatură în condensator în jur de $30^\circ - 40^\circ\text{C}$.

Unele date privitoare la experimentarea procesului de rectificare a tetraclorurilor de hafniu și zirconiu, sub aspectul parametrilor practici de lucru, ca și datele care se referă la aspectele constructive, ale utilajului precum și la performanțele realizate sînt prezentate parțial în lucrările citate^{73,81,86,89-92}.

În concluzie, pe baza celor arătate se pot face următoarele precizări în legătură cu rectificarea directă, sub presiune, a tetraclorurilor de zirconiu și hafniu :

1. Procesul de rectificare se poate realiza numai în condițiile unei presiuni excedentare, ceea ce apropie foarte mult condițiile de lucru de starea critică, implicînd și avantaje, dar și complicații experimentale reale. În plus din punct de vedere al transferului de masă se apreciază o înrăutățire a acestui proces prin micșorarea coeficienților de difuziune în apropierea stării critice, ceea ce reprezintă o sursă importantă de dificultăți în separarea tetraclorurilor de zirconiu și hafniu prin rectificare directă.

2. Conducerea practică a procesului de rectificare impune un control riguros al intervalului de temperaturi

în care se petrece procesul. Temperatura la vârful coloanei în timpul distilării trebuie să se mențină între 435-440°C iar în blază cu 25-35°C mai ridicată, cu o creștere posibilă la sfîrșitul rectificării pînă la maximum 490-512°C. În zona de rectificare a coloanei temperatura este de 445-450°C.

3. Experiențele efectuate în coloane metalice cu umpluturi atestă o eficacitate bună a procesului de separare; la rectificarea unui emstec cu un conținut de 1,5 - 2,5 % Hf s-a obținut mai mult de 50 % $ZrCl_4$ (din cantitatea aflată în încărcătura inițială), în care, conținutul de hafniu nu depășește 0,05 %.

4. Nu este posibil să se obțină concomitent $ZrCl_4$ și $HfCl_4$ în stare pură, deoarece s-ar cere coloane de rectificare cu un număr mare de trepte teoretice și în același timp un raport mare de reflux ceea ce este greu de realizat într-un proces concret de rectificare. În majoritatea cazurilor coloanele utilizate au prezentat o eficacitate corespunzătoare la maximum 8 - 10 trepte teoretice, la umpluturi avînd înălțimea echivalentă talerului teoretic (I.E.T.T.) între 30-50 mm. În toate cazurile eficacitatea este mai mică decît cea determinată pentru amestecul etalon $C_6H_6-CCl_4$.

5. Conținutul maxim de $HfCl_4$ în fracțiunea de vîrf nu poate depăși 20-25 % ceea ce este condiționat de faptul că la concentrații mai mari de $HfCl_4$, se poate produce o dereglare a procesului de rectificare datorită scăderii simțitoare a diferenței între densitatea fazei lichide și de vapori, putîndu-se atinge chiar domeniul critic, (temperatura critică a tetraclorurii de hafniu este cu 56°C mai redusă ca a tetraclorurii de zirconiu).

Superioritatea procesului de rectificare sub presiune constă în productivitatea lui relativ ridicată, în posibilitatea ce o oferă de a se atinge o puritate înaintată a produşilor şi de a se realiza în procese continue. În acelaş timp însă trebuie rezolvate o serie de probleme dificile, legate mai ales de alegerea materialelor de construcţie care să reziste în mediu puternic agresiv, la temperaturi şi presiuni ridicate. În ansamblu procesul necesită o aparatură complicată din punct de vedere constructiv.

III.1.3. Rectificarea extractivă a tetraclorurii de zirconiu şi hafniu cu săruri topite.

Deoarece tetraclorurile de zirconiu şi hafniu nu pot fi topite la presiunea obişnuită s-au făcut încercări pentru separarea lor prin distilare extractivă, utilizând în acest scop un solvent în care tetraclorurile să se dizolve bine şi selectiv. Procesul de rectificare se realizează în coloane cu umpluturi, iar ca solvent se utilizează topituri de cloruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, clorură de zinc, de bismut, de staniu etc, precum şi amestecuri ale lor⁹³⁻⁹⁹.

Vaporii se concentrează în hafniu către vârful coloanei, iar în topitura din blază se concentrează zirconiul. Temperatura de regim este de 350-500°C la partea inferioară a coloanei şi 330-350°C la partea superioară în cazul utilizării ca solvent a topiturilor de clorură de sodiu sau clorură de potasiu; corespunzător, 470°C şi respectiv 450°C în cazul utilizării clorurii stanoase.

Intre insuficiențele semnalate de majoritatea cercetătorilor se remarcă faptul că topiturile au o fluiditate redusă, ceea ce dezavantajează procesul hidrodinamic în coloană⁹⁹. De asemenea, la unele sisteme se constată o scădere a volatilității relative a tetraclorurilor de zirconiu și hafniu, ceea ce determină un consum mare de solvent pe unitatea de masă de tetracloruri de separat și deci complicarea instalației, cu aparatură anexă necesară pentru vehicularea acestor solvenți-topituri.

Procesul prezintă însă avantajul de a se lucra la presiune atmosferică și într-o aparatură confecționată din oțel obșnuit. Procesele preconizate nu au primit pînă în prezent o extindere la scară industrială, din cauza eficacității reduse a procesului de separare.

III.2. Separarea zirconului de hafniu prin reducere selectivă cu metale a tetraclorurilor lor.

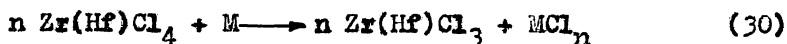
Halogenurile superioare ale zirconului formează combinații complexe mai stabile, se reduc și se oxidează mai ușor ca cele corespunzătoare hafniului.

Pe baza acestei constatări generale s-au încercat procese de separare a zirconului de hafniu prin oxidare sau reducere selectivă urmărindu-se a se mări diferența lor de proprietăți, prin trecerea unuia din componenții de separat într-o formă în care să aibe o volatilitate diferită de a celorlalți componenți^{11,16}.

Au fost efectuate studii și calcule cinetice și termodinamice asupra variației entalpiei libere, stabilindu-se

posibilitatea de realizare a proceselor de acest fel și condițiile optime de lucru⁷³.

De exemplu reducerea selectivă a tetraclorurii de zirconiu (și hafniu) la cloruri inferioare se face cu ajutorul unor metale, cu precădere Zr și Al, conform reacției 100-106.



M = reducător (metal), n = valența lui.

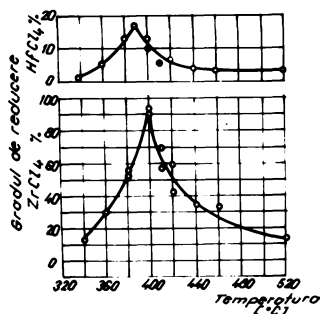


Fig. 13. Dependentă procentului de reducere a tetraclorurilor de zirconiu și hafniu, de temperatura de reducere.

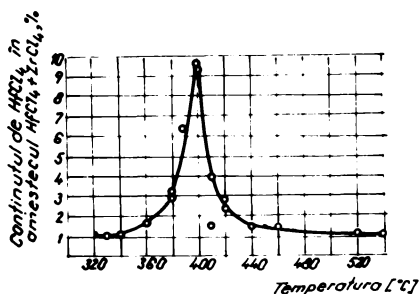


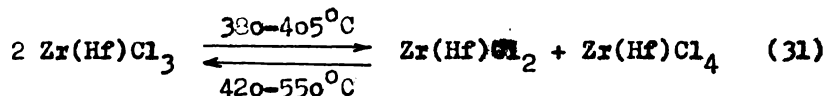
Fig. 14. Procentul de HfCl₄ în amestecul de tetracloruri nereduse în funcție de temperatura de reacție.

Din graficul din fig. 13 se observă că există o diferență substanțială în ce privește reducerea tetraclorurii de zirconiu și hafniu : în timp ce pentru ZrCl₄ maximul ei se observă la 400°C și atinge aproape 92 %, pentru HfCl₄ maximul este la 390°C și abia atinge 17 %. Rezultă că,

deoarece hafniul este mai puțin apt de a da combinații de valență inferioară, el se concentrează în tetraclorura de zirconiu (și hafniu) încă neredusă și împreună cu aceasta se scoate din proces prin distilare simplă; triclorurile formate nevolatile nu vor distila.

În fig. 14 se prezintă variația conținutului de HfCl_4 în amestecul de tetracloruri nereduse (scoase din proces prin distilare simplă), în funcție de temperatura reacției de reducere⁷³.

Pe de altă parte, tot din fig. 13 se desprinde că peste temperatura de 400°C pentru ZrCl_4 respectiv 390°C pentru HfCl_4 , procentul de trihalogenură nu mai crește, din cauză că i se suprapune reacția de disproporționare,

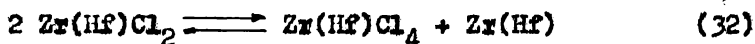


Faptul că această temperatură este mai ridicată în cazul ZrCl_3 denotă stabilitatea mai mare a acestei combinații față de a HfCl_3 . În timp ce în cazul ZrCl_4 la 400°C efectul de disproporționare nici nu se observă, la HfCl_4 , la aceeași temperatură efectul de disproporționare este vizibil prin panta sensibil descrescătoare a curbei. Reacția începe chiar în timpul procesului de reducere, deci tetraclorurile nereduse și care se elimină prin distilare sînt mai concentrate în hafniu pe de o parte, din cauză că HfCl_4 se reduce mai puțin decît ZrCl_4 iar pe de altă parte din cauză că HfCl_3 se disproporționează mai repede ca ZrCl_3 .

La terminarea procesului de disproporționare a ZrCl_3 (după 3 ore la 550°C) din triclorură se distilă cam 60%

ZrCl₄ cu un conținut de circa 0,18 % Hf, de la conținutul inițial de 1 % al amestecului.

Prin încălzire în continuare diclorurile disproporționează,



dar această reacție atinge echilibrul la 80 % (după 15 ore la 650°C) ea nu este practic totală ca disproporționarea în cazul tricolorurii, astfel să se obțină numai 20 % ZrCl₄ cu un conținut de aproximativ 0,029 % Hf. Deci se obține în urma reacțiilor arătate, 60 % ZrCl₄ la disproporționarea totală a tricolorurii și 20 % ZrCl₄ la disproporționarea în proporție de 80 % a diclorurii. Deci din cantitatea totală de tetraclorură din amestecul inițial 80 % se regăsește cu un conținut substanțial redus de Hf. Restul de 20 % față de cantitatea de ZrCl₄ din amestecul inițial rămâne sub forma neredusă și deci se elimină prin distilare, precum și ca diclorură nedisproporționată.

În felul acesta se poate obține o tetraclorură de zirconiu cu un conținut redus de Hf care poate fi utilizată direct la obținerea Zr metalic de înaltă puritate. Totodată se obține și un concentrat de hafniu.

Utilizând ca reducător praful de aluminiu, reacțiile se petrec la temperaturi mai puțin ridicate iar în aceleași condiții de lucru ca cele de mai sus, și care se referă la reducerea cu Zr metalic, conținutul minim de Hf în Zr(Hf)Cl₄ este mai mic, în schimb randamentul procesului este mult inferior.

III. 3. Cristalizarea fracționată.

Intre procedeele cele mai vechi în ordine cronologică, experimentate în vederea separării zirconului de hafniu, un loc însemnat îl ocupă metoda cristalizării fracționate. Procesul nu s-a extins însă la scară industriă, din cauza indicilor mici de separare, a dimensiunilor mari a aparaturii determinată de cantitățile mari de soluții cu care se lucrează precum și din cauza duratei mari de lucru determinată de discontinuitatea procesului.^{73,106.}

Cristalizarea fracționată se bazează pe micile diferențe existente între solubilitățile unor combinații de zirconiu și respectiv hafniu : oxichloruri sau oxibromuri, citrați, acetilacetați, exalați, sulfati sau fluoruri duble de amoniu și potasiu (sărurile corespunzătoare de sodiu nu pot fi utilizate deoarece, fiind instabile, se descompun la cristalizarea din soluții apoase)^{12,16.}

Dintre sărurile stabile, cea mai mare diferență de solubilitate (între sărurile de zirconiu și hafniu) s-a observat la hexafluorurile de potasiu și amoniu de tipul $\text{Me}_2\text{Zr}(\text{HF})\text{F}_6$. În plus, sărurile de zirconiu prezintă o importantă variație a solubilității cu temperatura¹⁶, (tabela V).

Tabela V

Temperatura °C	Solubilitatea gr/l		Temperatura °C	Solubilitatea gr/l	
	K_2ZrF_6	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$		K_2ZrF_6	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$
20	19,8	273	60	96	565
40	-	353	80	-	722
50	-	400	100	305	-

Florura dublă de potasiu și hafniu (K_2HfF_6) este de două ori mai solubilă decât sarea corespunzătoare de zirconiu, (K_2ZrF_6).

În practică, fluorozirconatul tehnic, obținut din zircon și fluorosilicat de potasiu, se aduce în soluție la cald ($80-90^{\circ}C$) și prin aceasta se separă de impurități. Din soluție, prin răcire cristalizează sarea de zirconiu, iar cea de hafniu se concentrează în soluții. Un număr relativ mare de recristalizări succesive (12-18) conduc la o sare de zirconiu cu mai puțin de 0,05 % Hf. Recirculând soluțiile după ale recristalizărilor, procesul de separare a Zr de Hf, poate atinge un randament de 80 %.

Fluorozirconatul de potasiu purificat de hafniu se dizolvă în apă și se precipită hidroxidul de zirconiu cu o soluție de amoniac în exces. Hidroxidul de zirconiu se trece în ZrO_2 prin calcinare la circa $900^{\circ}C$. Soluțiile reziduale, după mai multe cicluri se scot din circuit și se prelucurează în vederea obținerii unui concentrat de hafniu.

Rezultă că este posibilă obținerea unei purități înalte a sărurilor de zirconiu, ceea ce face ca metoda să fie indicată în special la prelucrarea concentratelor în vederea obținerii zirconului de puritate "pentru reactori", cu toate dezavantajele rezultate din discontinuitatea procesului.

La utilizarea sărurilor de amoniu diferența de solubilitate între sărurile de zirconiu și hafniu este mai mică, în schimb solubilitatea sărurilor de amoniu este mai mare ca a celor de potasiu (tab.V). În acest proces există însă posibilitatea ca pe lângă zirconații de coordinație 6 să apară și cei de coordinație superioară de ex. heptafluoruri,

la care diferența de solubilitate Zr-Hf este mică, astfel că randamentul procesului de separare se reduce considerabil. Pentru a se evita această posibilitate se adaugă în soluții HF, spre a se asigura menținerea acidității la un pH = 1- 2.

Date cu privire la aspectele teoretice legate de solubilitatea sistemelor prezentate și a chimismului reacțiilor din soluțiile apoase ale Zr și Hf, precum și date cu privire la realizarea practică și performanțele acestui proces sînt prezentate în lucrările¹⁰⁶⁻¹¹².

III. 4. Extracția cu solvenți.

Extracția lichid-lichid se bazează pe solubilitatea diferită a componentilor unui sistem, față de unul sau mai mulți dizolvanți, exprimată prin coeficientul de repartiție :

$$k_A = \frac{y_A}{x_A} \quad (33)$$

k_A - coeficient de repartiție

y_A - concentrația componentului A în extract

x_A - concentrația componentului A în rafinat.

În chimia anorganică, extracția se utilizează pe scară largă, pentru separarea unor metale cu proprietăți asemănătoare (Zr-Hf, Nb-Ta, Cr-V, Ni-Co etc) și pentru obținerea lor cu un înalt grad de puritate.

Procesul are loc de obicei din soluții apoase, în care metalele se găsesc sub formă de săruri, utilizînd ca solvenți, lichide organice. În decursul extracției, apar combinații complexe, care determină creșteri sau scăderi ale coeficienților de repartiție, după cum asocierea moleculelor cu

formarea complexului are loc în faza organică sau în faza apoasă. Complecșii formați au solubilități diferite în apă și în solvenți polari (eteri, alcooli) sau nepolari (CCl_4 , C_6H_6 , CHCl_3 , etc.).

Aciditatea soluțiilor de extracție este determinată asupra extracției prin influența pe care o are asupra procesului de complexare și asupra valorii coeficienților de repartiție^{73, 115}.

La separarea Zr și Hf sînt bine conturate două direcții de bază ale procesului de extracție:

- extracția tiocianatilor de Zr și Hf din medii sulfurice sau clorhidrice, cu diferiți solvenți organici și,
- extracția din soluții azotice cu tributil fosfat^{11,12,104}.

La extracția rodanurilor complexe, cercetările au fost dirijate în sensul precizării compoziției combinațiilor complexe formate, a stabilirii valorii coeficienților de repartiție precum și a mecanismului procesului, la utilizarea de diferiți solvenți și a unor adaosuri ca $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4SCN , HCl , HF , BClO_4 etc.¹¹³⁻¹¹⁵

Rodanurile de Zr și Hf formează în soluții clorhidrice combinații complexe cu metilizobutilcetona ($\text{CH}_3\text{-CO-C}_4\text{H}_9$), iar stabilitatea mai ridicată a combinațiilor cu Hf determină trecerea preferențială a acestuia în faza organică (extract), cu concentrarea Zr în faza apoasă (rafinat).

S-au făcut încercări de extracție cu $\text{CH}_3\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ din soluții sulfurice cu coeficienți de repartiție determinați experimental, mai mari decît în cazul soluțiilor clorhidrice. Procedul însă nu s-a dezvoltat, pe de o parte din cauza instabilității soluțiilor sulfurice la concentrații

mai mari de zirconiu, pe de altă parte din considerente practice, extracția din soluții clorhidrice putându-se efectua pornind de la tetraclorură, care se obține în general, la prelucrarea unor concentrate zirconifere¹¹⁶⁻¹¹⁹ nemaifiind necesară o prelucrare suplimentară pentru a obține alte săruri.

Sînt semnalate și lucrări cu privire la utilizarea ca solvenți și a altor cetone, ciclohexanona $(CH_2)_5CO$, acetofenona $C_6H_5 - CO - CH_3$, etc. obținându-se coeficienți de repartiție foarte ridicați (în jur de 250)¹²⁰⁻¹²¹.

Inercările de extracție a rodanurilor de Zr și Hf efectuate din medii clorhidrice sau sulfurice cu eter dietilic, cu concentrarea Hf în faza organică, au fost limitate de volatilitatea ridicată a solventului, inflamabilitate etc., precum și de volumul mare al aparaturii, cerut de solubilitatea ridicată a eterului în apă¹⁰⁴.

În aceiași idee însă, au fost propuși ca agenți de extracție unii eteri ai acidului fosforic, de exemplu, eterul diizoamilic al acidului metilfosforic $(i-C_5H_{11}O)_2POCH_3$, soluție de 10 % în benzen sau în alți solvenți inerti, introduși pentru micșorarea vîscozității și pentru diferențiere în ce privește densitatea, față de faza apoasă. În soluții sulfurice acesta formează cu rodanurile de Zr și Hf, combinații complexe de tipul $[M(OH)_3 (SCN)_2 \cdot 2(i-C_5H_{11}O)_2POCH_3]$ sau $[M(OH)_2 (SCH)_2 \cdot 2(i-C_5H_{11}O)_2POCH_3 \cdot HSCN]$, cu trecerea preferențială a Hf în faza organică^{73, 122-124}. Din soluții sulfurice și în absența ionului tiocianic, extracția Zr practic nu se face, dar extracția Hf se face cu un coeficient de repartiție redus, ceea ce nu este rentabil.

Studiindu-se influența concentrației inițiale a Zr (cu aprox. 1 % Hf) s-a constatat o scădere a coeficienților

de repartiție cu creșterea concentrației inițiale, tinzând spre o valoare constantă la o concentrație relativ ridicată a Zr (20-40)gr/l) (fig. 15), ceea ce este încă avantajos din punct de vedere practic, deoarece micșorează volumul instalației de extracție, cu atât mai mult cu cât gradul de separare a Zr și Hf rămâne practic constant în același interval de concentrații, în jurul valorii 19 :

Zr gr/l	9,8	14,6	19,6	28,9	39,2
K separare . . .	19,5	18,6	22,0	20,0	16,9

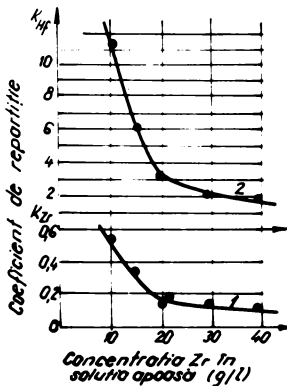


Fig.15. Dependenta coeficienților de repartiție ai Zr și Hf de concentrația Zr în soluția apoasă
1-Zr ; 2-Hf.

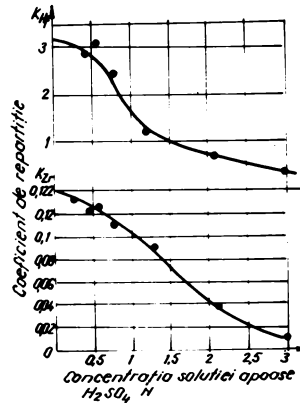


Fig.16. Dependenta coeficienților de repartiție ai Zr și Hf de aciditatea soluției apoase.

Referitor la influența acidității se remarcă o scădere a coeficienților de repartiție cu creșterea concentrației de H₂SO₄ (fig. 16), și totodată și o scădere a gradului de separare a Zr și Hf (fig. 17), datorită formării unor combinații complexe anionice cu H₂SO₄ care nu se pot

extrage.

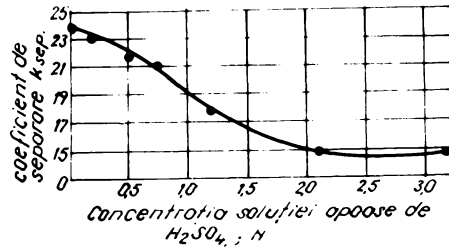


Fig. 17. Dependenta gradului de separare a Zr și Hf de aciditatea soluției apoase.

În schimb, adaosul de tiocianat prin formarea cu ioniul SCN^- a unor combinații complexe extractibile, favorizează extragerea atât a Hf cât și a Zr, dar, deoarece complexul cu Zr este mai puțin stabil, gradul de separare al celor două elemente crește. De asemenea crește și coeficientul de repartiție, cu mult mai mare pentru Hf comparativ cu Zr (tabela VI)⁷³.

Tabela VI

Adaosul de NH_4CNS la 1 l soluție, gr	K_{Hf}	K_{Zr}	$K_{separare}$
0	1,86	0,11	16,7
500	7,48	0,271	27,6
1000	16,30	0,324	50,0

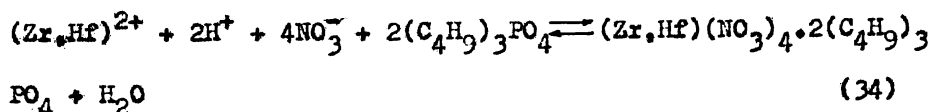
S-au făcut încercări de extracție cu $(i-C_5H_{11}O)_2POCH_3$ din soluții de HNO_3 sau din soluții cu amestec de HCl și HNO_3 . Rezultatele au rămas însă la faza încercărilor de

laborator, din cauza acțiunii extrem de corozive a soluțiilor asupra aparaturii utilizate precum și din cauza unor dificultăți tehnologice rezultând din folosirea unor cantități mari de acizi care se regenerează greu¹²⁵.

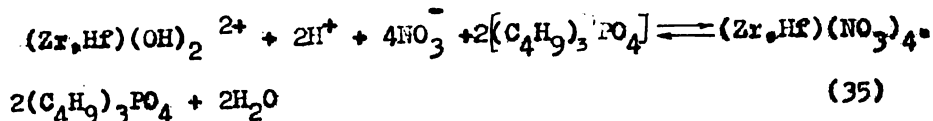
În medii sulfurice, Hf poate fi extras din soluții de rodanuri de Hf și Zr, utilizând ca agent de extracție tributilfosfatul, $[(C_4H_9)_3PO_4]$ ¹²⁶⁻¹³². S-a stabilit că în condiții de aciditate moderată Zr și Hf se pot extrage sub formă de complecși cu tiocianati și două molecule de solvent $[M(OH)_2(CNS)_2 \cdot 2(C_4H_9)_3PO_4]$. S-a studiat influența adaosului de solvent inert, CCl_4 și $C_nH_{2n+1}OH$ (în vederea micșorării viscozității soluției) constatându-se că extracția este mai bună pentru Hf decât pentru Zr și crește cu creșterea numărului de atomi de C din molecula alcoolului și cu concentrația acestuia. Efectele sînt atribuite modificării activității și constantei dielectrice. S-au determinat constantele de repartiție și s-a stabilit influența favorabilă asupra extracției a unui amestec de acizi $(HCl+Hf+H_2SO_4)$ ^{133,134}.

Au fost experimentate și procedee de extracție a rodanurilor complexe de Zr și Hf utilizînd ca agent de extracție tetrahidrofuranolul^{123,135}.

În cazul în care mediul care se extrage este o soluție azotică, separarea Zr de Hf se poate face cu o soluție de tributilfosfat $[(C_4H_9)_3PO_4]$ cu formarea unor combinații complexe și trecerea zirconului în faza organică. Mecanismul probabil al reacției poate fi redat de ecuația¹³⁶⁻¹³⁹,



sau luind in considerare hidratarea in faza apoasă,

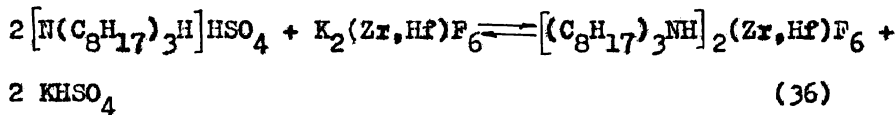


Deoarece densitatea tributilfosfatului este foarte apropiată de a soluției extrase ($d^{25^\circ} = 0,973$) ceea ce îngreunează circulația normală a curenților și separarea fazelor, agentul de extracție se diluează cu solvenți inerti de densitate mai mică, în proporție de 40-50 %, (xilen, fracțiunile petroliere etc.)¹⁴⁰. De asemenea s-a apreciat influența favorabilă a concentrației inițiale ridicate a zirconului din soluția azotică, asupra coeficienților de repartiție precum și a amestecului de acizi ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ sau HClO_4) asupra gradului de separare^{131, 141-143}. Din faza organică, zirconul se extrage cu apă cu recuperarea solventului, iar din soluția apoasă obținută se precipită hidroxidul de zirconiu care se calcinează la ZrO_2 . După acest procedeu Zr se separă de Hf la un conținut $< 0,006$ % Hf.

În alte lucrări sînt prezentate date privind realizarea practică a unor instalații continue de extracție pe coloane în contracurent din soluții azotice cu tributilfosfat 144-152.

Alături de aceste procedee de bază (din soluții de rodanură și din soluții azotice cu tributilfosfat), trioctilamina $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ în soluții cu xilen sau diferiți solvenți clorurați (CCl_4 , CHCl_3 , etc) este semnalată în literatură ca mediu favorabil extracției Zr din soluții sulfurice sau clorhidrice, stabilindu-se coeficientul de repartiție (valoare medie: $K_{\text{Zr}} = 50$) într-un interval larg de aciditate și con-

concentrație a solventului. Mecanismul probabil al procesului de extracție din soluții sulfurice ale fluorozirconaților (hafniatilor) de potasiu se poate reda prin ecuația¹⁵³⁻¹⁵⁹,



β -dicetonele, $\text{R-COCH}_2\text{-CO-CF}_3$, în special tenoil-trifloracetona și trifloracetilacetona formează cu sărurile de Zr și Hf complecși interni (chelați). Diferența între coeficienții de repartiție ai complecșilor cu Zr și Hf au dat posibilitatea utilizării lor la extracția selectivă și deci la separarea acestor metale¹⁶⁰⁻¹⁶⁷.

Există de asemenea preocupări în sensul utilizării unor eteri acizi ai acidului fosforic (eteri ai acizilor dihexil, diheptil, dioctil, difenil-fosforic) ca agenți de extracție din soluții sulfurice cu coeficienți medii de repartiție mai mari de 20, și alți solvenți^{63, 168-170}.

Un număr mare de lucrări sînt semnalate în literatură, cuprinzînd preocupări în domeniul separării Zr și Hf în scopuri analitice, utilizîndu-se o gamă variată de solvenți, cu diferite adaosuri și în diferite condiții de lucru^{8,9,171-179}.

III.5. Observații privind perspectivele tehnologice ale procedeelor de separare prezentate.

Analizînd diversele posibilități de separare a zirconului și Hf, rezultă că problema suscită încă deosebit interes, fapt ce a determinat dezvoltarea unor direcții foarte variate de investigare teoretică și experimentală,

concretizată în multe procedee, dintre care unele nu s-au putut dezvolta pînă la procese tehnologice aplicabile în instalații industriale. Se poate face însă o evaluare comparativă a diferitelor metode preconizate, sub aspect economic, vizînd productivitatea specifică și volumul utilajelor de bază, accesibilitatea materiilor prime sau a reactanților utilizați, precum și sub aspect tehnologic, privind în speță simplitatea tehnologiei adoptate, continuitatea și deci posibilitatea de automatizare a instalațiilor, ca și indicii de calitate, respectiv gradul de separare a Zr și Hf. De asemenea este deosebit de importantă din punct de vedere practic, înscrierea procesului de separare în schema tehnologică generală de obținere a Zr din resursele naturale existente.

Procedee ca, declorurarea selectivă, precipitarea fracționată sau electroliza topiturilor au rămas la faza unor metode de laborator, din cauza eficacității reduse a separării, a volumului mare a aparaturii și a duratei extinse a procesului^{12,104-106}.

A fost experimentată adsorbția în coloane cu silicagel, care reține preferențial Hf dintr-o soluție metanolică de $Zr(Hf)Cl_4$ ¹⁸⁰⁻¹⁸³ sau cromatografia de distribuție, pe mază celulozică, kieselgur sau politetrafluoretilenă (teflon-6), utilizînd ca eluenți solvenți organici (etanol, tributilfosfat, metilizobutilcetonă, etc.) în prezență de acid azotic^{12,104,184-186}.

De asemenea s-au încercat metode de separare utilizînd rășini schimbătoare de ioni. În acest proces, Zr și Hf se separă fie sub formă de cationi complecși pe rășini de tipul Dowex 50, KY-2, Vionit AT1, prin eluție în mediu

clorhidric, sulfuric sau citric, fie sub formă de anioni complecși pe rășini Dowex 1, Dover 2, Amberlite IRA-400, prin eluție cu o soluție de acid clorhidric sau în amestec cu acid fluorhidric^{5,16,73,104,187-193}. Adsorbția și schimbul ionic prezintă deocamdată interes tehnologic-industrial redus, atât din cauză că se cer cantități mari de metanol cât și din cauza productivității reduse a aparaturii cu toate că în ambele cazuri masa imobilă (silicagel, rășini etc) este accesibilă, existând și posibilitatea de realizare a unor procese continue pe coloane funcționând în contracurent. În aceste procedee se prelucreează volume mari de soluții, ceea ce limitează simțitor valoarea lor practică. Ele pot fi de perspectivă dacă ar prelucra concentrate cu conținut ridicat de Hf, rezultate în alte procese de separare, precum și la rafinarea unor combinații de Hf sau Zr.

Cristalizarea fracționată a hexafluorozirconaților (hafnizaților) de potasiu cu toate că implică o tehnologie simplă, ce poate fi asociată direct cu prelucrarea unor concentrate zirconifere, nu a fost extinsă la instalații industriale din cauza discontinuității și a datoratei mari a procesului tehnologic, ceea ce determină o productivitate specifică redusă a aparatelor. Totuși, variantele moderne ale acestui procedeu^{111,112} se prezintă ca metode utilizate avantajos, în special pentru obținerea Zr ultrapur necesar tehnicii nucleare, deci cu un conținut de Hf << 0,01 %.

Metoda reducerii selective ridică pentru moment dificultăți în ceea ce privește concordanța dintre viteza procesului de reducere și caracterul static al reactorului și care determină aglomerări de pulbere de $ZrCl_2$ și Zr

ner reacționat, fapt ce frânează reacția de reducere. Puri-
tea produsului (conținut < 0,03 % Hf) și faptul că se lu-
crează cu tetracloruri dispensează practic de procesele in-
termediare de obținere a Zr și Hf, tetraclorura obținută
putând fi utilizată direct la obținerea Zr metalic prin re-
ducere, după procedeul Kroll. De asemenea trebuie conside-
rat ca un avantaj însemnat, faptul că se obține un concen-
trat cu conținut ridicat de Hf care se poate prelucra în ve-
derea obținerii acestui metal.

Extracția lichid-lichid, utilizând o gamă foarte
variată de solvenți este de mai mult timp în atenția cercetă-
torilor atât ca proces industrial (extracția cu Metil-
izobutilcetonă și Tributilfosfat), cât și ca metode analiti-
ce. Extinderea extracției la scară industrială a fost deter-
minată în primul rând de posibilitatea realizării unor pro-
cese continue, în coloane funcționând în contracurent, pre-
cum și de gradul mare de separare, de productivitate speci-
fică ridicată a aparaturii precum și de faptul că în unele
cazuri ea se pretează și pentru prelucrarea concentratelor
de Hf rezultate în alte procedee. În schimb extracția se în-
scrie mai dificil în procesul tehnologic de obținere a Zr,
atât din punct de vedere al materiilor prime utilizate (di-
ferite combinații de Zr obținute de cele mai multe ori din
tetraclorură, în procese auxiliare), cât și din punct de ve-
dere al produsului finit (ZrO_2), care trebuie transformat
în tetraclorură. De asemenea un dezavantaj esențial îl cons-
tituie și faptul că reclamă pentru extracție în general
solvenți scumpi, a căror obținere în stare pură necesită
tehnologii speciale.

Performanțele realizate în procesul de distilare a compuşilor de reacție a $Zr(Hf)Cl_4$ cu $POCl_3$, atât în ce privește productivitatea cât și puritatea produsului, îl situează ca procedeu industrial cu o cucerire rezervă, din cauză că se complică cu tehnologii suplimentare necesare eliminării fosforului care impurifică întotdeauna prodagii rezultați în acest proces.

Rectificarea directă a $Zr(Hf)Cl_4$ rămâne fără îndoială una din metodele cele mai de perspectivă, în primul rând prin faptul că se poate înscrie perfect între tehnologii continue de obținere a Zr, pornind de la concentrate zirconifere, în absența unor procese sau reacții suplimentare, fără soluții apoase și fără prelucrări ulterioare. De asemenea prin natura sa, procesul de rectificare are o productivitate ridicată iar puritatea produselor este bună. În plus oferă posibilitatea utilizării unui singur aparat și de construcție principial simplă (coloane cu umpluturi care includ blaza și condensatorul).

Metoda însă implică dificultăți esențiale în ce privește adoptarea unor materiale de construcție stabile în mediu agresiv la temperaturi și presiuni ridicate, precum și realizarea și menținerea simultană a unor limite severe de temperatură și presiune în apropierea stării critice, ceea ce ridică probleme însemnate într-un proces de exploatare curentă.

Ca și la alte metode, se obține un concentrat de vîrf îmbogățit în Hf, care se poate prelucra în vederea obținerii acestui metal, în special prin metode de schimb ionic.

P A R T E A II-a.
CERCETARI EXPERIMENTALE.

C A P I T O L U L IV.

CERCETARI EXPERIMENTALE ASUPRA OBTINERII $ZrCl_4$.

Informațiile existente în literatură referitor la clorurarea bioxidului de zirconiu sînt în general mai sumare, datorită faptului că baddeleyta (ZrO_2 natural 90-93 %) este mai puțin răspîdită comparativ cu zirconul (61-67 % ZrO_2) acesta fiind în prezent principala sursă utilizată în scopul obținerii unor concentrate zirconifere ce se pot valorifica și prin clorurare, cu obținerea tetraclorurii de zirconiu.

Sînt semnalate de asemenea, rezultate și concluzii privind aspectele termodinamice ale reacției de clorurare a ZrO_2 , date importante pentru stabilirea condițiilor de lucru în limitele impuse de legile termodinamicii, cu privire la posibilitatea de realizare a unei reacții chimice și a sensului ei, cu privire la starea de echilibru și compoziția fazelor la echilibru, precum și unele date cinetice vizînd viteza de reacție și rolul carbonului în procesul de clorurare^{3,4,11,12,16-46}.

Sub aspect tehnologic însă, evaluarea cantitativă a unui proces se face prin intermediul randamentului și deci este necesar să se cunoască și influența unor factori macrocinetici ca viteza de trecere a fazei gazoase (clorul și produșii de reacție), compoziția materialului clorurat și

dimensiunea particulelor, temperatura de regim, etc. și care se pot cunoaște numai prin încercări experimentale. Corelarea acestora cu concluziile rezultate din studiile termodinamice și cinetice permite precizarea condițiilor reale, optime.

În acest sens în special, datele existente în literatură (în majoritate brevete) sînt generale și incomplete și deci nu oferă o viziune clară asupra condițiilor practice impuse unei instalații tehnologice. De asemenea, în majoritate aceste date se referă la clorurarea unor concentrate zirconifere sau a zirconului. Este evident că legitățile de bază sînt aceleași, dar specificitatea condițiilor de lucru nu este stabilită pentru clorurarea ZrO_2 pur. Procesul clorurării bioxidului de zirconiu pur este acela care, fie că precede operația de dehafniere prin distilarea $Zr(Hf)Cl_4$, fie că precede operația de reducere a $ZrCl_4$ în scopul obținerii zirconului, (în majoritatea procedeelor de separare a Zr de Hf se obține în final ZrO_2 , care se clorurează în vederea prelucrării la metal).

De asemenea, în practică, procedeul prin care se face clorurarea zirconului, întîmpină complicația principală a faptului că se obține concomitent și $SiCl_4$, care condensîndu-se la temperaturi mult mai scăzute (temperatura de fierbere $t_f = 57^\circ C$, cere o temperatură în condensator de circa $-10^\circ C$), necesită instalații suplimentare de condensare (investiții mai mari) precum și un consum mai ridicat de clor.

Referitor la clorurarea carburii de zirconiu informațiile sînt și mai limitate, ceea ce se poate explica prin faptul că însăși tehnologia obținerii carburii de zir-

coniu este mai pretențioasă iar cercetările pînă în prezent sînt dirijate mai ales în această direcție și în plus, utilizarea carburii de zirconiu ca atare, în diferite sectoare industriale este cu mult mai importantă decît ca materie primă pentru obținerea $ZrCl_4$.

În cele ce urmează se prezintă concluziile rezultate din încercări experimentale proprii, efectuate în scopul obținerii $ZrCl_4$ prin clorurarea cu clor gazos a unui bioxid de zirconiu și a unei carburii de zirconiu pure, care au permis precizarea unor condiții optime de lucru și totodată verificarea comparativă cu datele existente, referitor la clorurarea concentratelor zirconifere respectiv a zirconului.

De la început se poate afirma că s-au obținut randamente ridicate, (peste 99 % în unele condiții), randamente exprimate ca grad de transformare a bioxidului de zirconiu și determinate din cantitatea de ZrO_2 rămas nereacționat.

La toate determinările s-a urmărit influența temperaturii de lucru, a vitezei de trecere a clorului, a timpului de clorurare și a compoziției granulelor (raport ZrO_2/C) asupra randamentului, precum și forma produșilor obținuți prin condensare, fază de mare importanță în procesul tehnologic, căci varietățile obținute determină pierderile de produs, calitatea acestuia și deci randamentul global al procesului.

IV. 1. Clorurarea ZrO_2

Încercările au fost efectuate asupra unor pastile din ZrO_2 , negru de fum, dextrină și apă, obținute prin extru-

dere, după o foarte atentă omogenizare prealabilă. Dimensiunea medie a granulelor a fost de 3x3 mm, cu un conținut de cărbune de 15-25 %. (Compoziția indicată în literatură este de 81 % ZrO_2 , 14,5 % C, 4,5 % dextrină și apă)^{16,42,43}. Incercările de pastilare cu grafit pentru a se elimina introducerea dextrinei ca liant, respectiv a apei, nu a dat rezultate în sensul obținerii unor pastile cu rezistență mecanică corespunzătoare, chiar la presiunea de $2500 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Pastilele s-au uscat timp de 6-8 ore la 150°C și apoi s-au menținut într-un spațiu închis, la temperatura de 400°C , pînă la masă constantă. Compoziția medie a granulelor determinată după acest tratament pe mai multe probe este prezentată în tabela VII.

Tabela VII

Amestec	% ZrO_2	% C	ZrO_2/C
A	72	18	4
B	67	23	2,91

Incercările s-au efectuat pe cantități mici de granule ($\sim 1 \text{ gr}$) legat de disponibilitățile existente privind dimensiunile instalației experimentale (tub de clorurare cu diametrul de 13 mm).

Ca agent de clorurare s-a utilizat clorul îmbuteliat uscat în prealabil prin barbotare în mai multe vase spălătoare cu H_2SO_4 concentrat și trecut în final peste $CaCl_2$. Debitul de clor, măsurat cu un manometru diferențial cu capilare etalonată, a fost stabilit prin încercări, ținînd seama de unele indicații referitoare la clorurarea Zirconului și

Baddeleytei, precum și de cantitatea stoichiometrică, pe baza reacțiilor posibile la clorurarea ZrO_2 și corespunde valorilor prezentate în tabela VIII.

Tabela VIII

Debit	minim		optim		maxim		necorespunzător
Debit de clor Q ml/min	8,33	16,66	33,30	50	75	100	
Debit de clor Q l/h	0,5	1,0	2,0	3,0	4,5	6,0	
Viteza liniară w mm/s	1,05	2,10	4,20	6,30	9,43	12,55	

Gezele reziduale s-au trecut prin vasele cu acid sulfuric și apoi s-au neutralizat în soluții concentrate de hidroxid de sodiu.

Au fost efectuate și o serie de încercări utilizând ca agent de clorurare un amestec de Cl_2 și CCl_4 , obținut prin antrenarea tetraclorurii de carbon la temperaturi apropiate de temperatura de vaporizare, de către un curent de clor, și corespunzând aproximativ limitelor prezentate mai sus în ceea ce privește cantitatea globală de clor.

Pentru controlul temperaturii în euptor s-a utilizat un termocuplă de Pt-PtRh plasat în zona de reacție în afara tubului de clorurare.

Schema instalației experimentale cu explicarea elementelor componente este prezentată în fig. 18.

La începutul fiecărei experiențe, instalația a fost vidată și spălată cu un curent de gaz inert uscat. Instalația s-a încălzit apoi rapid, iar clorul a fost admis cu debitul

constant stabilit, în momentul în care s-a atins temperatura propusă de lucru.

După fiecare experiență instalația a fost răcită iar după evacuarea produsului, reziduiul format din $(ZrO_2 + C)$ nereacționat s-a calcinat în curent de aer la temperatura de $900^\circ C$ pînă la masă constantă. Din această cantitate s-a dedus randamentul de transformare.

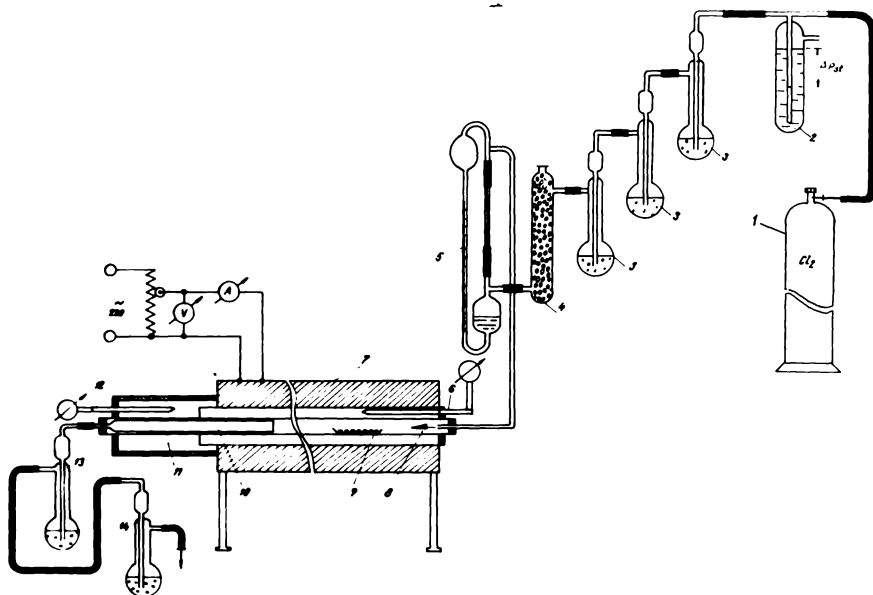


Fig. 18. Schemă instalației experimentale la clorurare ZrO_2 și ZrC .

1-butelie de clor; 2-vas de presiune; 3-vase spălătoare cu H_2SO_4 concentrat; 4-vas de uscare cu $CaCl_2$; 5-manometru diferențial cu capilară etalonată; 6-termocuplu; 7-captor electric cu rezistență; 8-tub de clorurare; 9-nacelă din material ceramic pentru pastilele de clorurat; 10-tub colector pentru $ZrCl_4$; 11-captor cu radianți; 12-termocuplu; 13-vas spălător cu H_2SO_4 concentrat; 14-vas de neutralizare cu $NaOH$.

Observație. La clorurarea cu amestec de clor și tetraclorură de carbon în schema prezentată mai sus, după manometrul diferențial (5) pentru măsurarea debitului de clor, s-a introdus un vas de antrenare pentru CCl_4 , menținut la temperatură constantă de 75°C printr-un circuit de apă termostată. Cantitatea de tetraclorură antrenată s-a determinat prin cântărire.

Luând în considerare cele arătate (cap.I.1) privind aspectele termodinamice și cinetice ale procesului de clorurare a ZrO_2 , precum și unele date practice privind clorurarea Baddeleytei și a Zirconului, s-au făcut mai multe experiențe preliminare stabilindu-se următoarele condiții de lucru:

Temperatura	$700-950^\circ\text{C}$
Compoziția	* Tabela VII
Debit de clor	Tabela VIII
Viteza de trecere a clorului.	Tabela VIII
Timp de clorurare	$10' - 90'$

Determinările experimentale au urmărit stabilirea unor dependențe între randamentul de transformare și parametrii arătați mai sus; aceste dependențe sînt prezentate în graficurile din fig. 18, 19, 20, 21, 22.

Examinarea dependențelor prezentate și analiza fenomenelor observate în timpul experiențelor efectuate, au permis conturarea următoarelor precizări, care constituie o contribuție cu unele date experimentale la tehnologia obținerii ZrCl_4 din ZrO_2 pur.

1. Randamentul de transformare crește cu creșterea temperaturii și a timpului de clorurare. Pentru orice

interval de timp, în limitele în care s-a lucrat, creșterea importantă a randamentului se realizează pînă la temperatura de 850°C; peste această valoare, curbele se aplatizează, influența creșterii temperaturii asupra randamentului este neînsemnată (fig. 19).

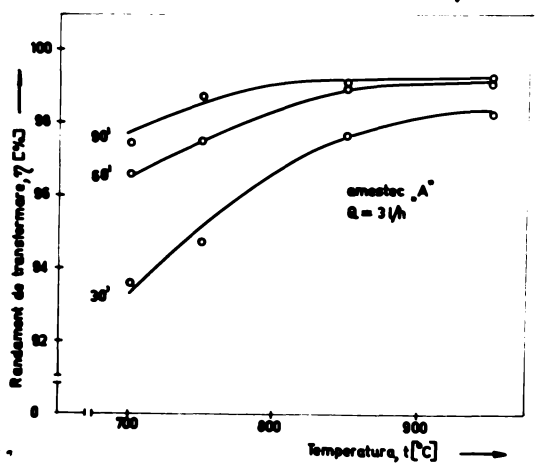


Fig. 19. Dependența dintre randamentul de transformare și temperatură, la debit constant de clor.

Această constatare, corelată cu dependența η , de timpul de clorurare, (fig.20) sugerează posibilitatea de a se obține randamente bune, la temperaturi mai scăzute dar durată mai mare de clorurare (de ex. un randament de 98 % se poate obține la temperatura de 950° în primele 20-30 minute, iar la 750°C în aproximativ 70 minute).

Rezultă că în procesul de clorurare a ZrO_2 pur, temperatura optimă se situează la 800-850°C și practic pentru întregul interval de temperaturi considerat, la timpul de clorurare mai mare de 60 minute, randamentele se apropie

foarte mult. Se remarcă deci, că în cazul clorurării ZrO_2 pur, temperatura optimă este mai scăzută decât în cazul clorurării zirconului sau unor concentrate zirconifere, după datele din literatură $950-1000^\circ C$.

Intervalul larg de temperatură citat în majoritatea lucrărilor prezentate (Cap.I.1), $500-1000^\circ C$, nu este real din punctul de vedere al unei tehnologii, unde randamentul se mai corelează și cu alți factori arătați.

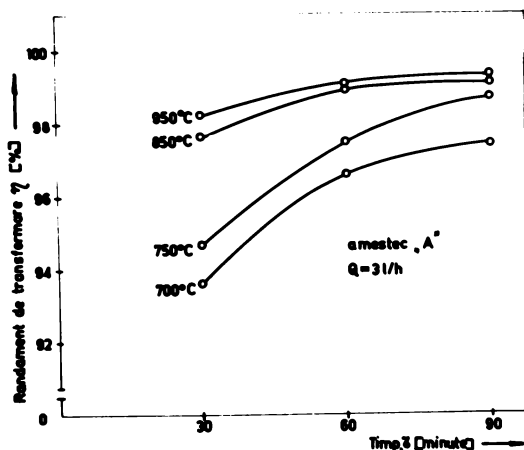


Fig. 20. Dependența dintre randamentul de transformare și timpul de clorurare, la diferite temperaturi și debit constant de clor.

2. Considerând ca optimă temperatura de $850^\circ C$, la un timp de clorurare de 60' s-a urmărit influența debitului de clor asupra randamentului de transformare (fig.21, fig.22). Se remarcă existența și a unui debit optim, variația respectivă prezentînd un maxim între 1-2 l/h, la diferiți timpi de clorurare, (pentru timpul de clorurare de 10' randamentele

fiind inferioare valorii de 80 %, dependența nu s-a înscris în graficul din fig. 22, prezentînd însă aceeași variație),

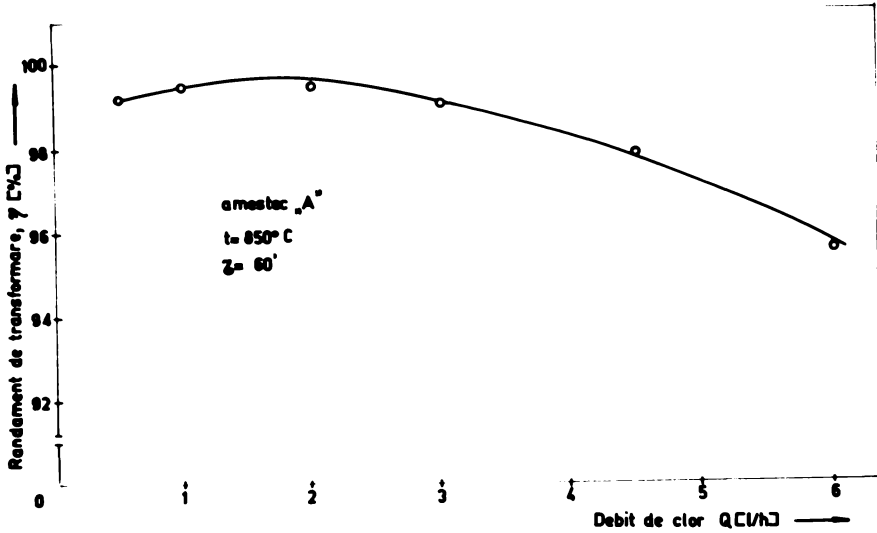


Fig. 21. Variația randamentului de transformare, în funcție de debitul de clor, la temperatura de 850°C și $60'$ timp de clorurare amestec „A”.

Variația constatată se poate explica prin faptul că la debite mici, cantitatea de clor este insuficientă, pe cînd la debite mai mari decît cel optim, cînd viteza de trecere a clorului este mare, timpul de contact devine insuficient pentru desfășurarea reacției, deci consumul de clor se va micșora pe măsura creșterii debitului său, implicit a vitezei.

Alături de aceasta, la debite începînd de la circa $6-8 \text{ l/h}$ în condițiile instalației cu care s-a lucrat, ZrCl_4 formată, este antrenată în stare de vapori și nu are timp suficient pentru a se condensa.

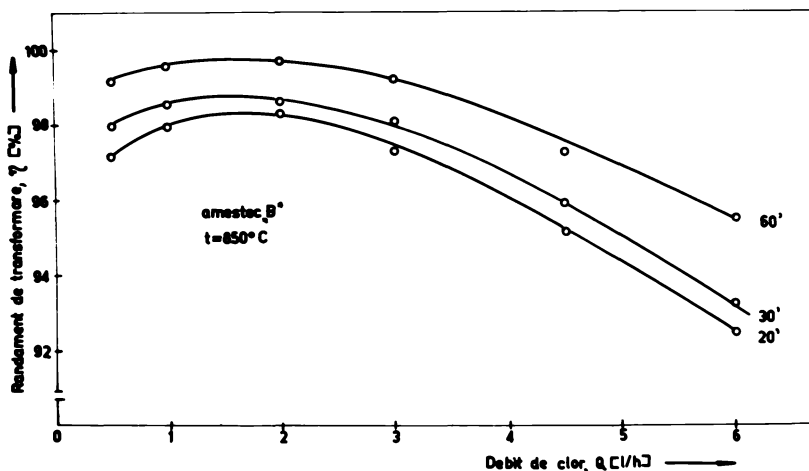


Fig. 22. Variația randamentului de transformare cu debitul de clor și timpul de clorurare la temperatura de 850°C, amestec „B”.

Aceste observații se corelează și cu unele indicații din literatură^{43,48,49}, specificându-se că la temperaturi ridicate (peste 750°C), reacția de clorurare se petrece în domeniul de difuziune, când viteza de reacție depinde foarte puțin de temperatură și crește cu creșterea vitezei de trecere a clorului. Din datele obținute însă rezultă că această creștere are o limită și deci trebuie să existe un debit optim.

3. Referitor la variația randamentului în funcție de timpul de clorurare, la debit de clor optim și temperatura optimă se constată (fig.23) o creștere deosebit de bruscă în primele 20 minute, mai lentă pînă la 60', după care randamentul rămîne practic constant.

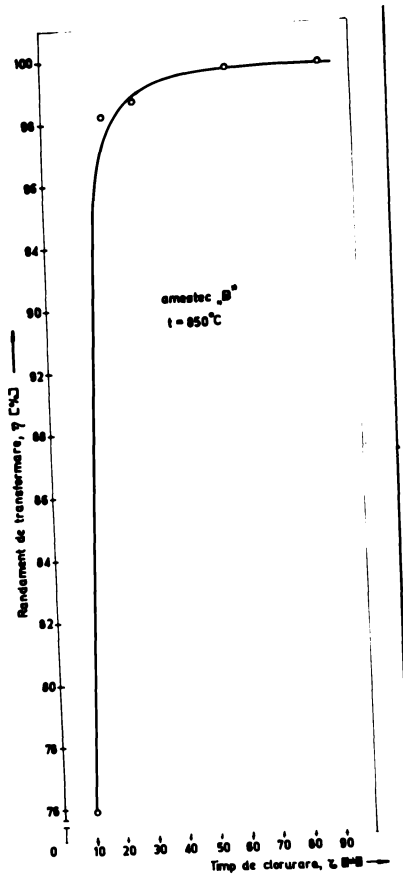


Fig. 23. Variația randamentului de transformare în funcție de timpul de clorurare, la debitul și temperatura optimă.

Din punct de vedere tehnologic această constatare este importantă în vederea stabilirii condițiilor de lucru cu randamente bune la consum minim de energie.

4. Faptul că se constată o creștere a randamentului la o mică creștere a conținutului de C în amestecul supus clorurării (de ex. de la 18 % la 23 %), la temperatura de 850°C, indică posibilitatea de a se obține randamente bune și la temperaturi mai scăzute dar cu un exces mai mare de carbon. Din punct de vedere tehnologic însă trebuie evitată

formarea unor compuși gazeși ai clorului cu C, posibilă în anumite condiții de temperatură, cu excesul de carbon și care au un efect nefavorabil asupra procesului de condensare, în sensul micșorării presiunii parțiale a tetraclorurii de zirconiu în amestecul de gaze ce părăsește zona de reacție. Sub acest aspect compoziția pastilelor poate constitui o condiție limitativă în procesul de clorurare a bioxidului de zirconiu.

5. Din cele arătate rezultă că timpul de clorurare stabilește indicații importante în ceea ce privește randamentul de transformare, existînd un timp optim de clorurare în condițiile în care s-a lucrat în instalația de laborator. Această mărime însă, nu poate constitui un parametru tehnologic, deoarece condițiile realizabile în instalația de care s-a dispus nu au permis stabilirea unei viteze volumare, pe baza căreia să se determine mărimea brichetelor și grosimea necesară a stratului.

6. Randamentele deosebit de bune realizate la clorurarea cu clor gazos a ZrO_2 pur, ca și calitatea produsului obținut (în funcție de condițiile de condensare în majoritatea cazurilor produsul se obține sub formă cristalină) se pot explica în primul rînd prin puritatea materiei prime (se știe că prezența îndeosebi a Si, care în proces se transformă în $SiCl_4$, determină formarea unui volum mare de gaze, ce antrenează o bună parte din $ZrCl_4$ formată și care nu se poate condensa din cauza micșorării concentrației acesteia în amestecul gazos).

7. În cazul utilizării ca agent de clorurare a unui amestec de Cl_2 și CCl_4 (în raport de masă 1:3), randamentele

realizate sînt net inferioare, în toate experiențele efectuate situîndu-se între 32-40 % la temperaturi de 550°C și 750°C. S-a constatat de asemenea că procesul de condensare este foarte critic, în sensul că $ZrCl_4$ formată se depune foarte greu, în toate determinările sub forma unei mase microcristaline foarte aderentă pe suprafața condensatorului și deci greu de evacuat. În cursul experiențelor se formează o ceață gălbuie, în care, probabil din cauza unor compuși de reacție ai clorului cu tetraclorura de carbon, posibilitatea semnalată de altfel și în unele lucrări³⁶⁻³⁹, $ZrCl_4$ se află în concentrație prea mică pentru a se depune în condensator și este antrenată de curentul gazos.

IV. 2. Clorurarea carburii de zirconiu.

Încercările au fost efectuate cu pulbere de ZrC și clor îmbuteliat ca agent de clorurare. Instalația experimentală și modul de lucru au fost aceleași ca în cazul clorurării ZrO_2 (fig.18).

S-a urmărit influența temperaturii și a debitului de clor asupra randamentului de transformare la un timp de clorurare de 30'. Randamentul s-a exprimat din cantitatea de ZrO_2 obținut prin calcinarea în aer a rezidului rămas de la clorurare și raportat la masa ZrO_2 corespunzătoare cantității de ZrC supusă clorurării.

Condițiile de lucru au fost stabilite pe baza unor încercări preliminare, ținînd seama de unele indicații privind cinetica clorurării carburii de zirconiu⁵². Astfel, s-a lucrat la temperaturi cuprinse între 350-750°C la debite de clor de 1 l/h respectiv 4,5 l/h. La aceste debite viteza de

trecere a clorului calculată la secțiunea tubului de clorurare este de 2,1 mm/s respectiv 9,43 mm/s, corespunzătoare unui regim laminar al curentului gazos. În aceste condiții nu s-au produs antrenări de pulbere de carbură de zirconiu.

Rezultatele experimentale sub forma dependenței randamentului de transformare de factorii arătați, sînt prezentate în fig. 24.

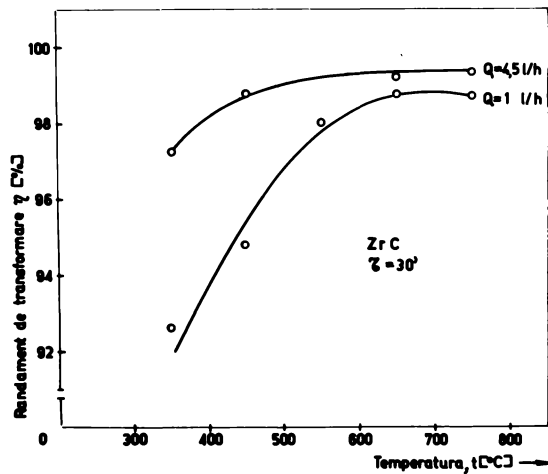


Fig. 24. Variația randamentului de transformare în funcție de temperatură, la clorurarea ZrC.

Analiza acestei dependențe ca și a fenomenelor observate în timpul efectuării experiențelor se pot concretiza în următoarele precizări privind clorurarea ZrC.

1. Reacția de clorurare a ZrC fiind o reacție exotermă, temperatura la care are loc este mai redusă ca în cazul clorurării ZrO_2 pur. Se constată totuși, o dependență accentuată a randamentului de transformare de temperatură

pină la circa 550-600°C, peste care creșterea acestuia este neînsemnată. Deci în cadrul unui proces tehnologic nu este necesar să se depășească temperatura de 600°C.

2. Alura curbelor obținute la debite diferite de clor sugerează posibilitatea de a se lucra la temperaturi mai scăzute, la debit mai mare de clor (de ex. un randament de 98 % se poate obține la 350-400°C la 4,5 l/h Cl₂, sau la 550°C la un debit mai mic). Creșterea debitului de clor influențează favorabil procesul de clorurare a ZrC.

3. În toate cazurile carbonul rezultat prin descompunerea ZrC în timpul reacției de clorurare împiedică atât pătrunderea clorului în masa de reacție cât și transportul tetraclorurii de zirconiu formată, spre mediul gazos. Fenomenul este accentuat la viteze mici de trecere a clorului și la temperaturi mai mari de 600°C.

Rezultă că în procesul tehnologic de clorurare a carburii de zirconiu este necesară o judicioasă corelare a influenței unor factori macrocinetici ca, viteza de trecere a clorului care determină viteza de difuziune a clorului în masa de reacție, temperatura de lucru, precum și dimensiunea particulelor de carbură de zirconiu. În acest sens, clorurarea s-ar putea efectua în condiții mai bune, utilizând o granulație mică de carbură și un proces în strat fluidizat.

4. Comparativ cu clorurarea bioxidului de zirconiu, reacția de clorurare a carburii de zirconiu are loc cu randamente bune la temperaturi cu mult mai joase, fapt confirmat de altfel și de unele lucrări^{12,16}. Calitatea produsului este net superioară, tetraclorura se obține sub formă de cristale mari, aciculare, practic incolore.

Totuși, după cum rezultă din considerațiile prezentate anterior (Cap.I.1), din cauza unor dificultăți practice inerente în obținerea carburii de zirconiu, clorurarea acestuia nu este economică din punct de vedere tehnologic.

IV.3. Condensarea tetraclorurii de zirconiu.

Așa cum s-a arătat mai înainte (Cap.IV) modul în care este condusă operația de condensare a vaporilor de $ZrCl_4$ determină atât pierderile de produs, cât și calitatea acestuia. Tetraclorura de zirconiu nu cristalizează din topitură, deoarece la presiunea atmosferică nu se topește ci sublimă la temperatura de $331^{\circ}C$.

Rezultă că procesul complex de formare-condensare a tetraclorurii de zirconiu este în fond un proces de sublimare, în care vaporizatorul este de fapt reactorul în care se obține tetraclorura, iar excesul de clor și alți produși de reacție necondensabili îndeplinesc funcția de antrenant. Din această cauză procesul este influențat de factori specifici ca, transferul de căldură în condensator, debitul cu care vaporii sînt transportați din vaporizator în condensator, debitul gazelor necondensabile, etc.

Pentru condensarea și colectarea produsului s-au făcut diferite adaptări la instalația experimentală dintre care au dat rezultate bune:

a) deplasarea zonei de condensare prin încălzire treptată spre extremitatea de evacuare a gazelor unde într-un colector menținut la temperaturi variind între $250^{\circ}-300^{\circ}C$ s-a captat $ZrCl_4$;

b) condensarea într-un racord special introdus în cuptor în zona corespunzătoare (fig.18) și răcire în curent de clor, urmată de închiderea rapidă a colectorului și evacuarea produsului într-un spațiu închis și uscat amenajat special în acest scop (fig.65).

La instalația experimentală (fig.18) s-a prevăzut un cuptor cu radianți în zona racordului de condensare, a cărui temperatură a fost reglată în funcție încălzirea cuptorului de clorurare și temperatura măsurată în punctul de racordare a celor două cuptoare. Pentru a asigura o cădere uniformă de temperatură, tubul condensator-colector a fost îmbrăcat într-un manșon de cupru. Distribuția temperaturii în cele 2 cuptoare, la diferite intensități de încălzire este prezentată în fig. 25.

Urmărind influența diferiților factori asupra procesului de condensare și analizând modul în care se face depunerea $ZrCl_4$ în cursul experiențelor efectuate, se pot face următoarele aprecieri privind condensarea tetraclorurii de zirconiu.

1. Pentru a obține $ZrCl_4$ cristalizată, temperatura în condensator nu trebuie să fie mai mică de $250^{\circ}C$. Cele mai frumoase depuneri sub formă de cristale mari, incolore s-au obținut în zona $300-350^{\circ}C$. Datele din literatură privind obținerea $ZrCl_4$ din Zircon sau concentrate zirconifere indică intervalul $150^{\circ}-200^{\circ}C$. În general s-a observat că în zona temperaturilor mai mici de 250° $ZrCl_4$ s-a depus sub formă de strat microcristalin, foarte aderent la suprafața condensatorului și dificil de evacuat. De asemenea, la temperaturi scăzute culoarea produsului virează spre galben-roșcat,

ceea ce confirmă condensarea și a altor produși (FeCl_3 etc.) și deci o primă purificare a ZrCl_4 formată.

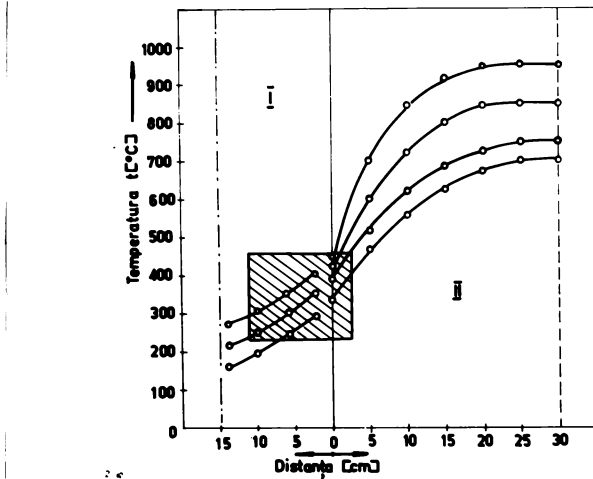



Fig. 25. Distribuția temperaturii în cuptorul de clorurare și de condensare la diferite intensități de încălzire.

 zona de condensare.

2. Cu cât raportul între cantitatea de gaze necondensabile și cantitatea de vapori de ZrCl_4 este mai mare, deci concentrația ZrCl_4 în amestecul gazos este mai mică, cu atât produsul este mai fin cristalizat și mai afînat (zăpadă), din cauză că cristalizarea se petrece în volumul vaporilor aflați în condensator și nu pe suprafața acestuia. Această observație este importantă deoarece în procesul de prelucrare ulterioară a ZrCl_4 este bine să se utilizeze un produs bine cristalizat și compact.

3. Formarea nemijlocită a cristalelor din faza de vapori depinde de viteza cu care vaporii intră în condensator și de diferența de temperatură între peretele condensato-

rului și vapori. Temperatura în condensator trebuie corelată și cu debitul de clor, deoarece la debite mari se formează aerosoli care nu se depun, chiar dacă temperatura în condensator este scăzută și sînt antrenaji la curentul gazos, determinînd pierderi mari de produs.

4. Din cele arătate se poate concluziona că productivitatea operației de condensare depinde în primul rînd de eficacitatea răcirii, temperatura de condensare trebuie să fie apropiată de temperatura de sublimare a $ZrCl_4$ ($331^{\circ}C$). Viteza de condensare determină mărimea cristalelor și forma în care se depun.

5. Randamentul de recuperare s-a determinat pe mai multe probe, prin colectarea tetraclorurii depusă în tubul de condensare și transformarea acestuia în oxid. Cantitatea de bioxid de zirconiu obținută s-a corelat cu cantitatea reacționată în procesul de clorurare și s-a obținut un randament mediu de recuperare de 96 % restul reprezentînd pierderile de produs prin antrenare.

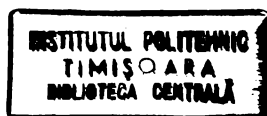
C A P I T O L U L V.

CERCETARI EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESULUI DE RECTIFICARE IN COLOANE CU UMPLOTURI METALICE.

Utilizarea coloanelor de rectificare cu umpluturi din diferite materiale, dimensiuni și forme s-a impus în instalații de laborator, în instalații discontinue sau de capacitate redusă, fiind justificată de posibilitatea de a realiza un număr mare de echilibruri teoretice de separare, la înălțimi convenabile ale stratului de umplutură.

V.1. Considerații asupra procesului de rectificare în coloane cu umpluturi.

În aparatele de rectificare au loc concomitent fenomene de transfer de căldură, prin procese de evaporare-condensare și de transfer de masă, respectiv de schimb de componenți ușor sau greu volatili, între fluxurile de lichid și de vapori ce străbat coloana în contracurent. Ca urmare se produce o îmbogățire a vaporilor și a lichidului spre vârful coloanei în component ușor volatil și spre baza coloanei în component greu volatil, realizându-se astfel separarea componentelor amestecului supus distilării. Sensul de deplasare a lichidului și vaporilor este diferit la coloanele cu



umpluturi și cu talere în timp ce direcția transferului este aceeași (fig.26).

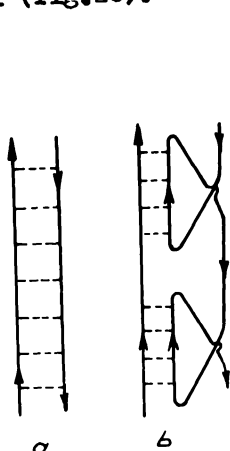
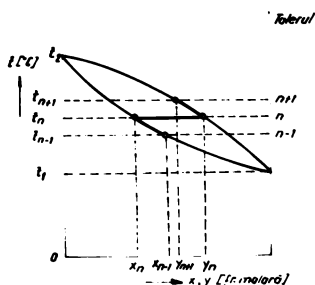


Fig. 26. Transferul de căldură și de masă în coloane
a - cu umpluturi
b - cu talere
⇓ Direcția de deplasare a lichidului și vaporilor
--- Direcția transferului de masă.

Studiul coloanelor de rectificare are la bază noțiunea de "taler teoretic", reprezentând o unitate ideală de transfer : din contactul între lichidul și vaporii care circulă în contracurent teleruș teoretic produce vaporii și lichid în echilibru termodinamic (fig.27)¹⁹⁴. O coloană de rectificare este cu atât mai bună cu cât permite un număr mai mare de talere teoretice.

Eficiența de separare a telerelor unei coloane de rectificare este condiționată de un număr mare de factori, ca¹⁹⁴⁻²⁰⁴ : realizarea constructivă a coloanei, condițiile de fracționare (presiune, temperatură, raport de reflux, viteza vaporilor, limitele de concentrații între care se realizează distilarea), precum și de proprietățile amestecului separat (densitatea, vâscozitatea, tensiunea superficială a lichidului și a vaporilor, volatilitatea relativă, masa moleculară, panta curbei de echilibru gradul de amestecare în fază lichidă și de vaporii, valoarea coeficientului de transfer de masă

în fază lichidă și de vapori etc.).



Eficacitatea de separare a coloanelor cu umpluturi se exprimă obișnuit prin "înălțimea echivalentă talerului teoretic" (I.L.T.T.), reprezentînd înălțimea umpluturii care în anumite condiții de lucru realizează o separare echivalentă cu a unui taler teoretic. Această mărime se determină experimental pentru

Fig. 27. Diagrama de fierbere pentru explicarea conceptului de taler teoretic.

fiecare tip de umplutură, calculînd numărul de talere teoretice

la reflux total, cu ecuația lui Fenske^{194,197,202,204},

$$n_t + 1 = \frac{\frac{x_d(1-x_w)}{x_w(1-x_d)}}{\lg d_m} \quad (37)$$

respectiv

$$\text{I.L.T.T.} = \frac{H_{\text{te}}}{n_t} \quad (38)$$

n_t - numărul de talere teoretice

x_d - fracția molară a componentului mai volatil în distilat

x_w - fracția molară a componentului mai volatil în lichidul din fierbător

d_m - volatilitatea relativă medie a amestecului supus rectificării

H_u - înălțimea stratului de umplură în coloana experimentală (mm).

Analiza fenomenelor complexe care au loc în coloanele cu umpluturi permite precizarea principalilor factori care influențează procesul de separare în acest caz^{194,202,204}.

1. Caracteristicile geometrice ale coloanei (diametrul, înălțimea de lucru, tipul de umplură).

2. Caracteristicile umpluturii (înălțimea, diametrul și grosimea elementului de umplură, proprietățile materialului din care este confecționată, suprafața specifică și volumul liber).

3. Factori legați de regimul de lucru (alimentarea și repartizarea refluxului, reținerea de lichid, căderea de presiune și viteza limită a vaporilor).

4. Proprietățile amestecului supus separării (volatilitatea relativă și deci tipul diagramei de echilibru, compoziția amestecului, solubilitatea reciprocă a componentilor, densitatea și vâscozitatea vaporilor și a refluxului, căldurile specifice ale componentilor, tensiunea superficială la limita de separare a fazelor, căldura de vaporizare, posibilitatea de udare, etc.).

Interdependența factorilor enumerați impune coloanelor de rectificare cu umpluturi, anumite condiții pentru a realiza o separare eficientă :

- Asigurarea unei suprafețe cât mai mari de transfer de căldură și de masă prin adoptarea unei umpluturi cu suprafață specifică optimă unui proces dat.

- Repartizarea uniformă a lichidului pe secțiunea coloanei, fără canalizări, ceea ce se poate asigura printr-un

raport între diametrul elementului de umplură și al coloanei de aproximativ 1:10, utilizând umpluturi hidrodinamic avantajoase și secționând stratul de umplură cu recircularea fazei lichide.

- Asigurarea unei udări uniforme a întregului strat de umplură.

- Realizarea unei pelicule subțiri și uniforme de lichid pe suprafața umpluturii; neuniformitatea acestuia influențează negativ procesul de transfer, în special la încărcări mari ale coloanei de distilare.

- Asigurarea unor condiții adiabatică de lucru pe toată lungimea coloanei printr-o izolație corespunzătoare²⁰².

Din cele prezentate rezultă că fracționarea în coloane cu umpluturi este un fenomen complex și simpla determinare a influenței diferiților factori asupra procesului de separare este legată de dificultăți experimentale importante, ceea ce explică faptul că evaluarea cantitativă a proceselor ce au loc în aceste aparate se face pe baza unor relații empirice sau semiempirice stabilite de la caz la caz, prin încercări experimentale.

Pentru evaluarea cantitativă a eficacității coloanelor de rectificare cu umpluturi Chilton și Colburn^{194,200,204} au introdus și noțiunea de "numărul unităților de transfer", n_g , ținând seama de faptul că în coloanele cu umpluturi spre deosebire de coloanele cu talere, fenomenul de transfer are loc în mod continuu, într-un număr infinit de trepte elementare de variație a concentrației.

Numărul unităților de transfer este o mărime nedimensională și se poate exprima pornind de la diferența dintre concentrația corespunzătoare stării de pe curba de

echilibru și cea de pe linia de lucru. Examinând o porțiune din diagrama de echilibru $y = f(x)$ pentru determinarea grafică a numărului de talere teoretice (fig.28) se pot face următoarele constatări^{194,197,200,202,204} ;

Intr-o coloană cu talere, transferul pe fiecare taler se realizează între lichidul de compoziție y_1 și vaporii în echilibru y_1^* (care este și compoziția lichidului, y_2 , pe talerul imediat superior); între talere, adică între concentrațiile y_1 și y_2 nu se realizează nici un fel de transfer.

În cazul coloanelor cu umpluturi însă se produce schimbarea concentrației în fiecare strat elementar între y_1 și y_2 , proporțională cu diferența $y^x - y$. Numai în domeniul de concentrație în care liniile de echilibru și cele de lucru se pot considera practic paralele (fig. 28, II), (soluții ideale cu volatilitate relativă scăzută și deci cu diferență mică între temperaturile de fierbere), numărul unităților de transfer n_g , coincide cu numărul de talere teoretice n_t , deoarece în acest caz diferența $y^x - y$ este constantă pe oricare taler. În majoritatea cazurilor practice (soluții cu volatilitate relativă ridicată) cele două mărimi au valori distincte. Un taler teoretic realizează o variație mai mică de concentrație decât o unitate de transfer, dacă curba de echilibru are o pantă mai mare decât linia de lucru (fig.28, III) și o variație mai mare în cazul invers (fig. 28, I).

Raportul între înălțimea stratului de umplură și numărul unităților de transfer n_g se numește înălțimea unității de transfer (H.T.U.).

Determinarea numărului unităților de transfer se face ca și în cazul talerelor teoretice, experimentând coloana la reflux total cu determinarea măximilor x_d , x_w , α_m și

utilizând relații de tipul²⁰⁰,

$$n_D = \frac{2,303}{\alpha_D} \lg \frac{x_D(1-x_W)}{x_W(1-x_D)} + 2,303 \lg \frac{1-x_W}{1-x_D} \quad (39)$$

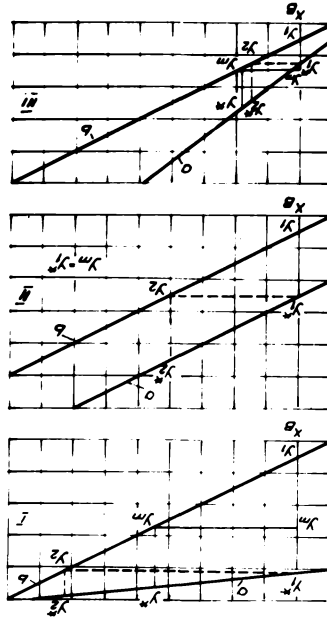


Fig. 28. Determinarea grafică a numărului unităților de transfer
 a - curba de echilibru (pe o porțiune infinit mică aproximată ca o dreaptă)
 b - linia de operație
 - - - → numărul de trepte teoretice
 - - - - - → numărul unităților de transfer.

Aspectele legate de utilizarea în procesul de rectificare a unor amplituri de mare eficiență, au fost luate în studiu în special prin extinderea acestui proces în domeniul mai noi ale tehnologiei chimice, ca separarea unor izo-

topi ai oxigenului, azotului, borului, purificarea înaintată a unor combinații volatile ale metalelor rare și disperse, în scopul separării metalelor cu proprietăți asemănătoare și în general pentru amestecuri ce se separă greu.

Au fost experimentate în diferite condiții, tipuri foarte variate de umpluturi și care sînt prezentate în majoritatea monografiilor cunoscute în acest domeniu^{194,197,200,202,204}.

Pe lângă umpluturile obișnuite, inelele Raschig și diferite variante ale acestora (inele "Prim", "Intos", etc.) și gelle Berl, sfere din sticlă mată, etc., în procesele de separări înaintate cerute de tehnica modernă s-au experimentat și unele umpluturi metalice, din sîrmă sau sită (inele Raschig din sită, spirale cu compactitate diferită, inele Hely-Pak și Okta-Pak, spire unitare, spirale Levin, spanuri etc.(fig.29)²⁰⁴⁻²¹².

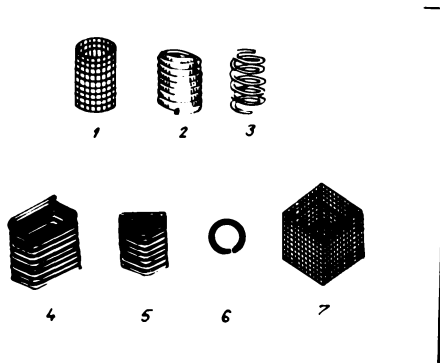


Fig. 29. Tipuri de umpluturi metalice :

- 1-inele Raschig din sită metalică;
- 2-spirală compactă; 3-spirale Wilson;
- 4-umplutură Hely-Pak; 5-spirale Levin;
- 6-spire unitare; 7- umplutură Okta-Pak.

Pentru toate aceste umpluturi, desigur în funcție de dimensiunea lor și încălzirea coloanei (exprimată prin cantitatea de reflux, ml/h), I.E.T.T. ia valori cuprinse între 25-90 mm. În fig. 30 sînt prezentate valorile I.E.T.T., în funcție de încălzire, pentru unele umpluturi metalice, comparativ cu inele Raschig de diferite dimensiuni²⁰⁰.

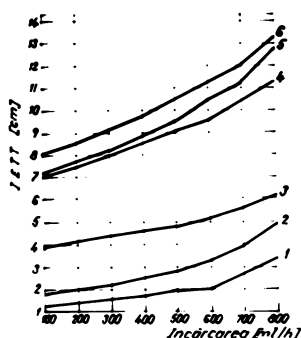


Fig. 30. Dependenta I.E.T.T. de încălzire, pentru diverse umpluturi.

1 - spirale de 2 mm; 2 - spirale de 4 mm; 3 - span metalic; 4 - inele Raschig de 8 mm; 5 - inele Raschig ceramice, de 10 mm; 6 - spirale de sticlă.

Referitor la influența naturii chimice a materialului din care este confecționată umplutura ea poate fi importantă numai în măsura în care apariția unei coroziuni implică modificări ale echilibrului lichid-vapori. De asemenea ar putea influența asupra gradului de tasare al umpluturii care la unele metale sau aliaje poate avea valori însemnate.

Analiza dependențelor multiple care condiționează procesul de distilare în coloane cu umpluturi formează și în prezent obiectul a numeroase investigații experimentale și teoretice, care concluzionează în încercări de a aduce precizări asupra modului în care diferiți factori influențează eficiența coloanelor cu umpluturi în condiții variate de lucru²¹³⁻²³¹.

Din examinarea datelor prezentate în literatură se pot preciza unele concluzii de care trebuie să se țină seama în cercetarea experimentală a coloanelor cu umpluturi :

1. Influența diametrului coloanei asupra eficacității este concretizată prin raportul dintre diametrul elementului de umplură și al coloanei, în sensul creșterii I.E.T.T. când acest raport depășește limita de $1/8 - 1/10$. Referitor la corelarea I.E.T.T. cu înălțimea stratului de umplură se propune secționarea umpluturii în straturi mai mici în cazul încărcărilor mari ale coloanelor, cu efect de creștere a eficienței și de scăderea I.E.T.T. În general datele experimentale obținute pe coloane mici, nu se reproduc în instalații mari, din cauza canalizării lichidului și a modificărilor hidrodinamice în procesul de curgere prin strat determinat de compactitatea diferită a stratului.

2. Asupra determinărilor de eficacitate influențează volatilitatea relativă medie a amestecului, d_m , în sensul că trebuie adoptate amestecuri etalon care să permită o bună separare a coloanei cercetate dar nu totală; influențează de asemenea viscozitatea, densitatea precum și masa moleculară a amestecului. În general, amestecurile cu masă moleculară mare dau valori mai mari pentru I.E.T.T. decât amestecurile cu masă moleculară mică. Se recomandă ca amestecul etalon să conțină aproximativ 40 % moli component ușor volatil, iar îmbogățirea în același component să nu depășească 90 % moli.

Sînt date și relații empirice care corelează dimensiunile coloanei, proprietățile amestecului și I.E.T.T. ¹⁹⁴,
202,204 ,

$$I.E.T.T. = k_1 M^{k_2} d^{k_3} h^{0,33} \frac{\alpha \eta}{\rho} \quad (40)$$

k_1, k_2, k_3 - constante specifice umpluturii adoptate

d - diametrul coloanei

h - înălțimea stratului de umplură

α - volatilitatea relativă

η - vîscozitatea amestecului, cP

ρ - densitatea amestecului, gr/cm³

După unii autori²¹³, eficacitatea umpluturii nu depinde de natura amestecului sau de compoziția sa.

3. Asupra eficacității influențează raportul de reflux corelat cu reținerea coloanei (cantitatea de substanță prezentă sub formă de lichid și vapori în aparatul de rectificare, între suprafața lichidului din blază și condensator, în timpul rectificării).

În general, influența reținerii crește cu creșterea numărului de talere teoretice. La un raport mare de reflux are efect negativ asupra posibilității de separare, pe cînd la raport mic de reflux are o influență favorabilă. Pe de altă parte la o reținere foarte mare (mai mult de 50 % din încărcarea blazei), raportul de reflux practic nu influențează asupra eficacității de separare a umpluturii. Deci există un raport critic de reflux începînd de la care reținerea nu mai are o influență vizibilă asupra eficacității de separare.

4. Eficacitatea coloanei este determinată și de încărcare respectiv cantitatea de substanță care trece prin coloană în unitatea de timp și se obține sub formă de condensat la partea superioară a coloanei. Pentru ca rezultatele asupra determinării eficacității să fie reproductibile se

recomandă ca experiențele să fie conduse la încărcări corespunzătoare la aproximativ $2/3$ din valoarea maximă (când refluxul este reținut în strat și coloana se îneacă). Acest parametru influențează asupra eficacității în special în cazul umpluturilor de dimensiuni mici.

5. Procesul hidrodinamic de curgere în strat, concretizat prin căderea de presiune, corelată cu viteza vaporilor și densitatea de stropire a refluxului, condiționează eficacitatea de separare în special al umpluturilor mici și care se tasează ușor.

Studiile comparative prezentate în literatură referitor la stabilirea limitelor optime de lucru a diferitelor umpluturi scot în evidență că datele experimentale nu sînt reproductibile în orice condiții și deci nu pot fi generalizate.

În consecință adoptarea unei anumite umpluturi într-un anumit scop, implică determinări experimentale cu considerarea tuturor factorilor enumerați.

V.2. Cercetări experimentale asupra unor coloane de rectificare cu umpluturi metalice.

Între umpluturile care corespund cerințelor de eficacitate pentru realizarea unor separări bune se situează și cele metalice confecționate din sîrmă, sub formă de spirale sau spire unitare de diferite dimensiuni. Aceste umpluturi nu sînt studiate sistematic și în ansamblul factorilor care le definesc eficacitatea, în condiții de lucru impuse de un anumit regim tehnologic.

În cele ce urmează se prezintă concluziile rezultate din determinări experimentale proprii, în care s-a urmărit corelarea căderii de presiune în coloane cu caracteristici variabile ca, diametrul coloanei, dimensiunea umpluturii, înălțimea stratului și viteza fluxurilor în coloană, precum și stabilirea unor relații de calcul pentru coeficienții de frecare, precizarea limitelor de înecare și în general a condițiilor hidrodinamice optime de lucru a umpluturilor încercate. Se prezintă aspecte legate de procesul de rectificare cu determinarea I.E.T.T.ⁱⁿ condiții de lucru diferite și caracteristici geometrice diferite.

S-au studiat trei tipuri de umpluturi metalice confecționate din sîrmă de alamă de 0,28 mm diametru : spire unitare cu diametru de 1,5 și 3 mm și spirale de 3x3,5 mm. Caracteristicile determinate pentru aceste umpluturi în cadrul experimentărilor efectuate sînt prezentate în tabela IX.

Tabela IX

Nr. crt.	Tipul de umplură	Diametrul spirei d_s , mm	Suprafața specifică σ , m ² /m ³	Volumul liber V_L , m ³ /m ³
1.	"A" spire unitare	1,5	4425	0,6542
2.	"B" spire unitare	3,0	1815	0,8545
3.	"C" spirale cu înălțimea medie de 3,5 mm	3,0	1550	0,7800

V.2.1. Aspecte hidrodinamice.

Considerarea unui model fizic în care gazul care străbate stratul de umplură trece prin canale paralele și în condiții adiabatică duce la relația^{232,233},

$$\Delta p = \psi^* \frac{L}{d_h^5} \frac{\rho}{2} w_k^2 \quad (41)$$

- d_h - diametrul hidraulic al canalelor, m
 L - lungimea canalului străbătut de curentul de gaz
 w_k - viteza gazului în canal, m/s
 Δp - căderea de presiune în strat, N/m²
 ψ^* - coeficient de rezistență, nedimensional
 ρ - densitatea gazului, kg/m³.

Coeficientul de rezistență ψ^* depinde de regimul de curgere (raportul nedimensional Re), forma funcției fiind caracteristică unui anumit tip de umplură. După Ergun²³⁴,

$$\psi^* = \frac{150}{Re} + 1,75 \quad (42)$$

Relația este valabilă pentru inele Raschig la valori $1 < Re < 2500$ cu eroare de $\pm 15\%$.

O relație mai generală este ecuația lui Fanning modificată pentru curgerea prin straturi granulare²³⁵,

$$\Delta p = \frac{\lambda}{4} \frac{H \sigma}{V_\ell^3} \frac{w_f^2 \rho_g}{2} \quad (43)$$

- H - înălțimea stratului, m
 V_ℓ - volumul liber al umplurii, m³/m³
 w_f - viteza fictivă a gazului (calculată la secțiunea coloanei fără umplură), m/s
 Δp - căderea de presiune în strat, N/m²
 λ - coeficient de frecare, nedimensional
 ρ_g - densitatea gazului, kg/m³
 σ - suprafața specifică a umplurii, m²/m³.

Expresia de mai sus fiind dedusă prin analiză dimensională, își păstrează forma pentru orice tip de umplutură, cu condiția cunoașterii prin determinări experimentale a coeficientului de frecare λ , a cărui valoare depinde de raportul nedimensional Reynolds "Re", calculat în cazul curgerii prin straturi granulare cu relația²³⁵,

$$Re = \frac{4 w_p \rho_g}{\sigma \zeta_g} \quad (44)$$

ζ_g - vîscozitatea gazului, N.s/m².

Criteriul regimului de curgere prin straturi cu umpluturi după Javoronkov și Aerov este $Re < 40$ pentru curgere laminară și $Re > 40$ pentru curgere turbulentă, coeficientul λ avînd valorile,

$$\lambda = 140 Re^{-1} \text{ în curgerea laminară}$$

$$\lambda = 16 Re^{-0,2} \text{ în curgerea turbulentă}$$

Pentru cele trei tipuri de umpluturi studiate, determinările experimentale s-au efectuat în coloane de sticlă cu diametrul interior, $d_1 = 24$ mm și $D_1 = 36$ mm și înălțimi ale stratului variînd între 300-1300 mm.

Caracterizarea din punct de vedere hidrodinamic a umpluturilor studiate s-a făcut prin determinarea experimentală a căderii de presiune pe coloană, utilizînd ca mediu gazos aerul furnizat de o suflantă, la viteze variînd între 0,01- 1 m/s. Aceste viteze s-au ales astfel încît să se situeze în limita valorilor admise pentru faza gazoasă în procesele de transfer de masă și care din punct de vedere hidrodinamic corespund regimurilor de curgere laminar și tranzitoriu.

În cazul coloanei cu diametrul interior $d_1 = 24$ mm s-a urmărit și influența tasării stratului asupra regimului

hidrodinamic de lucru.

În toate cazurile, coloana a fost încărcată cu aceeași cantitate de umplutură într-un volum determinat de o înălțime stabilită cu modificarea corespunzătoare de volum respectiv de înălțime, pentru un anumit grad de tasare (de ex. 15%).

Determinările experimentale au fost executate pe instalația prezentată în fig. 31.

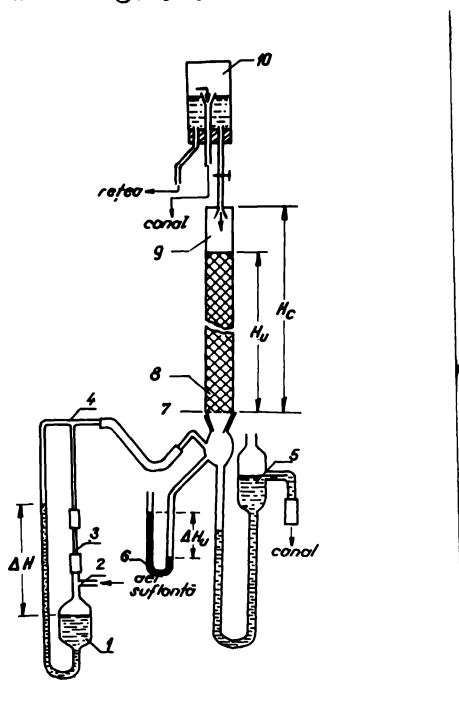


Fig. 31. Instalație experimentală pentru studiul hidrodinamic.

Instalația este alcătuită dintr-o coloană de sticlă 9, în care se află stratul de umplutură 8, susținut de un suport 7. Pierderea de presiune în coloană se măsoară cu manometrul cu apă 6, iar debitul de aer cu manometrul diferențial cu apă 1, prevăzut cu capilara etalonată 3. Dispozitivul cu

preaplin 10 este prevăzut pentru cazul când coloana funcționează cu stropire, iar racordul 5, pentru evacuarea lichidului. Rezultatele experimentale s-au interpretat calculând viteza fictivă a aerului w_p , iar raportul nedimensional Re (pentru aer) a fost calculat cu relația (44) introducând mărimile caracteristice ale umpluturilor studiate, determinate în prealabil și prezentate anterior în tabola IX. Utilizând relațiile generale ale lui Javoronkov²³⁵, s-au calculat coeficienții de frecare λ ; din relația (43) s-au calculat coeficienții de frecare experimentali pentru toate umpluturile studiate, considerând valorile pierderilor de presiune determinate experimental, la diferite viteze ale aerului și diferite înălțimi ale stratului de umplutură. Pentru toate condițiile studiate rezultatele au fost prezentate în graficele, $\Delta p = f(w_p)$ (fig. 32, 34, 36, 37, 39, 41), respectiv $\lg \lambda = f(\lg Re)$ (fig. 33, 35, 38, 40, 42).

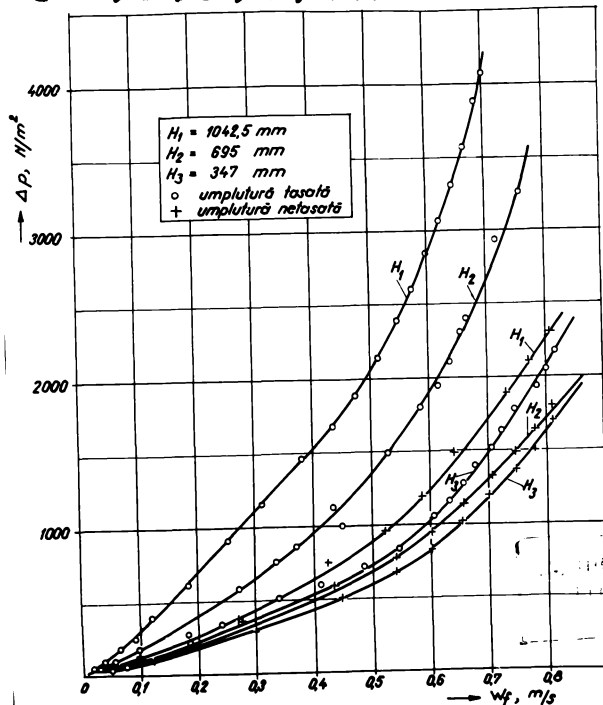


Fig. 32. Pierderea de presiune în coloana cu $d_1 = 24 \text{ mm}$, umplutura de tip "A".

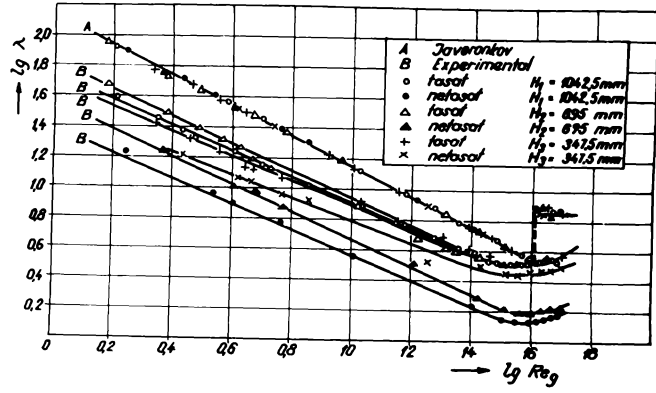


Fig. 33. Valorile coeficientului de frecare λ , în funcție de raportul Re_d , în cazul coloanei cu $d_i = 24$ mm și umplutura "A".

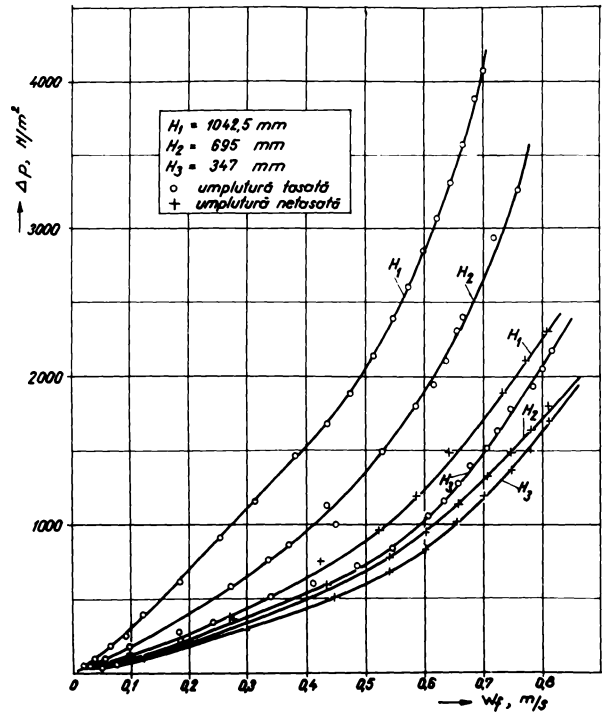


Fig. 34. Alinierea de presiune în coloana cu $D_i = 36$ mm, umplutura tip "A".

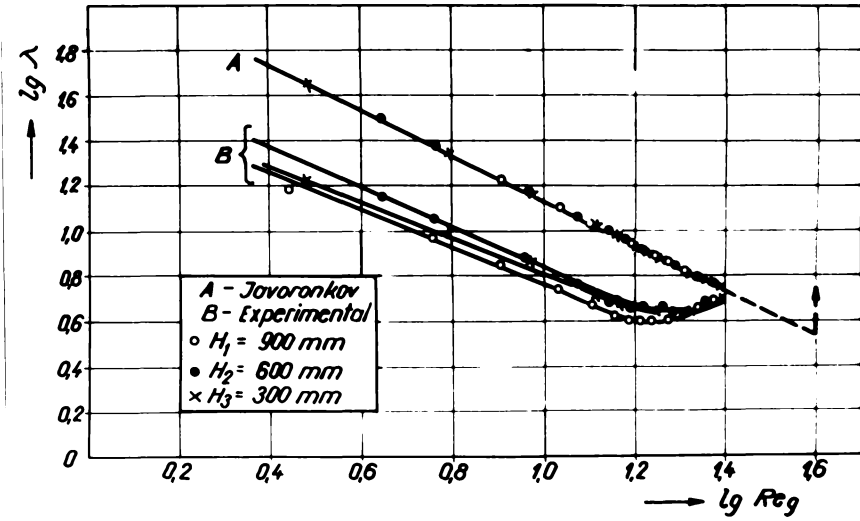


Fig. 35. Valorile coeficientului de frecare λ , în funcție de raportul Re_g , în cazul coloanei cu $D_1 = 36 \text{ mm}$, umplutura tip "A".

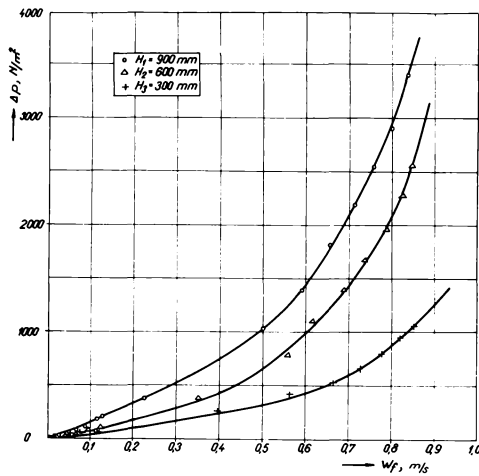


Fig. 36. Pierderea de presiune în coloana cu $d_1 = 24 \text{ mm}$ umplutura tip "B".

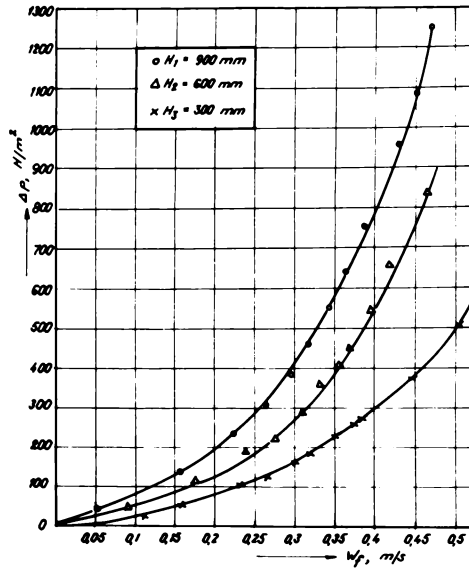


Fig. 37. Pierderea de presiune în coloana cu $d_i=36$ mm umplutura tip "B".

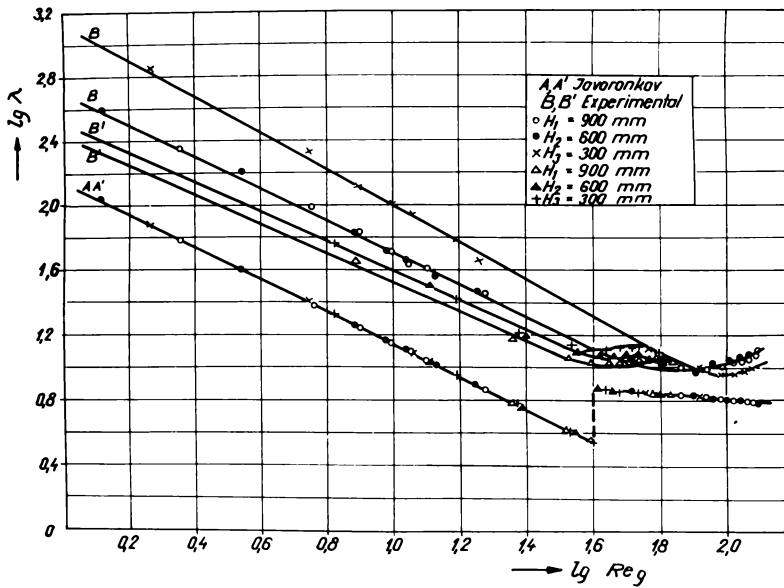


Fig. 38. Valorile coeficienților de frecare λ , în funcție de raportul Re , pentru coloana cu $d_i=24$ mm și $D_i = 36$ mm, umplătura tip "B".

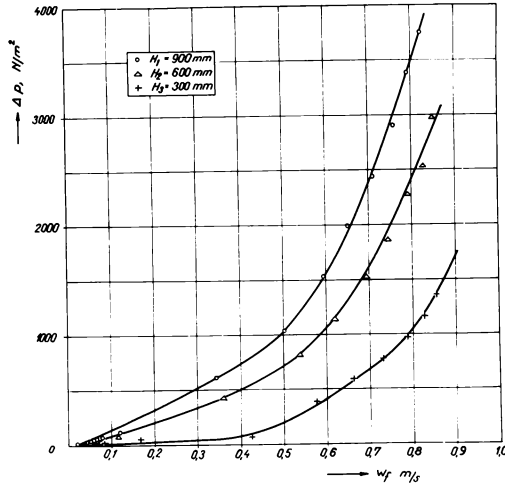


Fig. 39. Pierderea de presiune în coloana cu $d_1 = 24$ mm umplutura tip "C".

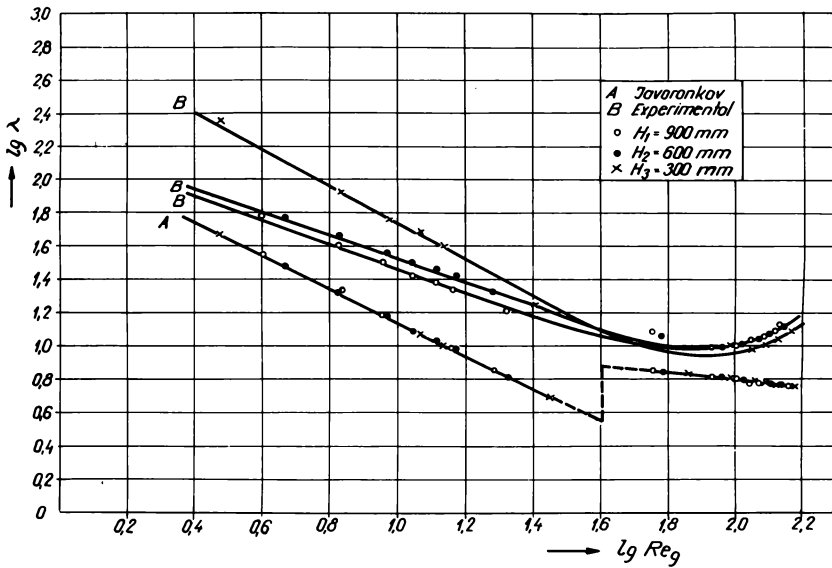


Fig. 40. Valorile coeficientului de frecare λ , în funcție de raportul Re_g , pentru coloana cu $d_1 = 24$ mm, umplutura tip "C".

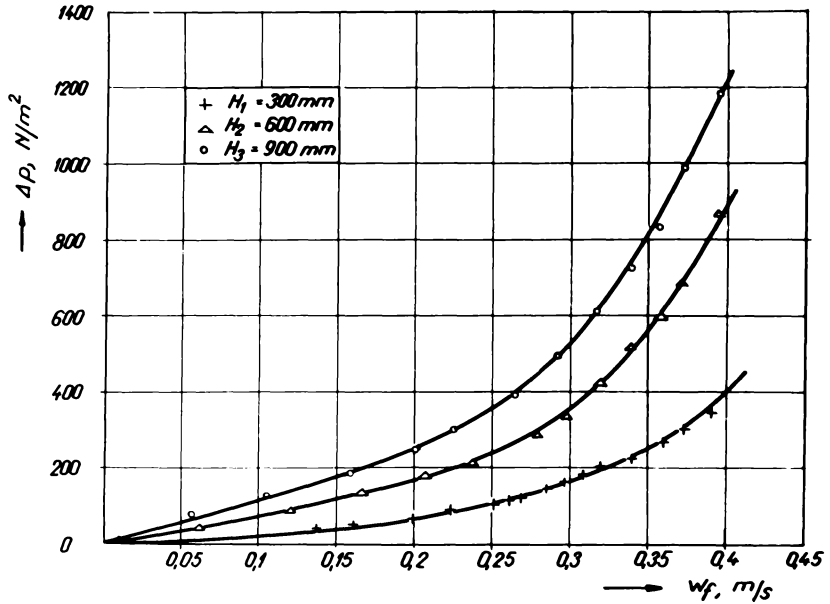


Fig. 41. Pierderea de presiune în coloana cu $D_1 = 36$ mm
umplutura tip "C".

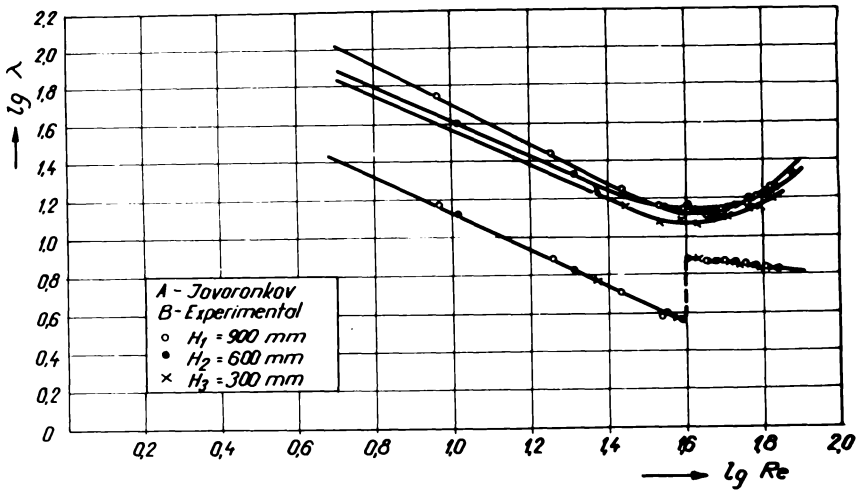


Fig. 42. Valorile coeficientului de frecare λ , în funcție
de raportul Re , pentru coloana cu $D_1 = 36$ mm,
umplutura tip "C".

Rezultatele experimentale obținute și prezentate în graficele de mai sus, permit precizarea unor observații privitoare la regimul hidrodinamic al coloanelor cu umpluturi inclinate²³⁶ uscate :

1. Indiferent de diametrul coloanei și pentru toate tipurile de umpluturi studiate, pierderea de presiune crește cu înălțimea stratului și cu viteza curentului gazos; la aceeași înălțime a stratului și aceeași viteză, pentru viteze ale aerului mai mari de 0,4 m/s pierderea de presiune este considerabil mai mare în coloana cu diametrul mai mare; pentru viteze ale aerului mai mici de 0,4 m/s și în special la înălțimi mici ale stratului curbele sînt apropiate și variațiile neuniforme; la aceleași înălțimi ale stratului și aceleași viteze, indiferent de diametrul coloanei cea mai mare pierdere de presiune o prezintă umplutura de tip "A" și în ordine descrescătoare "C" și "B".

2. În limitele de viteze ale curentului gazos de 0,25 - 0,35 m/s pentru coloana de diametru mare și 0,6 - 0,7 m/s pentru coloana de diametru mic, la diferite înălțimi ale stratului toate umpluturile studiate prezintă creșteri sensibile ale pierderii de presiune, la variații mici ale vitezei gazului; valorile calculate ale raportului nedimensional Re pentru aceste viteze se situează în domeniul tranzitoriu pe curbele experimentale $lg \lambda = f(lg Re)$.

3. Pentru umplutura de tip "A" la care căderea de presiune prezintă valorile cele mai mari, s-au făcut încercări în ce privește comportarea ei la diferite grade de tasare. Valorile pierderilor de presiune sînt net superioare în toate domeniile de viteze și înălțimi studiate în cazul um-

pluturii tasate. Deoarece în condițiile unui flux tehnologic continuu umplutura staționară în coloană se tasează sub influența greutateii stratului, pentru toate umpluturile și în toate condițiile s-a lucrat cu umplutura tasată. Coloanele au fost încărcate cu aceeași cantitate (Kg) de umplură în volumul determinat de o înălțime stabilită.

4. Valorile coeficientului de frecare, calculate cu formula lui Javoronkov, se situează pe o singură curbă indiferent de condițiile de lucru (tipul umpluturii, înălțimea stratului, viteza aerului, etc.). Valorile coeficientului de frecare calculate din datele experimentale sînt mult diferite față de cele rezultate prin aplicarea formulei lui Javoronkov și anume mai mici în cazul umpluturii "A", mai mari în cazul umpluturilor "B" și "C".

5. Coeficientul de frecare are valori diferite în funcție de înălțimea stratului, pentru umpluturile studiate, în domeniul curgerii laminare, deci pe porțiunea dreaptă a funcției experimentale $\lg \lambda = f(\lg Re)$, valorile apropiindu-se sensibil spre domeniul tranzitoriu-turbulent, ceea ce confirmă presupunerea teoretică a atingerii unei valori constante pentru coeficientul de frecare λ , la valori mari ale raportului nedimensional Re , deci în regim de automodelare.

6. În toate cazurile studiate, tranziția de la regimul laminar la cel turbulent nu se face în salt net așa cum rezultă din aplicarea formulelor curențe, ci pe parcursul unui domeniu cuprins între valori ale raportului Re care variază în funcție de tipul de umplură și diametrul coloanei. Valorile corespunzătoare sînt prezentate în tabela X.

Tabela X.

Nr. crt.	Tip de umplutură	Diametrul coloanei mm	Domeniu de tranziție Re
1	A	24	25 - 50
		36	15 - 32
2	B	24	65 -140
		36	50 - 90
3	C	24	24- 140
		36	30 - 60

Se observă că domeniul de tranziție pentru umpluturile studiate diferă sensibil de valorile citate în literatură pentru tipurile obișnuite de umpluturi (inele Raschig etc.)²⁰⁰⁻²⁰². De asemenea trecerea de la curgerea laminară la curgerea turbulentă este însoțită de creșterea coeficientului de frecare, ceea ce confirmă prezența rugozității care în cazul umpluturilor metalice poate avea o influență însemnată asupra procesului hidrodinamic de curgere.

Formulele prezentate în literatură pentru calculul coeficientului de frecare nu pot fi generalizate pentru orice tip de umpluturi. În tabela XI sînt prezentate relațiile pentru coeficienții de frecare, valabile pentru umpluturile studiate și în condițiile experimentale precizate în prezenta lucrare.

În cazul în care coloana funcționează cu umplutură stropită (de ex. în cazul proceselor de transfer de masă în sisteme bifazice), un rol important în realizarea și menți-

Tabela XI

Inălțimea H mm	347,5	695	1042,5
"A" $d_1 = 24$ mm	$\lambda = 48(\text{Re}_E)^{-0,815}$	$\lambda = 67,5(\text{Re}_E)^{-0,9}$	$\lambda = 55(\text{Re}_E)^{-0,835}$
Inălțimea H mm	300	600	900
"A" $D_1 = 36$ mm	$\lambda = 39(\text{Re}_E)^{-0,79}$	$\lambda = 52,5(\text{Re}_E)^{-0,87}$	$\lambda = 37(\text{Re}_E)^{-0,835}$
Inălțimea H mm	300	600	900
"B" $d_1 = 24$ mm	$\lambda = 1280(\text{Re}_E)^{-1,12}$	$\lambda = 500(\text{Re}_E)^{-1}$	$\lambda = 500(\text{Re}_E)^{-1}$
Inălțimea H mm	300	600	900
"B" $D_1 = 36$ mm	$\lambda = 324(\text{Re}_E)^{-0,92}$	$\lambda = 324(\text{Re}_E)^{-0,92}$	$\lambda = 276(\text{Re}_E)^{-0,9}$
Inălțimea H mm	300	600	900
"C" $d_1 = 24$ mm	$\lambda = 755(\text{Re}_E)^{-1,11}$	$\lambda = 167(\text{Re}_E)^{-0,685}$	$\lambda = 158(\text{Re}_E)^{-0,748}$
Inălțimea H mm	300	600	900
"C" $D_1 = 36$ mm	$\lambda = 302(\text{Re}_E)^{-0,92}$	$\lambda = 346(\text{Re}_E)^{-0,92}$	$\lambda = 550(\text{Re}_E)^{-1,04}$

nera unui regim tehnologic determinat îl are viteza fazei gazoase sau de vapori în stratul de umplură. Aceasta trebuie să fie mai mică decât viteza corespunzătoare fenomenului de "încercare", când curentul gazos împiedică curgerea lichidului prin strat sau chiar produce întoarcerea acestuia în coloană. Diferitele lucrări și rezultate prezentate în literatură^{197-204, 237-239}, precizează că pentru fiecare tip de umplură, viteza optimă se poate stabili numai pe cale experimentală. În felul acesta se pot determina constantele care intervin în relațiile deduse pentru calculul vitezei de încercare.

Determinările experimentale efectuate în cadrul prezentei lucrări au urmărit stabilirea dependenței dintre căderea de presiune în coloană, viteza fazei gazoase, intensitatea specifică de stropire, diametrul coloanei și înălțimea stratului de umplură precum și precizarea condițiilor de încercare și a domeniului optim de lucru pentru umpluturile studiate. Ca mediu gazos s-a lucrat cu aer la viteze variind între 0,01-1 m/s (viteză fictivă, calculată la secțiunea coloanei fără umplură), iar ca lichid de stropire, apă de rețea, la temperatura medie de 16°C și intensități specifice de stropire cuprinse între 0,6-3,0 m³/m²h.

Determinările experimentale s-au efectuat pe instalația prezentată anterior (fig. 31). Rezultatele sînt redate în diagrame logaritmice, sub forma dependenței dintre căderea de presiune în coloană și viteza fazei gazoase, pentru toate tipurile de umpluturi studiate la diferite înălțimi ale stratului și diferite intensități de stropire, (fig. 43-47).

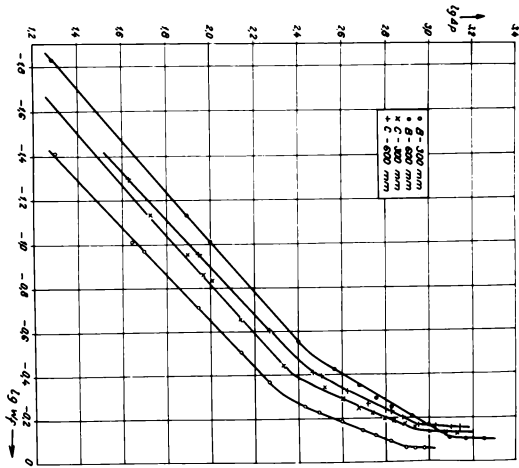


Fig. 43. Dependența dintre căderea de presiune și viteza aerului în coloana cu $D_1 = 24$ mm, și intensitatea de stropire $Q = 0,664 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$.

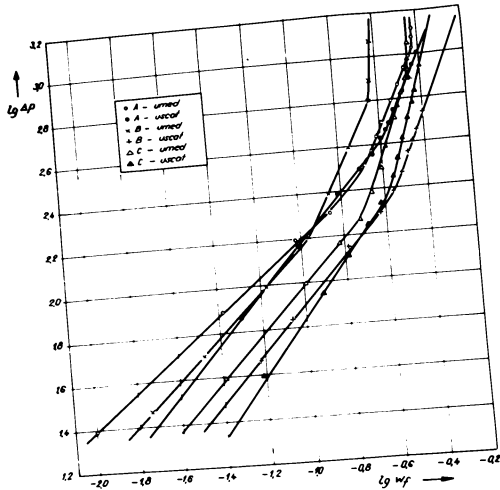


Fig. 44. Dependența dintre căderea de presiune și viteza aerului în coloana cu $D_1 = 36$ mm, pentru umpluturi uscate și stropite.

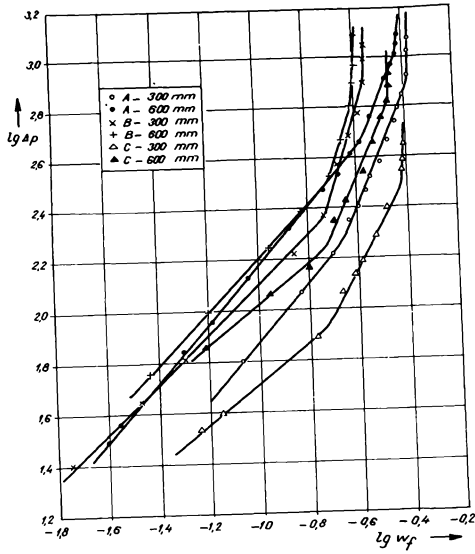


Fig. 45. Dependența dintre căderea de presiune și viteza aerului în coloana cu $D_1 = 36$ mm și intensitatea de stropire $Q = 0,664$ m³/m².h.

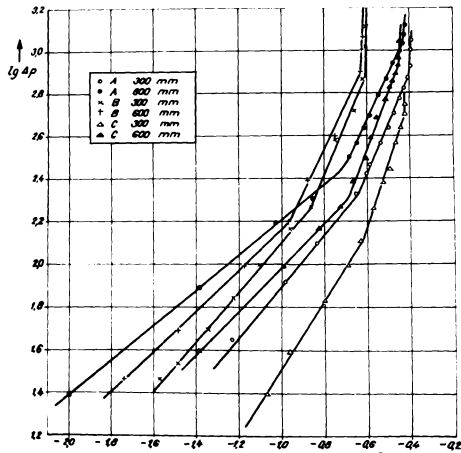


Fig. 46. Dependența dintre căderea de presiune și viteza aerului în coloana cu $D_1 = 36$ mm și intensitate de stropire $Q = 2,65$ m³/m².h.

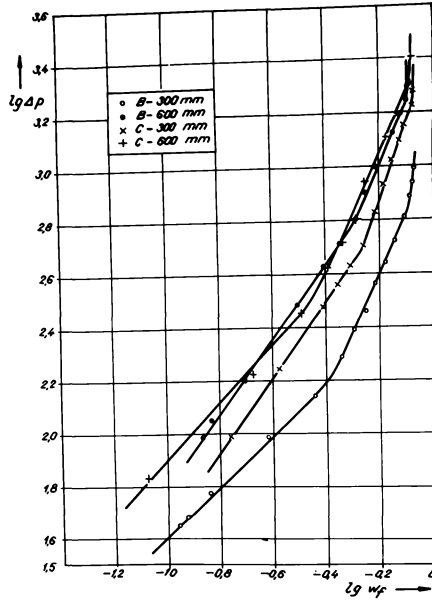


Fig. 47. Dependența dintre căderea de presiune și viteza aerului în coloana cu $D_1=24$ mm și intensitatea de stropire $Q = 2,65$ $m^3/m^2 \cdot h$.

Interpretarea acestor dependențe împreună cu analiza fenomenelor observate în coloană în timpul funcționării permit precizarea unor observații cu privire la regimul optim de lucru în cazul umpluturilor metalice inelare²⁴⁰:

1. Căderea de presiune este mai mare în coloana stropită comparativ cu coloana uscată (fig. 44) la aceeași viteză a aerului și aceeași înălțime a stratului de umplutură, cu diferențe foarte mari la umplutura de tip "B" și mult mai mici în cazul umpluturilor de tip "C" și "A". Aceasta se datorește unei repartizări neuniforme a lichidului, cu rețineri, sau

curgeri preferențiale prin canale formate în strat, ceea ce micșorează căderea de presiune în special la debite mici de stropire.

2. În toate condițiile studiate, s-a observat că pierderea de presiune în coloana stropită crește cu creșterea debitului de stropire, dar influența predominantă o are viteza aerului: fenomenul de înecare apare la anumite viteze ale aerului chiar și la debite mici de stropire.

În coloana cu diametrul de 36 mm, cea mai mare cădere de presiune o prezintă umplutura de tip "B" și în ordine descrescătoare "A" și "C" pe când în coloana cu diametrul de 24 mm, umplutura de tip "A" a avut o comportare critică, fenomenul de înecare producându-se instantaneu chiar la viteze mici ale aerului și debite mici de stropire.

3. Din graficele din fig. 43, 45, 46, 47, se observă că pentru toate umpluturile și în toate condițiile studiate, căderea de presiune crește cu viteza pînă la o anumită valoare, la care dreptele experimentale marchează o primă schimbare de pantă ce caracterizează momentul în care lichidul începe să fie reținut în strat, neuniform și cu scurgeri intermitente, indicînd influența reciprocă a celor două faze în contact. Valorile căderii de presiune la această limită sînt cu mult mai mari în cazul umpluturilor studiate, față de datele existente în literatură pentru umpluturi obișnuite^{197,200-202,204} (inele Raschig, și Berl, etc.).

Cea de a doua limită, cînd panta curbei experimentale devine practic infinită marchează propriu zis viteza de înecare. Analiza fenomenului din strat în jurul acestei valori arată formarea unei coloane mobile de lichid la

partea superioară a coloanei în care aerul barbotează și umplutura își pierde caracterul compact, deplasându-se în interiorul stratului de lichid. De asemenea se observă că domeniul optim de lucru pentru toate umpluturile studiate se situează la viteze mai mici decât cea corespunzătoare limitei inferioare; viteza optimă variază cu tipul de umplutură și la aceeași umplutură cu înălțimea stratului și cu intensitatea de stropire, coloanele pot funcționa prin barbotare în strat fix chiar în apropierea punctului de înecare.

4. La același tip de umplutură, aceeași înălțime a stratului și aceeași intensitate de stropire, viteza de înecare pentru umpluturile studiate este mai mică în coloana cu diametru mai mare; de asemenea umpluturile care dau căderi de presiune mai mari, dau și viteze de înecare mai mici și deci un interval mai restrâns de funcționare optimă.

5. Caracterul fenomenelor observate și al dependențelor stabilite pentru cele trei tipuri de umpluturi corespund cu cele existente în literatură pentru umpluturi obișnuite utilizate în procesele de transfer de masă, dar cu valori specifice ale parametrilor ce particularizează comportarea umpluturilor metalice studiate.

6. Toate umpluturile prezentate funcționează mai bine la înălțimi mici ale stratului, admitând viteze mai mari pentru gaz și intensități de stropire mai mari, ceea ce influențează favorabil procesele de transfer de masă.

Domeniul restrâns în care umpluturile studiate pot funcționa în condiții optime, scot în evidență și influența viscozității lichidului și a tensiunii superficiale, care poate determina efecte de perete în special în cazul umplu-

turilor de dimensiuni mici și în coloane de diametru mic; de aici și necesitatea respectării unui anumit raport între diametrul umpluturii și diametrul coloanei, specific pentru fiecare tip de umplură.

V.2.2. Determinări experimentale asupra eficacității coloanelor de rectificare cu umpluturi metalice.

Din studiile existente în literatură și citate parțial în prezenta lucrare (cap.V.1) rezultă că datele privind I.E.T.T. nu sînt în general bine reproductibile. Caracteristicile umpluturii, forma sa și în special modul cum este așezată în coloană, raportul între diametrul elementului de umplură și al coloanei, precum și dificultatea de a se realiza practic condiții adiabactice de lucru, determină modificări ale refluxului și în general ale regimului hidrodinamic al coloanei, implicînd și modificări în procesele de transfer de căldură și de masă ce au loc concomitent în aparat. Rezultă că pentru orice umplură utilizată în anumite condiții este necesară determinarea experimentală a eficacității cu considerarea influenței factorilor enumerați.

În cele ce urmează se prezintă concluzii rezultate din determinări experimentale proprii privitoare la funcționarea în condiții de reflux total și presiunea atmosferică, a unor coloane de rectificare de laborator cu umpluturi metalice ale căror caracteristici determinate sînt prezentate în tabela IX.

S-a studiat influența diametrului coloanei, a dimensiunii umpluturii, a înălțimii stratului, a intensității de fierbere și a concentrației amestecului inițial, asupra I.B.T.T. Determinările au fost efectuate cu amestec de tetraclorură de carbon și benzen, la presiunea atmosferică. Purițatea componentelor amestecului s-a verificat prin indicele de refracție și temperatura de fierbere după datele din literatură pentru componentii puri. Numărul de talere teoretice s-a calculat cu relația (37) iar volatilitatea relativă medie, pentru presiunea atmosferică, cu relația²⁴¹,

$$\mathcal{L}_m = 1,203 - 0,00203 x \quad (45)$$

în care:

x - % moli tetraclorură de carbon în lichid.

Concentrația componentelor s-a determinat prin indicele de refracție; datele asupra echilibrului lichid-vapori pentru amestecul studiat și dependența indicelui de refracție de concentrație s-au luat din literatură^{197,202}.

În fig.48 se prezintă schema instalației experimentale²⁴². Instalația este prevăzută cu termometre sau termoelemente 12, 13, 14, pentru controlul temperaturilor și dispozitivele 9 și 4 pentru colectarea probelor la baza și la vârful coloanei. Debitul de reflux se determină prin măsurarea volumului de lichid colectat în eprubeta gradată 10 într-un interval de timp determinat. Regimul termic al coloanei se stabilește prin valoarea constantă a tensiunii de alimentare a încălzitorului.

Determinările s-au efectuat pe coloane din sticlă cu diametrul interior de 24 mm, cu înălțimi ale stratului de 300 mm și 1400 mm și cu diametru interior de 36 mm la înălțimea

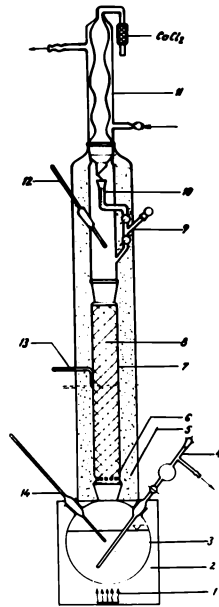


Fig. 43. Schemă instalației experimentale pentru stadiul rectificării.

1-încalzitor; 2,5-izolație termică; 3-baza coloanei; 4,9-colectoare pentru probe; 6-sifon; 7-coloană de sticlă; 8-amplutură; 10-eprubetă gradată; 11-refrigerent; 12,13, 14-termometru sau termocupluri.

stratului de apă de 900 mm. S-a lucrat la trei concentrații ale amestecului inițial, 28 %, 54 % și 74 % mol CCl_4 .

Volușul încălzirii s-a luat aproximativ de 10-15 ori mai mare ca reținerea, apreciată prin încălziri preliminare.

Valorile medii determinate pentru apă în cazul amestecurilor studiate și la și la înălțimea stratului de

300 cm se situează în limitelor:

Rețineră statică : 4 - 10 ml

Rețineră dinamică : 5 - 25 ml, funcție de debitul de stropire.

cea mai mare valoare fiind observată în cazul umpluturii "A" și "C". De asemenea se constată că rețineră crește cu creșterea debitului de stropire.

La începutul fiecărui experiment coloana s-a înecat prin asigurarea unui regim termic corespunzător, astfel încât la reducerea încălzirii după înecare umplutura să fie tot timpul umedă și scaldată în vapori, deci să nu se întreprindă refluxul. Prin aceasta se realizează în primul rând evacuarea aerului reținut în stratul de umplutură și se asigură rezultate mai reproductibile și valori mai mici ale I.L.T.T. Regimul termic optim s-a stabilit prin mai multe încercări și s-a menținut riguros constant.

Regimul staționar al coloanei s-a verificat prin valoarea constantă a refluxului în timp. Debitul de reflux a variat între 100-200 ml/h, în funcție de dimensiunile coloanei și ale umpluturii precum și de încălzirea termică a blazei.

Pentru toate experiențele probele de lichid-blază și distilat-vîrf, s-au lăsat când coloana a atins regimul staționar de funcționare și în cantități minime pentru a nu produce variații importante de concentrații în coloană și deci deranjarea echilibrului stabilit. Analiza acestor probe arată gradul de îmbogățire, iar valorile concentrațiilor determinate au permis determinarea numărului de talere teoretice și a I.L.T.T. aplicînd relația lui Fenske (Cap.V.1.).

In fig. 49 se prezintă variația I.P.T.T în funcție de debitul de reflux, pentru ambele coloane și două înălțimi ale stratului, la diferite concentrații ale amestecului.

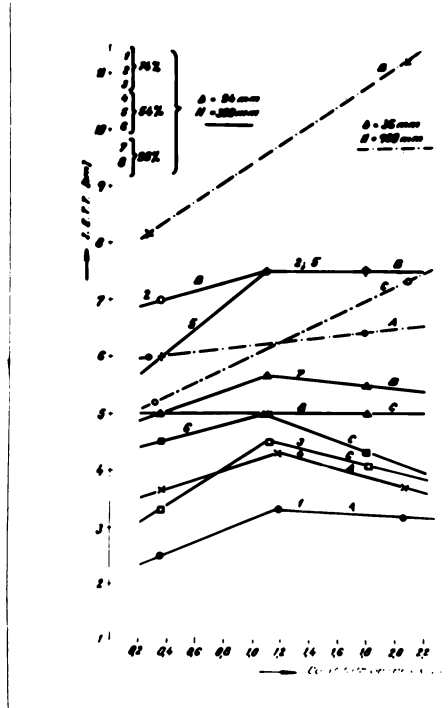


Fig. 49. Dependența între I.P.T.T. și debitul de reflux.

In tabela XII sînt prezentate rezultatele experimentale pentru coloana cu diametrul $D_1 = 36$ mm și $H = 900$ mm (înălțimea stratului) pentru ampliturile studiate.

In timpul experiențelor coloana a funcționat fără înecare, indiferent de felul ampliturii de regimul termic sau de compoziția amestecului. Rezultatele din tabelă se referă la concentrația de 74 % moli CCl_4 .

In tabela XIII sînt prezentate rezultatele experimentale pentru coloana cu diametru de 24 mm și înălțimea

stratului H = 1400 mm, pentru toate umpluturile studiate.

Tabela XII

Nr. crt.	Tipul de umplutură studiat	Tensiune (V)	Debit de reflux Q (1/h)	Conc. distilat (% moli) x_d	Conc. lichid (% moli) x_w	Volatilitate relativă α_m	Număr de talele n_t	I.E.T.T. (mm)
1.	A $\frac{D_{col}}{d_u} = 24$	100	0,274	86,0	72,5	1,056	15	60,0
		200	1,8	85,0	72,2	1,056	14	64,2
2.	B $\frac{D_{col}}{d_u} = 12$	100	0,269	83,0	72,5	1,056	11	82,0
		200	2,05	81,0	72,5	1,056	8	112,5
3.	C $\frac{D_{col}}{d_u} = 12$	100	0,313	87,3	69,5	1,062	17	50,0
		200	2,06	83,5	69,5	1,062	12	73,0

Tabela XIII

Nr. crt.	Tipul de umplutură	Tensiune (V)	Debit de reflux Q (1/h)	Conc. distilat x_d (% moli)	Conc. lichid x_w (% moli)	Volatilitate α_m	Număr de talele n_t	I.E.T.T.
1.	A $\frac{D_{col}}{d_u} = 24$	100	0,144	96,0	73,0	1,0548	39,0	36,0
2.	B $\frac{D_{col}}{d_u} = 12$	100	0,222	86,5	71,5	1,0579	16,0	87,5
3.	C $\frac{D_{col}}{d_u} = 12$	100	0,284	87,0	69,5	1,062	21,0	66,6

Coloana a funcționat normal numai la încălziri moderate, deci la debite mici de reflux. S-a observat o influență însemnată a concentrației de benzen în amestec, în sensul că

la concentrații mai mari de 25 % moli C_6H_6 (75 % moli CCl_4) coloana se înecă odată cu creșterea intensității de fierbere, indiferent de tipul de umplutură.

Tabela XIV "A"

Nr. crt.	Concentr. inițiale (% moli)	Tens. de alim. (V)	Debit de reflux Q (l/h)	Conc. distil. x_d (% moli)	Conc. lich. x_w (% moli)	Volat. relat. α_m	Nr. de talere n_t	I.E. T.T. (mm)
1.	54,0	100	0,36	77,8	65,0	1,071	9	33,3
		150	1,172	76,0	65,0	1,071	7	43,0
		200	2,06	77,25	64,5	1,072	8	37,0
2.	74,0	100	0,36	84,0	74,2	1,0524	12	25,0
		150	1,172	83,0	74,2	1,0524	9	33,3
		200	2,06	83,5	74,2	1,0524	9	33,3

Tabela XV "B"

Nr. crt.	Concentr. inițială (% moli) CCl_4	Tens. de alim. (V)	Debit de reflux Q (l/h)	Conc. distil. x_d (% moli)	Conc. lichid x_w (% moli)	Volat. relat. α_m	Nr. de talere n_t	I.E. T.T. (mm)
1.	28,0	100	0,36	42,5	21,0	1,1604	6	50
		150	1,105	40,0	21,0	1,1604	5,27	57
		200	1,8	40,5	21,0	1,1604	5,4	55,5
2.	54,0	100	0,36	74,0	64,5	1,072	5	60
		150	1,105	72,0	64,5	1,072	4	75
		200	1,8	72,0	64,5	1,072	4	75
3.	74,0	100	0,36	79,5	74,5	1,052	4,3	70
		150	1,105	78,5	74,5	1,052	4	75
		200	1,8	78,5	74,5	1,052	4	75

Tabela XVI "C"

Nr. crt.	Concentr. inițială (% moli) CCl_4	Tens. de alim. (V)	Debit de reflux Q (l/h)	Conc. distil. x_d (%moli)	Conc. lichid x_w (%moli)	Volat. relat. \mathcal{L}_m	Nr. de talere n_t	I.E. T.T. (mm)
1.	28,0	100	0,36	41,5	20,0	1,1624	6	50
		150	1,105	41,5	20,0	1,1624	6	50
		200	0,36	77,5	64,0	1,0731	7	45
2.	54,0	100	0,36	77,5	64,0	1,0731	7	45
		150	1,105	74,5	64,5	1,072	6	50
		200	1,8	74,5	63,5	1,074	7	43
3.	74,0	100	0,36	83,0	74,5	1,052	9	33,3
		150	1,105	81,5	74,5	1,052	7	45
		200	1,8	82,0	74,5	1,052	7,35	41

În tabelele XIV, XV, XVI, sînt prezentate rezultatele experimentale pentru coloana cu diametrul $d_1 = 24$ mm și înălțimea stratului $H = 300$ mm, pentru cele trei tipuri de umpluturi studiate.

La aceste determinări umplutura „A” a avut o comportare critică la concentrații mai mari de 50 % moli C_6H_6 . În toate celelalte cazuri coloana a funcționat, fără întreruperi prin înecare, indiferent de regimul termic și de compoziția amestecului.

Apariția fenomenului de înecare odată cu creșterea concentrației benzenului chiar la intensități minime de fierbere, în cazul coloanelor de diametru mic a sugerat încercarea coloanelor cu fiecare din cei doi componenți ai amestecului, separat, modificînd înălțimea stratului de umplutură. În

cazul distilării benzenului, pentru toate cele trei tipuri de umpluturi, coloana s-a înecat aproape instantaneu indiferent de înălțimea stratului chiar la încălziri moderate ale lichidului din fierbător. În cazul distilării tetraclorurii de carbon coloana a avut o comportare normală în orice condiții (intensitate de fierbere, umplutură, înălțimea stratului).

În aceeași idee s-a încercat funcționarea coloanelor cu umplutura fracționată în straturi de 100 mm cu intervale libere de 30 mm. Fenomenele au fost identice cu cele observate în coloane cu umplutură compactă.

Din această comportare se poate aprecia că asupra procesului de rectificare au o influență însemnată proprietățile fizice ale componentilor amestecului (densitatea, vîscozitatea, căldurile molare de vaporizare, tensiunea superficială, etc.). Vîscozitatea diferită a celor două lichide (benzen și tetraclorură de carbon) duce la o distribuire diferită a refluxului în coloană. Benzenul care prezintă o vîscozitate mult mai mică se adună în cantitate mai mare la partea inferioară a stratului ; valorile căldurilor molare de vaporizare ale benzenului și tetraclorurii de carbon fiind apropiate rezultă că același volum de vapori proveniți din distilarea benzenului vin în contact cu o cantitate mai mare de reflux determinînd prin aceasta înecarea coloanei. Pe de altă parte așezarea neuniformă a umpluturii și deci variația secțiunii de trecere în special la coloane de diametru mic are ca efect rețineri sau antrenări de lichid ceea ce favorizează înecarea coloanei.

Rezultatele experimentale, împreună cu analiza fenomenelor observate în timpul determinărilor permit precizarea unor concluzii referitor la funcționarea cu eficacitate maximă a coloanelor cu umpluturi inelare în procesul de rectificare.

1. În toate condițiile studiate, micșorarea diametrului spirei a produs o micșorare a I.E.T.T. prin mărirea suprafeței de contact între fazele în contracurent.

2. Eficacitatea acestor coloane este influențată sensibil de raportul dintre diametrul coloanei și al elementului de umplutură, precum și de raportul dintre dimensiunea umpluturii și înălțimea stratului. La același diametru și aceeași umplutură valoarea I.E.T.T. scade cu micșorarea înălțimii stratului. Numărul de talere teoretice nu crește proporțional cu înălțimea stratului; în schimb cu creșterea înălțimii crește considerabil căderea de presiune în coloană ceea ce mărește I.E.T.T..

3. Valoarea mică a I.E.T.T. pentru coloanele cu diametru mic nu poate fi realizată în cazul coloanelor cu diametru mare. Chiar dacă umplutura, compoziția amestecului și încărcarea termică a coloanei sînt aceleași viteza mai redusă în coloana cu diametru mare înrăutățește transferul de căldură și de masă în diferite secțiuni ale coloanei ceea ce micșorează eficacitatea de separare. Totuși în cazul umpluturilor din spire metalice de diametru mic este recomandabil să se lucreze la încălcări termice mici, corespunzătoare unor debite de reflux mai mici de 400 ml/h; în caz contrar se atinge instantaneu punctul de înecare.

4. În ce privește influența compoziției amestecului asupra I.E.T.T. s-a constatat că scăderea conținutului

de benzen micogorează I.E.T.T.

Comparând rezultatele experimentale se poate aprecia că cea mai bună comportare au avut-o coloanele cu umplutură de tip "A" și "C" la înălțimi mici ale stratului, intensități mici de fierbere și concentrații reduse de benzen în amestecul inițial, realizând I.E.T.T. mai mici și o îmbogățire mai bună de CCl_4 la vârful coloanei.

Fracționarea stratului de umplutură nu modifică esențial eficacitatea coloanelor.

Studiul coloanelor cu umpluturi din spire metalice scoate în evidență o eficacitate bună de separare dar numai în anumite condiții de lucru și constructive; mărimile care influențează în general procesele de transfer de masă și de căldură în coloane cu umpluturi au o pondere selectivă asupra fiecărui tip de umplutură.

Eficacitatea umpluturilor studiate se situează în limitele admise pentru coloanele de rectificare cu capacitate bună de separare.

V.2.3. Studii experimentale privind rectificarea sub presiune a tetraclorurii de zirconiu și hafniu.

Informațiile existente în literatură referitor la distilarea amestecului de tetracloruri de zirconiu și hafniu precum și echilibrele de fază determinate pentru acest sistem^{73, 75-89, 91} scot în evidență dificultăți esențiale în realizarea practică a acestui proces, determinate de necesitatea de a conduce rectificarea în apropierea punctului critic și într-un interval redus al stării lichide, temperaturi

și presiuni ridicate și limite severe pentru acești parametri, mediu de lucru anhidru, precum și agresivitate pronunțată față de materialele obișnuite în construcția utilajului chimic.

Din datele prezentate (tab. III pg. 38 și tab. IV pg. 39) rezultă că intervalul de existență al stării lichide, determinat de diferența dintre temperatura critică și temperatura corespunzătoare punctului triplu este de circa 68°C la ZrCl_4 și 17°C la HfCl_4 .

Tetraclorurile de zirconiu și hafniu sublimă la presiunea atmosferică la temperaturile de 331°C ZrCl_4 și $313,7^{\circ}\text{C}$ HfCl_4 , ceea ce impune presiuni superioare presiunii atmosferice pentru a le aduce în stare topită și anume, $22,8 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ în cazul ZrCl_4 și $45,9 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ în cazul HfCl_4 , corespunzătoare punctului triplu și respectiv pentru temperaturi de fierbere cuprinse între $457-484^{\circ}\text{C}$, ca limite între care trebuie să se realizeze distilarea amestecului, presiunea în sistem este cuprinsă între $28 \cdot 10^5 - 43,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Temperatura minimă în condensator, trebuie să fie cu $2-3^{\circ}\text{C}$ mai mare decât temperatura de topire, iar temperatura maximă, cu $10-12^{\circ}\text{C}$ mai mică decât temperatura critică pentru a se asigura formarea refluxului în coloară. Evident, în această situație, diferențele minime de temperatură în condensator (diferența între temperatura maximă și minimă), sînt de circa 58°C la ZrCl_4 și 8°C la HfCl_4 .

Între proprietățile care concoură favorabil la realizarea practică a rectificării, se remarcă valoarea ridicată a volatilității relative a amestecului de Zr(Hf)Cl_4 , ($\alpha = 2$)⁸⁰, vîscozitatea redusă a topiturilor și tensiunea superficială mică, determinată de apropierea de punctul critic, cînd tensiunea superficială devine zero.

Realizarea rectificării în apropierea stării critice, pe de o parte favorizează procesul de vaporizare-condensare, variația entalpiei de vaporizare fiind nulă la punctul critic, pe de altă parte, existența fazei lichide în aceste condiții, impune respectarea limitelor de temperatură și presiune prescrise.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele încercărilor experimentale proprii privind rectificarea tetraclorurii de zirconiu (cu hafniu) în instalația de laborator, pe care am construit-o în scopul stabilirii condițiilor de rectificare specifice, legate de funcționarea coloanelor cu umpluturi metalice, cu faza lichidă în stare de topitură, la presiuni și temperaturi ridicate.

Ansamblul instalației experimentale cu accesoriile de măsură și control, este prezentat în fig. 50.

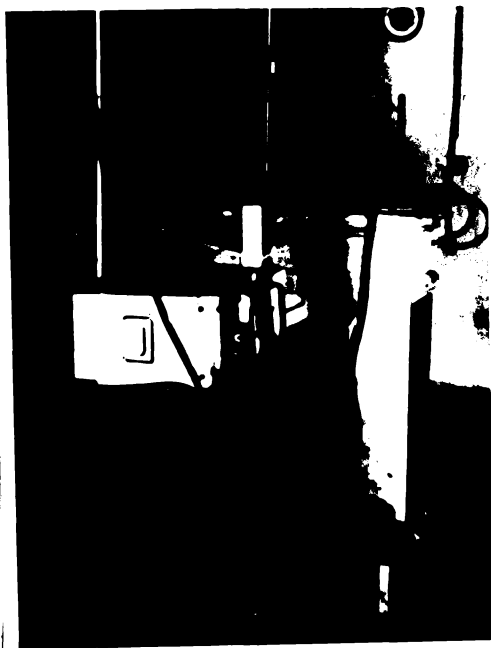


Fig. 50. Instalația experimentală pentru rectificarea tetraclorurii de zirconiu (cu hafniu);

Coloana de rectificare și cuptorul sînt prezentate în detaliu în fig. 51, iar în fig. 52 este arătat condensatorul coloanei de rectificare.

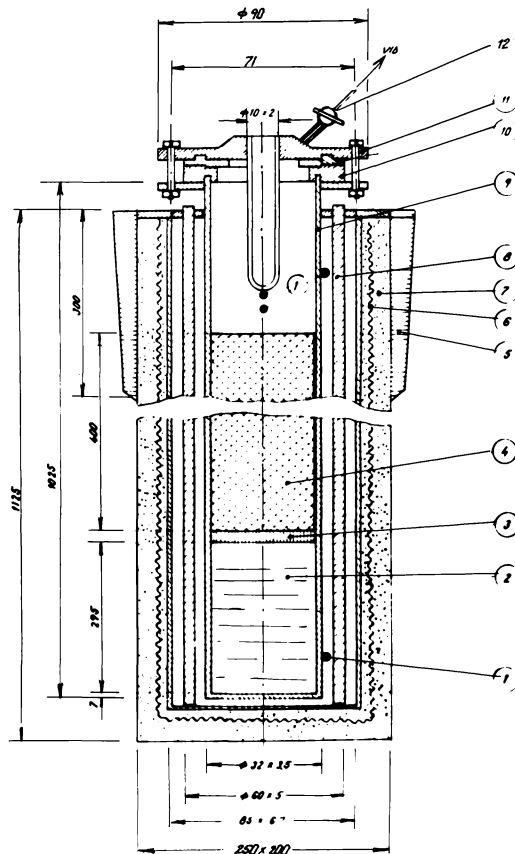


Fig. 51. Detaliile coloanei de rectificare și ale cuptorului.

1-puncte pentru măsurarea temperaturii; 2-blaza coloanei de rectificare; 3-suport pentru umplură; 4-strat de umplură; 5-izolație suplimentară; 6-rezistențe de încălzire; 7-cuptorul și stratul principal de izolație; 8-tub metalic pentru egalizarea temperaturii; 9-corpul coloanei de rectificare; 10-garnituri din teflon grafitat; 11-flanșa capac a coloanei împreună cu tubul condensator; 12-robinet pentru legarea instalației la pompa de vid.

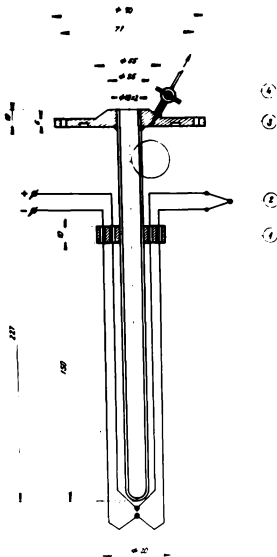


Fig. 52. Condensatorul coloanei de rectificare.

1-inele de susținerea termocoplului diferențial; 2-termocplu diferențial (firele sînt izolate cu capilare de cuarț); 3-flanșă-capac cu tub condensator; 4-robinet.

Coloana de rectificare s-a construit pe baza unui calcul de dimensionare mecanică, pentru condițiile de temperatură și presiune impuse de proces, iar verificarea de rezistență s-a făcut la rece, la presiunea de $250 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Coloana este realizată sub forma unui cilindru din oțel inoxidabil, de secțiune constantă pe toată lungimea, cu asamblări prin suduri și flanșe. La capacul coloanei este sudată o țevă, închisă la capătul introdus în coloană și deschisă în locul de asamblare la capac - pentru a permite o eventuală răcire cu aer - adaptare care constituie condensatorul coloanei de rectificare.

Stuțul cu robinet sudat la capac permite legarea coloanei la instalația de vid, la pornire.

Ca material de umplutură servesc spirale din sîrmă nichelată, avînd dimensiunile și caracteristicile hidrodina-

mice studiate în cadrul prezentei lucrări și redată în tab. IX pg. 97.

Stratul de umplutură are înălțimea de 350 mm, iar I.E.T.T. determinată față de amestecul etalon $C_6H_6-CCl_4$, variază în funcție de dimensiunile coloanei, încărcarea termică, concentrația amestecului și debitul de reflux, între 30-40 mm, reprezentând aproximativ 10 talere teoretice, în cazul amestecului etalon $C_6H_6-CCl_4$. Desigur, la distilarea amestecului de tetracloruri de zirconiu și hafniu, este de așteptat o scădere simțitoare a eficacității, determinată de scăderea coeficienților de difuziune în apropierea punctului critic.

Regimul termic al coloanei s-a stabilit pe baza unui mare număr de încercări preliminare fără încărcătură, utilizând cuptorul electric atât pentru încălzire cât și pentru asigurarea unor condiții adiabactice pe lungimea coloanei, necesare procesului de rectificare.

Cuptorul electric, de formă prismatică cu secțiune dreptunghiulară (dimensiunile sînt date în fig. 51), este construit cu rezistențe secționare, alimentate independent, în intenția de a elimina gradientii de temperatură care există în mod normal la cuptoarele cu rezistență, din cauza pierderilor calorice la capete.

În fig. 53 este prezentată schema de alimentare și control a cuptorului, iar în fig. 54, graficul de distribuție a temperaturilor pe lungimea cuptorului, la diferite încărcări termice.

Executarea practică a aparaturii în întregime și a tuturor pieselor, s-a realizat în atelierul laboratorului de Operații și Utilaje în industria chimică și a Centralui de Chimie din Timișoara, după planurile de execuție personale.

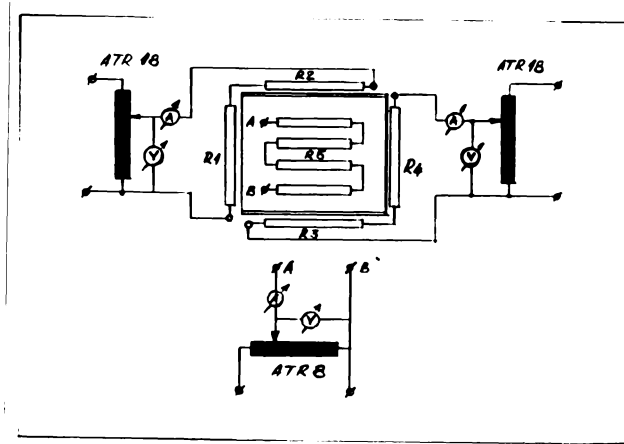


Fig. 13. Schema de alimentare și control a cuprului.

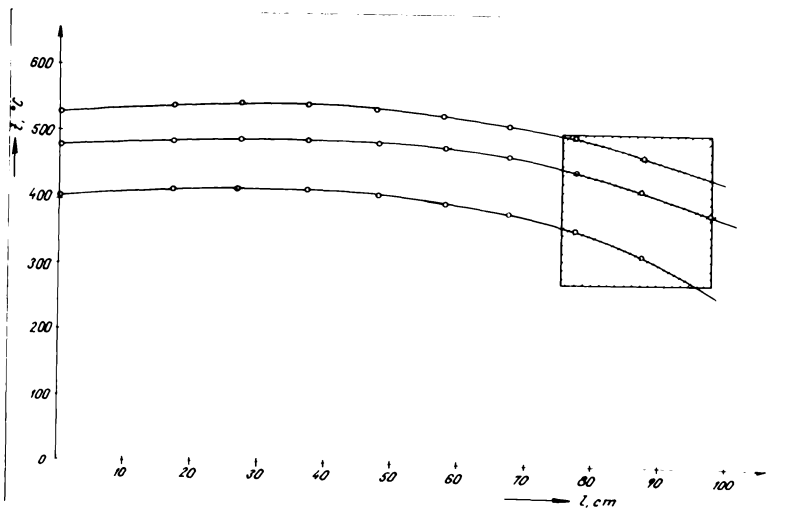


Fig. 14. Distribuția de distribuție a punctelor pe lungimea cuprului.

Controlul temperaturii în blază coloanei de rectificare și în zona condensatorului se face cu ajutorul unor termoelemente din Ni-NiCr, etalonate și urmărite în mod continuu de un voltmetru digital.

Eficacitatea unui proces de rectificare, este influențată atât de caracteristicile constructive și hidrodinamice ale umpluturii cât și de factorii termici, care determină un anumit raport de reflux și care corelează îmbogățirea realizată la vârful coloanei, cu dimensiunile constructive ale acesteia.

Rezultatele semnalate în literatură^{73, 75-31}, cu privire la purificarea tetracloxurii de zirconiu prin rectificare și citate în prezenta lucrare, nu conțin date cu privire la măsurarea refluxului. Unele valori prezentate și apreciate ca orientative de către autorii respectivi, nu pot constitui o bază de calcul pentru coloanele de rectificare și un control asupra eficacității de separare. De aceea a trebuit să se întreprindă încercări proprii în această direcție.

Pe baza unor observații cu privire la sesizarea formării și desprinderii bulelor de pe suprafețe încălzite, în procesul de transfer de căldură la fierbere²⁴³, ne-am propus elaborarea unei metode indirecte de măsurarea refluxului, prin diferența de temperatură sesizată de două termoelemente legate diferențial, în momentul căderii picăturii "reci", de pe o sudură aflată pe suprafața condensatorului la vîrf, pe cealaltă sudură "caldă", aflată în permanent contact cu vaporii ce alimentează condensatorul coloanei de rectificare. Prin încercări preliminare s-a stabilit că distanța optimă între cele două suduri este de 6-10 mm, în funcție de mărimea picăturii.

Momentul căderii picăturii respectiv diferența de temperatură între vapori și picătura de lichid este sesizată de un milivoltmetru înregistrator. Cunoșcând viteza de deplasare a tamburului pe care este înfășurată hîrtia înregistratoare, volumul corespunzător unui număr de picături și numărul de picături, determinat de frecvența picurilor înregistrate de aparat, se poate deduce debitul de reflux.

Metoda²⁴⁴ permite determinarea refluxului în coloane metalice închise și oferă posibilitatea de reglare automată a unui coloane de rectificare, corectînd încălzirea, în funcție de debitul de reflux necesar pentru un anumit proces de separare. Este aplicabilă în cazul instalațiilor de laborator sau pilot, cu condiția de a se înlătura condensarea vaporilor pe pereții coloanei, la vîrf, și de a dirija acest proces pe suprafața condensatorului.

În toate determinările efectuate pentru punerea la punct a metodei, s-a lucrat la reflux total.

Încercările au fost făcute cu apă și cu alți solvenți cu puncte de fierbere diferite și în prima etapă în instalația de sticlă prezentată în fig. 55.

S-a lucrat în cazul apei, cu refrigerent cu suprafață de răcire închisă în contact cu vaporii (refrigerent Ostrogovich) și cu refrigerent cu reflux, atât pentru apă, cît și pentru alți solvenți utilizați, (CH_3OH , $T_f = 64,7^\circ\text{C}$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $T_f = 179^\circ\text{C}$). Sifonul etalonat s-a prevăzut pentru controlul volumului de lichid corespunzător unui număr de picături formate prin condensare. Valorile obținute cu ajutorul relațiilor cunoscute²⁴⁵, cu privire la calculul volumului maxim al unei picături desprinse de pe o suprafață

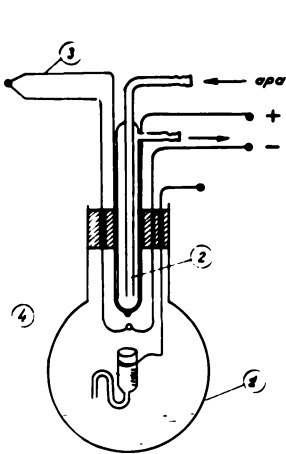


Fig. 55. Dispozitiv pentru măsurarea refluxului.
1-balon de sticlă; 2-refrigerent închis (Ostrogovich), sau cu reflux; 3-fire de termocuplu; 4-sifon etalonat, pentru măsurarea volumului picăturilor scurse.

plană²⁴¹, și care ține seama de densitatea lichidului și tensiunea sa superficială, sînt mult prea mari și nu se încadrează în limita valorilor reale medii, măsurate pentru solvenții utilizați, atât la rece cît și la cald.

În toate încercările efectuate, încărcarea termică a încălzitorului, s-a stabilit astfel ca debitul de reflux să se situeze în limitele obișnuite pentru coloanele cu umpluturi metalice inelare și la dimensiunile constructive cu care s-a lucrat²⁴².

În fig. 56 se redă graficul de reflux, obținut la distilarea apei și condensarea vaporilor pe un refrigerent Ostrogovich.

Rezultatele obținute la mai multe încercări sînt în concordanță și corespund unui debit mediu de reflux de

²⁴¹Formula cu care s-a verificat nu corespunde în ceea ce privește dimensiunile unităților folosite, ea este deci probabil greșit reproducă, în lucrarea citată.

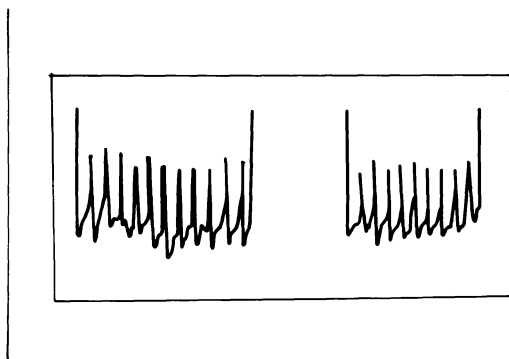


Fig. 56. Graficul de reflux la distilarea apei (refrigerent Ostrogovich).

2,54 ml/minut. Înălțimea relativ mare a picurilor sugerează o diferență mare de temperatură între vapori și lichid și poate fi sesizată și cu un milivoltmetru obișnuit.

În fig. 57 sînt prezentate graficele de reflux, la distilarea apei, a metanolului și a 1,2-diclor benzenului și condensarea vaporilor pe un refrigerent cu reflux.

Din calculele efectuate pe baza graficelor de mai sus, rezultă următoarele valori pentru reflux, calculate ca medie a mai multor determinări (tab.XVII); în tabelă sînt date pentru comparare și valorile unor constante fizice ale solventilor utilizați.

Înălțimea cu mult mai mică a picurilor obținute la înregistrare indică o diferență mai mică de temperatură între temperatura vaporilor și a picăturii, explicabilă prin faptul că lichidul fiind permanent în contact cu vaporii de-a-lungul suprafeței de răcire, se încălzește și diferența de temperatură între lichid și vapori se micșorează simțitor.

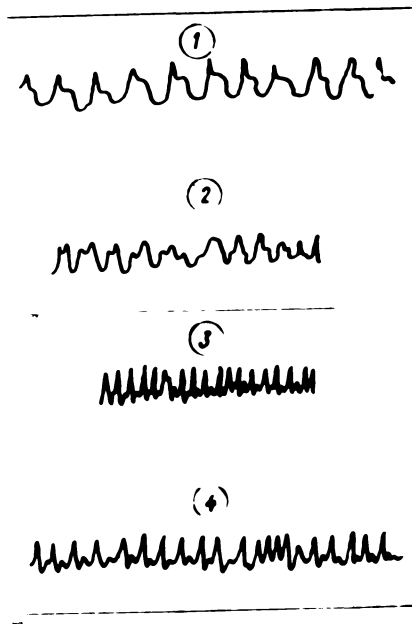


Fig. 57. Graficul de reflux la condensarea vaporilor pe un refrigerent cu reflux.

1-apă; 2- 1,2-diclor benzen; 3-metanol la fierbere intensă; 4-metanol la fierbere mai lentă.

In cazul apei, refluxul măsurat este uniform, rezultatele sînt concordante și reproductibile.

Volatilitatea mult mai ridicată a metanolului comparativ cu apa, face ca la același volum de lichid și încălzire termică (debit de vaporizare), cantitatea de reflux să fie

Tabela XVII

Solventul	Temperat. de fierbere $T, ^\circ\text{C}$	Vîscozitatea la temp. de fierb. η $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$	Densitatea la 20°C ρ Kg/m^3	Tensiunea superficială la 20°C γ N/m	Cantitatea de reflux Q ml/minut
Apa	100	$0,25 \cdot 10^{-3}$	1000	$72,8 \cdot 10^{-3}$	1,335
1,2-diclor benzen	179	$0,15 \cdot 10^{-3}$	1300	$22,2 \cdot 10^{-3}$	1,990
Metanol	64,7	$0,43 \cdot 10^{-3}$	792	$32,9 \cdot 10^{-3}$	a: 2,700 b: 4,050
a : fierbere lentă; b : fierbere intensă.					

mai mare. Aceasta determină o frecvență cu mult mai mare de cădere a picăturilor, față de cea înregistrată de milivoltmetru (aparatură prezintă o inerție mecanică față de frecvența rapidă de cădere a picăturilor). Refluxul este neuniform, rezultatele obținute nu au prezentat o reproductibilitate evidentă.

Analiza fenomenelor observate la distilarea 1,2-diclor benzenului, ca, dimensiunea mai mare a picăturilor, desprinderea lor mai greoaie și apariția unor răbufniri, corelată cu alura graficului care arată existența unor picuri suprapuse, sugerează influența asupra procesului de vaporizare-condensare a naturii fluidului și deci a proprietăților sale fizice.

Verificarea metodei într-un spațiu complet închis și opac s-a făcut pe instalația prezentată în fig. 51, la distilarea antracenului ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)²⁴⁷ :

- Temperatura de topire 216°C ($p = 760$ mm col Hg)
- Temperatura de fierbere 341°C ($p = 760$ mm col Hg)
- Temperatura de fierbere 400°C ($p = 2000$ mm col Hg)

Regimul termic al coloanei s-a stabilit prin mai multe încercări corespunzător temperaturii de 400°C , cu viedarea prealabilă a instalației la aproximativ 10 mm col Hg, pînă la temperatura de 100°C .

În scopul măsurării refluxului, la condensatorul coloanei (fig. 52) s-au adoptat două inele din oțel inoxidabil prevăzute cu cîte patru orificii prin care s-au introdus patru tuburi capilare de cuarț, de lungime aproximativ egală cu a condensatorului, pentru susținerea și izolarea celor patru fire de termocuplu. Termoelementele s-au confecționat din sîrmă de NiCr-Constantan, cu diametrul de 0,1 mm, care au fost trase printre cele două garnituri din teflon ale capacului, ecranate și legate la milivoltmetrul înregistrator.

Coloana a fost încălzită treptat pe rezistențele de bază și laterale, astfel ca la temperatura de regim (400°C) temperatura în condensator să nu fie mai mică de $250-300^{\circ}\text{C}$. Durata pînă la atingerea regimului staționar al coloanei este de circa 6-7 ore, verificat prin constanta temperaturilor în timp și alura graficelor de reflux, redată în fig. 53. De la caz la caz, condensatorul a fost răcit prin introducerea unui curent foarte slab de aer.

Din graficele prezentate se distinge net momentul stabilizării coloanei, rezultatele sînt reproductibile și în perfectă concordanță la mai multe încercări și pentru diferite condiții de temperatură și presiune. Debitul de reflux variază în cazul încercărilor prezentate mai sus, între 0,6-0,8 ml/minut, în funcție de viteza de vaporizare stabilită.

Distilarea antracenului a constituit totodată și o verificare a instalației, în vederea distilării tetraclorurii

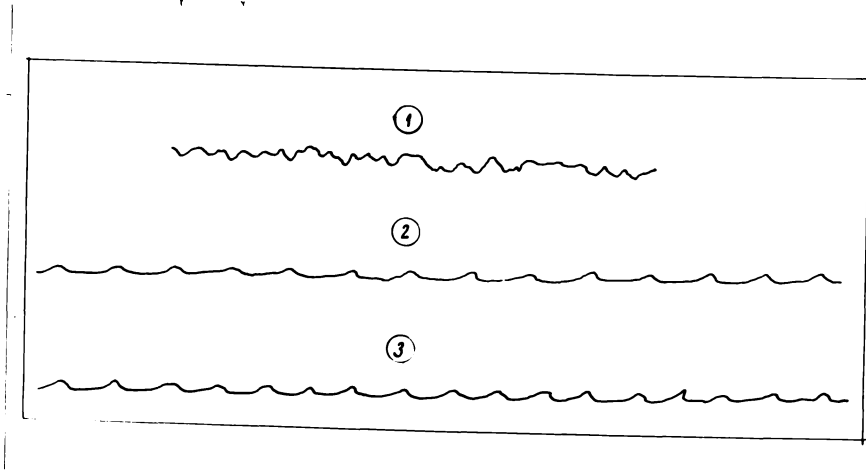


Fig. 58. Graficele de reflux la distilarea antracemului.
1-coloană nestabilizată; 2-coloană stabilizată;
3-coloană stabilizată, reflux mai mare.

de zirconiu. La toate încercările efectuate, coloana a funcționat cu reflux total.

În concluzie, metoda preconizată de măsurarea refluxului, în coloane închise și care nu oferă posibilitatea de urmărire directă a acestuia, a dat rezultate bune și reproductibile la mai multe încercări și în condiții experimentale diferite. Metoda însă, suportă încă îmbunătățiri în ce privește precizia realizată, și anume, referitor la corelarea mai strânsă a refluxului cu încărcarea termică dirijată a blazei de distilare și extinderea pe intervale mai mari de temperaturi și presiuni.

Distilarea tetraclorurii de zirconiu (cu hafniu) a impus rezolvarea unor probleme tehnice legate de alimentarea coloanei cu materie primă în condiții anhidre, stabilirea

regimului termic, etanșarea coloanei, etc. Schema instalației experimentale a fost prezentată în fig. 51.

Alimentarea cu materie primă s-a făcut direct, adaptând coloana la o cameră anhidră (fig. 65), prin intermediul unei flanșe suplimentare cu garnitură de cauciuc. În felul acesta, încărcarea cu substanță, introducerea suportului pentru umplutură, a umpluturii și a condensatorului s-a făcut într-un spațiu închis, vidat în prealabil și alimentat cu un curent slab de azot sau aer uscat. Prin această adaptare simplă se elimină dificultățile constructive legate de alimentarea directă a coloanei în cuptor dintr-un sublimator special.

Cantitatea de materie primă introdusă în coloană s-a stabilit pe baza unui calcul prealabil, ținând seama de volumul coloanei în condițiile de lucru, de reținerea umpluturii, de cantitatea de lichid necesară în blază pentru a avea un debit constant de vapori și de proprietățile fizice ale amestecului în stare solidă, lichidă și de vapori. Condițiile de lucru s-au stabilit calculând presiunile de vapori ale componentelor pure^{78, 80, 82, 84}, la temperaturi cuprinse între 450-484°C și o presiune totală în sistem calculată, ținând seama de compoziția amestecului. S-au fixat următoarele condiții de lucru:

Temperatura : 450-484°C

Presiunea $35 \cdot 10^5 - 40 \cdot 10^5$ N/m²

În această situație, temperatura în zona condensatorului este 425-440°C, iar cantitatea de substanță introdusă în coloană este de aproximativ 200 gr.

La începutul fiecărei experiențe coloana s-a vidat la circa 10 mm col Hg pînă la temperatura de 150-200°C.

Stabilirea regimului termic pentru condițiile precizate s-a făcut prin mai multe încercări prealabile, fără alimentarea coloanei cu materie primă.

Încălzirea, a fost condusă la început mai lent la bază și mai puternic pe rezistențele laterale, pentru a se evita transportul tetraclorurii în zonele de temperatură scăzută, și apoi s-a reglat în conformitate cu condițiile precizate.

Toate experimentările au fost conduse la reflux total. Timpul de lucru cu încălzirea coloanei, pînă la stabilirea refluxului a fost de 6-7 ore și lucrul efectiv la reflux total 1-2 ore.

Etanșarea coloanei a constituit o problemă dificilă nu numai din cauza condițiilor de presiune și temperatură, ci și din cauza măsurării refluxului prin metoda descrisă anterior și care implică scoaterea firelor de termocuplu (4 fire) printre cele două garnituri ale capacului, precum și din cauza agresivității mediului, ceea ce a determinat excluderea garniturilor metalice. S-au încercat diverse materiale, clingherit, teflon alb, teflon grafitat, etc., la cald și sub presiune, determinîndu-se rezistența electrică la o diferență de potențial de 2000 V. Cea mai bună în condițiile arătate s-a dovedit garnitura de teflon grafitat, care după mai multe determinări succesive a suferit o deformare neînsemnată. Valorile determinate pentru diferite materiale sînt prezentate în tabela XVIII, pentru comparare alături de cele corespunzătoare tuburilor ceramice pentru termocuple. S-a lucrat cu fire cu diametrul de 1,5 mm dispuse în material la distanța de 10-15 mm.

Tabela XVIII

Materialul	Tensiune γ	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Rezistența $\text{M}\Omega$
Teflon alb	2000	20	2500
Teflon alb	2000	300	1700
Teflon grafitat	2000	20	2300
Teflon grafitat	2000	400	1200
Tubugoare ceramice	2000	400	150

În fig. 59 și 60 se prezintă graficele de reflux în cazul rectificării tetraclorurii de zirconiu (cu hafniu), din care se poate urmări evoluția procesului de rectificare, din momentul apariției refluxului, pînă la stabilizarea acestuia.

Ca valori medii pentru mai multe determinări, debitul de reflux se situează în jurul valorii de 1,94 ml/minut în cazul unor temperaturi de regim mai mici și 2,63 ml/minut, în cazul unor încărcări termice mai mari. Valorile obținute se situează în limitele valorilor obținute la distilarea apei la presiunea atmosferică.

În cazul rectificării tetraclorurii de zirconiu (hafniu) rezultatele sînt reproductibile și concordante în diferite condiții de temperatură și presiune, dar momentul stabilizării coloanei nu este așa de net ca în cazul distilării antracenului. Frecvența neregulată de cădere a picăturilor și înălțimea diferită a picurilor indică variații ale diferenței de temperatură dintre lichid și vaporii care rezultă fie în urma unor procese de supraîncălziri însoțite de răbufniri, fie chiar încercarea coloanei.

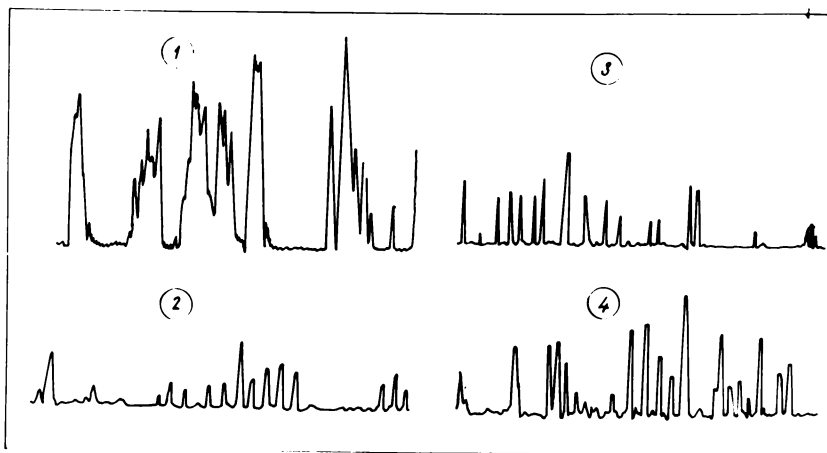


Fig. 59. Graficele de reflux la distilarea $Zr(HF)Cl_4$, și încălzire termică corespunzătoare la $490^{\circ}C$, temperatură maximă în blază.
1-coloana nestabilizată; 2-în curs de stabilizare; 3,4 -coloană stabilizată.

Aceste fenomene sînt posibile și pot fi determinate și de faptul că secțiunea coloanei este identică cu a blăzii de distilare, ceea ce nu s-a putut evita, din cauza disponibilităților limitate de realizare a acestei instalații.

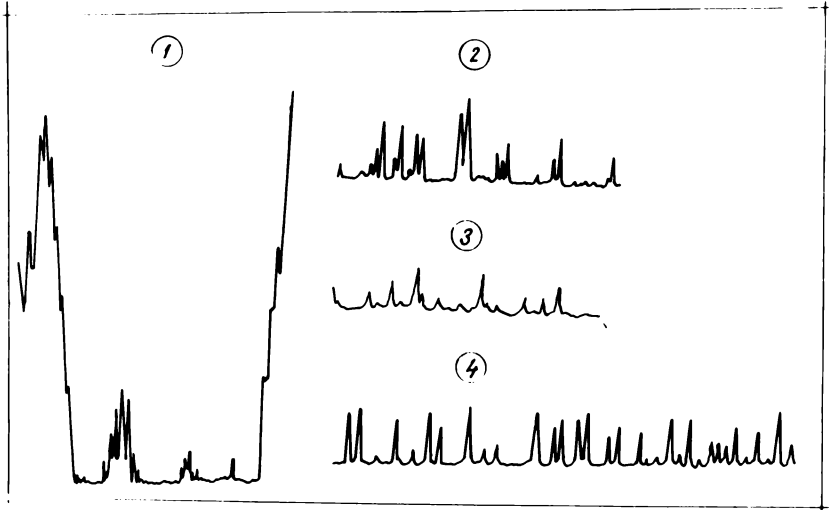


Fig. 60. Graficele de reflux la distilarea $Zr(HF)Cl_4$ și temperatura maximă de regim de $480^{\circ}C$, în blază. 1-coloană nestabilizată; 2-în curs de stabilizare; 3,4-coloană stabilizată.

Deasemenea procesul de transfer de căldură în apropierea punctului critic, comportarea la fierbere a lichidelor cu tensiuni superficiale reduse, pot influența procesul de rectificare. În limita datelor cunoscute din literatură și prezentate în lucrare, referitor la proprietățile fizice ale tetraclorurii de zirconiu în apropierea punctului critic, s-a calculat coeficientul parțial de transfer de căldură la fierbere și încărcarea termică critică reprezentând limita de trecere de la regimul de fierbere în bule (nuclear) la cel pelicular. Valorile calculate cu relațiile cunoscute¹⁹⁴ sînt:

$$q_{cr}^{ZrCl_4} = 4,11 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$$

$$\alpha_{cr}^{ZrCl_4} = 2,25 \cdot 10^2 \text{ W/m}^2 \cdot \text{grad}$$

Comparativ, valorile pentru apă în apropierea stării critice (216.10^5 N/m^2 și 373°C) sînt,

$$q_{\text{cr}}^{\text{apă}} = 1,45.10^6 \text{ W/m}^2$$

$$d_{\text{cr}}^{\text{apă}} = 2,5.10^5 \text{ W/m}^2.\text{grad}$$

Se observă că tetraclorura de zirconiu admite în apropierea stării critice coeficienți de transfer cu mult mai mici, deci un transfer de căldură mai slab, dar la încălziri termice corespunzător mult mai mici. Trecerea mai ușoară în domeniul fierberii peliculare poate explica apariția răbufnirilor și chiar înecarea coloanei și prin aceasta dereglarea procesului de distilare. Este evident, că și această observație confirmă necesitatea respectării limitelor de temperatură și presiune, impuse de specificul distilării în apropierea stării critice.

În scopul urmăririi eficacității de separare s-au scos probe din zona condensatorului, după ce coloana a fost înghețată prin răcire bruscă. Instalația experimentală cu care s-a lucrat nu a permis un control al concentrațiilor în timpul funcționării, cu scoaterea probelor de distilat și reziduu, iar procesul de răcire aplicat a determinat și o antrenare prin sublimare ceea ce s-a putut identifica și prin determinările spectrometrice efectuate pe probe luate din straturi vizibil diferite; depuse pe suprafața condensatorului. Este evident însă că procesul de sublimare în timpul răcirii a introdus erori la determinarea îmbogățirii realizată la vârful coloanei, prin faptul că cele trei straturi nu au putut fi total separate la colectare ceea ce a

determinat în mod sigur o diluare a produsului de vîrf obținut prin distilare, în ce privește conținutul de HfCl_4 .

La deschiderea coloanei s-a (coloanei s-a) constatată că produsul s-a depus numai pe suprafața condensatorului; nu s-a depus pe peretele coloanei în această zonă și nici pe capac. Depunerea pe suprafața condensatorului însă a fost neuniformă, ceea ce arată că regimul termic în cazul instalației experimentale întrebuintate a prezentat fluctuații, în special în zona condensatorului.

Probele s-au scos de pe suprafața condensatorului din cele trei zone diferite și anume:

- Proba I, produs de suprafață, cristalin, afinat, colectat prin simplă scutarare din vîrfurile condensatorului.

- Proba II, produs intermediar, cristalin, foarte puțin aderent, colectat prin desprindere.

- Proba III, produsul de bază, topitură compactă, depusă pe suprafața condensatorului aproximativ pînă la $\frac{2}{3}$ din lungimea lui și foarte aderentă.

Probele colectate s-au dizolvat în apă distilată, s-a precipitat hidroxidul de zirconiu cu o soluție de NH_3 și după evaporare la sec s-a calcinat la temperatura de 900°C . Dioxidul de zirconiu obținut a fost analizat.

S-au efectuat analize curente, cu un spectrograf Q 24 în regim de scînteie²⁶⁰⁻²⁶³. Calculele s-au făcut pentru liniile spectrale corespunzătoare domeniului de lungimi de undă 3000-3100 Å, ales pentru faptul că în acest interval, liniile spectrale ale Zr sînt de intensitate foarte slabă comparativ cu ale Hf și nu influențează sensibil determinarea cantitativă a concentrației Hf. În calcule s-a utilizat relația cunoscută care corelează valoarea intensității (din

date spectrale) cu concentrația, utilizând în acest scop ca etaloane ZrO_2 și HfO_2 de puritate "spectrală" ale firmei: Johnson Matthey & Co. Limited-London. Valorile pentru liniile spectrale au fost extrase din lucrarea²⁶⁵, pg.308 Hf și 517 Zr.

Mai jos sînt prezentate rezultatele analizei efectuate pentru proba III reprezentînd fiecare valoarea medie pentru trei linii spectrale avînd cea mai mare intensitate în domeniul respectiv:

<u>Lungimea de undă</u>	<u>Concentrația Hf</u>
Å	% masă
3101,40	9,50 %
3080,60	9,67 %
3031,16	9,26 %

Determinări mai exacte asupra concentrației Hf atît în cele trei straturi de vîrf cît și materia primă s-au făcut prin Spectroscopie de fluorescență R_x, cu un aparat P.W. 1540 Philips - Olanda.

S-au obținut următoarele valori:

Materia primă	1,85 % masă Hf
Proba I (suprafață)	1,90 % " "
Proba II (intermediar)	2,50 % " "
Proba III (topitură)	7,25 % " "

Se poate observa că față de materia primă, aproximînd valori medii ale celor două analize s-a realizat o creștere a concentrației în Hf de 4-5 ori. Dacă ținem seama de eroarea introdusă prin răcirea coloanei și sublimare se poate aprecia că umplutura utilizată a avut o eficacitate bună de separare (8-10 talere teoretice pentru amestec etalon $C_6H_6 - CCl_4$).

Referitor la acțiunea corozivă a tetraclorurii de zirconiu asupra materialului de construcție, oțelul inoxidabil utilizat, s-a dovedit stabil în condițiile de lucru; s-a constatat însă o corозиune puternică a umpluturii nichelate și a termoelementelor.

Analiza fenomenelor observate și a rezultatelor obținute, permit precizarea unor observații, constituind elemente importante de îmbunătățiri în vederea realizării în instalații mai mari și cu eficacitate mai bună a procesului de rectificare a tetraclorurii de zirconiu și hafniu. Principalele neajunsuri ale instalației cu care s-a lucrat, au fost obiective și au fost determinate de disponibilitățile experimentale limitate atât în ce privește cantitatea de materie primă, materialele de construcție și dotarea cu aparatură de măsură și control cu precizia impusă de condițiile limitative în care are loc procesul de rectificare.

1. Nu este posibilă menținerea riguroasă a regimului termic cu ajutorul rezistențelor secționate. În cazul unei instalații mai mari, procesul se poate realiza utilizând un cuptor izoterm, de exemplu cu săruri topite, care poate admite 2-3°C diferență de temperatură între punctele extreme, au inerție termică mare și sînt stabile pînă la 550°C¹⁹⁴; în felul acesta răcirea condensatorului poate fi dirijată dinafară, cu un curent slab de aer cald.

2. Răbufnirile apar pe de o parte din cauza înrăutățirii transferului de căldură în apropierea stării critice, pe de altă parte din cauza formei geometrice a coloanei (secțiune identică pe toată lungimea) corelată cu proprietățile fizice ale lichidului și vaporilor în apropierea stării critice.

3. Tensiunea superficială redusă a topiturii (cu mult mai mică decât a lichidelor organice obișnuite) îndreptățește presupunerea că nu pot apare dereglări ale procesului de rectificare, din motive hidrodinamice, sau neuniformități în ce privește repartizarea lichidului în stratul de umplură. În plus presiunea relativ ridicată de lucru, face posibilă utilizarea unor umpluturi mici cu suprafață specifică foarte mare de exemplu spire unitare de diametru mic, pierderea de presiune în strat nu mai poate reprezenta o condiție de funcționare sau de eficacitate.

4. În ce privește materialele de construcție, oțelul inoxidabil s-a dovedit stabil în condițiile de lucru, în schimb, contrar afirmațiilor din literatură^{73,91}, umplutura confecționată din sîmă nichelată nu poate fi utilizată în aceste condiții. Se poate confecționa însă din sîmă din oțel inoxidabil pentru instalații mai mici, avînd și avantajul că nu se deformează din cauza tasării stratului, sau, pentru instalații mai mari, din inele Raschig de dimensiuni mici, confecționate din țeavă sau tablă inoxidabilă.

5. Problema etanșării coloanei a fost rezolvată, garniturile din teflon grafitat au dat rezultate foarte bune în condițiile în care s-a lucrat în instalația de laborator.

6. Metoda pusă la punct pentru controlul refluxului poate fi generalizată și în condițiile unei distilări în instalații mai mari și cu scoatere de produs la vârful coloanei. Neuniformitatea refluxului, observată în cazul distilării $Zr(Hf)Cl_4$ este greu de înlăturat practic din cauza diferenței mici între temperatura de fierbere și de topire și care crează dificultăți în procesul de condensare al vaporilor la vârful coloanei.

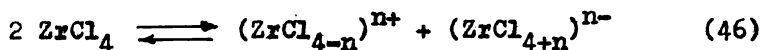
7. Realizarea practică a acestui proces impune însă dotarea instalației cu aparatură de măsură și control de mare precizie și evident, corelarea mai precisă a refluxului și distilatului cu încălzirea coloanei și răcirea condensatorului pentru a putea conduce rectificarea în limitele severe impuse de proces.

8. Rezultatele analizelor confirmă eficacitatea bună de separare a amestecurilor studiate și se poate aprecia că la o mărire la scară a instalației este de așteptat o creștere corespunzătoare a îmbogățirii realizabilă la vârful coloanei.

C A P I T O L U L VI.

SOLUBILITATEA $Zr(Hf)Cl_4$ IN SOLVENTI ORGANICI CLORURATI.

În sistemul periodic al elementelor, Zr și Hf aparțin grupelor de la $z = 39 - 46$ (Y-Pd), respectiv de la $z = 72 - 78$ (Hf-Pt). Elementele din aceste grupe nu formează ioni monoatomici în sensul transferului de electroni de la unii atomi la alții, cu apariția unei electrovalențe, deci nu pot fi prezente în combinațiile lor sub formă de ioni. Studiile cu privire la structura tetraclorurilor de Zr și Hf în stare cristalină, atestă o structură complexă, condiționată de prezența unor cationi și anioni complecși după schema probabilă¹⁸ :



În cazul unor asemenea structuri complexe, temperaturile de topire și de sublimare, comportarea față de solvenți și alte proprietăți fizice sau chimice, situează tetraclorurile de Zr și Hf într-o stare intermediară, între combinațiile covalente de tipul $TiCl_4$ sau CCl_4 și cele ionice de exemplu $ThCl_4$.

Tetraclorurile de Zr și Hf sînt insolubile în solvenți nepolari, care nu conțin O_2 sau N_2 ; se dizolvă în apă,

alcooli, eteri, formaldehidă, piridină, oxidul de fosfor sau seleniu, bioxid de sulf, clorură de nitrozil, etc., precum și în topituri alcaline și alcalino-pămîntoase (solvenți ionici) cu care formează faze omogene. De cele mai multe ori dizolvarea în solvenții arătați este însoțită de transformări chimice însemnate cu formare de complecși¹¹.

În funcție de diferența între constantele de repartiție sau volatilitățile combinațiilor corespunzătoare ale Zr și Hf, acestea se pot utiliza pentru separarea celor două elemente prin procese de extracție sau de rectificare (cap.I).

Unii dintre acești solvenți sînt fie greu accesibili, fie că introduc impurități, pentru a căror eliminare sînt necesare prelucrări suplimentare, ceea ce complică tehnologia de separare (spre exemplu, fosforul, în cazul utilizării POCl_3 ca solvent).

Pe de altă parte, în literatură lipsesc date cu privire la solubilitatea ZrCl_4 în solvenți clorurați ca, trichlor-etilena, cloroform, 1,2-diclorețan, 1,1,2,2-tetraclorețan, etc. ușor de obținut în stare pură, existînd unele informații referitoare la solubilitatea ZrBr_4 și HfBr_4 , în solvenți de tipul arătat și a căror solubilitate se situează aproximativ în limitele indicate în literatură în cazul dizolvării ZrCl_4 în POCl_3 67-73, 246.

Astfel, în cele ce urmează s-a încercat stabilirea solubilității $\text{Zr}(\text{Hf})\text{Cl}_4$ în solvenți clorurați și totodată, găsirea unor solvenți ușor accesibili și care să permită o asemenea modificare a volatilității soluției sau combinației formate cu solventul, încît să fie posibilă aplicarea unei rectificări cu solvent în vederea separării Zr de Hf.

Determinările experimentale au fost efectuate cu trei solvenți ale căror principale caracteristici sînt prezentate în tabela XVII.

Solvenții au fost purificați, uscați și verificați asupra purității prin temperaturile de fierbere și indicii de refracție²⁴⁷.

Tabela XVII

Nr. crt.	Solventul	Formula	Temperatura de fierbere, °C	Indice de refracție n _D	Constanta dielectrică ε
1.	1,2-diclorețan	ClCH ₂ .CH ₂ Cl	83,7	20°C 1,4443	10,5 ± 0,03
2.	1,1,2,2-tetracloretan	Cl ₂ CH.CHCl ₂	146,3	15°C 1,4968	8,2 ± 0,03
3.	triclorețilenă	Cl ₂ C.CHCl	87,3	20°C 1,4777	3,42 ± 0,03

VI.1. Aparate experimentale pentru determinări de solubilitate.

O serie de încercări preliminare au scos în evidență o solubilitate redusă a Zr(Hf)Cl₄ în solvenții prezentați. Deoarece, multe săruri au o solubilitate redusă la temperatura și presiunea obișnuită, dar la temperaturi și presiuni ridicate (de exemplu, în apropierea punctului critic al solventului) solubilitatea crește mult, s-a presupus că și în cazul Zr(Hf)Cl₄ s-ar putea acționa asupra solubilității prin mărirea acestor parametri.

În această idee s-au construit și s-au verificat pe sisteme cunoscute de săruri, diferite variante de aparate pentru determinarea solubilității la presiuni și temperaturi ridicate.

Majoritatea aparatelor prezentate în literatură au în general un volum mare, necesitând cantități mari de substanță și interval mare de timp pentru realizarea echilibrului de solubilitate; de asemenea prezintă fie complicații constructive legate de separarea fazelor în contact (solid-lichid) și luarea probelor în condițiile de lucru, fie erori sensibile datorită neglijării unor efecte importante cum ar fi condensarea vaporilor formați la temperatură ridicată, în cazul când probele se scot din aparat în condițiile mediului ambiant^{248-256, 258}.

Alături de cele arătate, o serie de dificultăți experimentale, cum ar fi, prinderea în masă a fazei solide la fluctuații mici de temperatură, care poate fi evitată numai printr-o agitare mecanică greu de realizat la temperaturi și presiuni ridicate în condiții perfect etanșe, colectarea probelor fără a se produce o modificare a stării de echilibru, etc. fac, ca aceste aparate să nu se poată generaliza pentru orice substanță și în orice condiții de lucru.

În încercările proprii s-a urmărit realizarea și verificarea unui aparat pentru determinări de solubilitate, care să corespundă următoarelor cerințe:

1. Să aibe dimensiuni reduse pentru a permite realizarea echilibrului în timp scurt și cu cantități mici de substanță.
2. Să se realizeze o separare ușoară a fazelor în echilibru.
3. Să se elimine dificultățile constructive determinate de colectarea probelor în condițiile mediului ambiant.

S-au construit trei variante de aparate confecționate din sticlă greu fuzibilă cu un volum interior total de 10-15 ml, iar pentru separarea fazelor (lichid-solid) s-a folosit un filtru din sită fină de cupru sau oțel inoxidabil.

La determinarea solubilității aparatele din sticlă s-au introdus într-o autoclavă cu pereți groși, confecționată din oțel inoxidabil (fig.61) și având dimensiunile :

Inălțimea totală (inclusiv capacul) . . .	190 mm
Diametrul exterior	52 mm
Diametrul interior	20 mm
Volumul util	30 ml

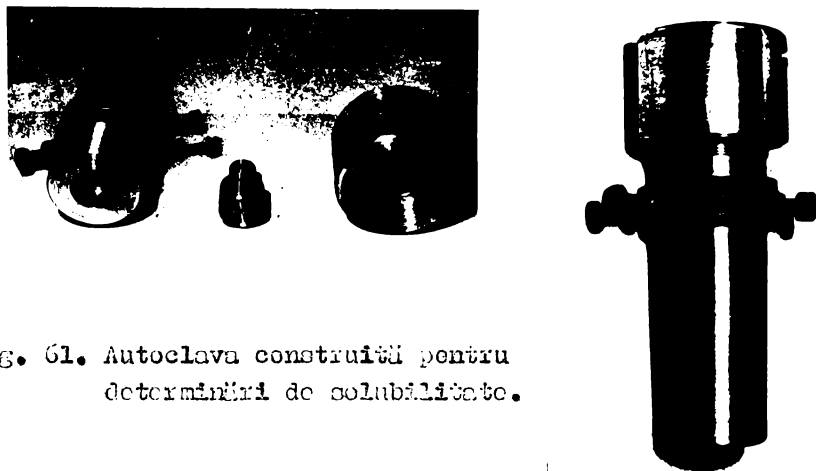


Fig. 61. Autoclava construită pentru determinări de solubilitate.

Incălzirea autoclavei s-a făcut într-un cuptor termostatic electric. Temperaturile au fost controlate cu termocuple Ni-CrNi, plasate în interiorul cuptorului și în peretele autoclavei (în momentul în care acest termocuplu indică o temperatură constantă, se poate considera că aceasta este și temperatura din interiorul autoclavei).

a) Prima variantă de aparat este prezentată în fig. 62 avînd volumul fiolei colectoare de maximum 2 ml. Determinările pentru verificarea aparatului s-au făcut pentru sistemul $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ la care este cunoscută variația solubilității cu temperatura, în limite largi.

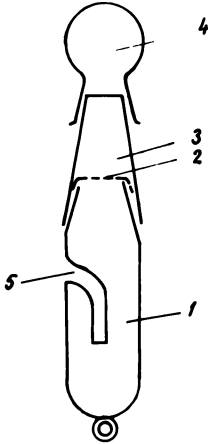


Fig. 62. Aparat pentru determinarea solubilității (varianta a).

1-fiola de dizolvare; 2-sită;
3-racord de legătură cu dop rodat; 4-fiola colectoare; 5-racord de egalizarea presiunii.

În fiola de dizolvare se introduce o cantitate determinată de sare și apă (ceva mai mare ca cea corespunzătoare limitei de saturație pentru sistemul dat, la temperatura de lucru). Pentru temperaturi mai mari decât temperatura ambiantă, aparatul se introduce în autoclavă, în poziția arătată în figură și respectiv în cuptor, menținându-se 1 oră la temperatura stabilită. În momentul scoaterii din cuptor, autoclava se rotește cu 180° (cu ajutorul unui mîner prins de brățara metalică a autoclavei) și se răcește brusc cu apă de la rețea. În fiola colectoare se adună soluția saturată (care în cazul sistemului $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ a cristalizat în întregime), iar pe sită rămîne surplusul de sare nedizolvată.

Conținutul fiolei s-a cântărit, s-a dizolvat în apă și s-a dozat clorul prin titrare cu AgNO_3 în prezența soluției de 5 % cromat alcalin ca indicator.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela XIX, pentru comparare alături de datele din literatură²⁵⁷.

Tabela XIX

Nr. crt.	Temperatura °C	Solubilitatea gr/100 gr solvent	
		Literatură	Experimental
1	25	83	80; 78
2	50	132	128
3	70	140	138
4	90	152	146
5	104	160	155
6	120	173	166
7	140	190	181

Se observă că toate valorile experimentale reprezintă valori mai mici ale concentrației la aceeași temperatură, ceea ce se explică prin diluarea soluției saturate, la condensarea vaporilor, în timpul răcirii.

b) O altă variantă prin care s-a urmărit evitarea efectului de diluție cu condensat este prezentată în fig.63.

Soluția saturată din fiola colectoare 1 pătrunde și în recordul cu clopot 4 realizîndu-se o închidere hidraulică între fiola 1 și restul aparatului; de asemenea soluția va pătrunde în fiola de separare 3 și prin tubul capilar 2. Intervalul scurt de timp cît se face manevrarea aparatului nu

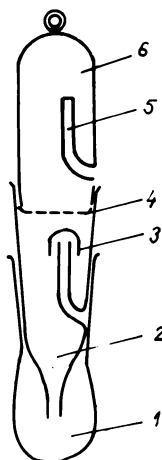


Fig. 63. Aparat pentru determinarea solubilității (variante b).

1-fiola colectoare; 2-capilară; 3-fiola de separare; 4-racord cu clopot; 5-sită; 6-racord de egalizarea presiunii; 7-fiola de dizolvare.

va permite o amestecare prin difuziune a soluției saturate din 1 prin capilara 2, cu soluția din fiola 3 care se diluează cu condensatul rezultat la răcire. Prin tubul 4 amestecarea nu e posibilă deoarece în poziția finală tubul este închis cu ajutorul clopotului.

Incercările de verificare s-au efectuat pentru sistemul $\text{PbCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ la temperatura de 140° și 200°C , mai greu solubil, pentru a avea un control mai riguros asupra erorilor provenite din condensare. Dozarea s-a făcut prin evaporare la sec și uscare la masă constantă.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela XX pentru comparare alături de datele din literatură²⁵⁷.

În timpul determinărilor s-a observat depunere de cristale pe pereții autoclavei și antrenarea unei părți din soluție în spațiul liber dintre aparatul de sticlă și perețele interior al autoclavei.

Tabela XX

Nr. crt.	Temperatura °C	Solubilitatea, % masă		Observații
		Date din literatură	Determinări experimentale proprii	
1.	140	4,70	3,75	Aparat varianta -b-
			5,20	
			6,00	
2.	200	8,80	9,40	Aparat varianta -b-
			11,20	
			6,80	
3.	140	4,70	5,00	Aparat varianta -c-
			4,85	
			4,32	
4.	200	8,80	8,78	Aparat varianta -c-
			8,96	
			8,85	
			8,74	

Se remarcă (determinarea 1 și 2 din tabela XX) o dispersie accentuată a punctelor experimentale.

c) Ultima variantă (fig.64) a urmărit în continuare eliminarea efectului de diluție și de asemenea a antrenării soluției cu vaporii formați. În timpul solubilizării aparatul este menținut în poziția indicată în figură. La întoarcere cu 180° soluția se prelinge în fiola colectoare și la o ușoară scuturare, dispozitivul susținut aderenț la perete cu ajutorul arcului 2, cade sub acțiunea greutății 9 și închide fiola colectoare. Abia în acest moment se face răcirea cu apă a autoclavei. Pentru a se elimina efectul de antrenare s-a introdus în spațiul liber al autoclavei o cantitate mică de apă (calculată, pentru ca împreună cu apa de dizolvare să nu dilueze soluția peste limita de saturație la temperatura de

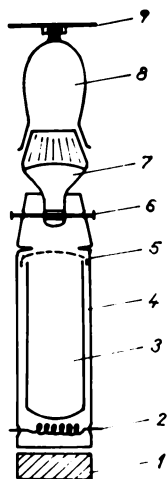


Fig. 64. Aparat pentru determinarea solubilității .
(varianta c).

1-greutățe; 2-arc; 3-fiolă de dizolvare; 4-cămașă pentru egalizarea presiunii; 5-eprubetă de susținere; 6-pană de fixare; 7-dop rodat; 8-fiolă colectoare; 9-garnitură de închidere și fixare.

lucru), care creează în jurul aparatului o cămașă de vapori.

Lupă cum rezultă din tabela XI rezultatele sînt reproductibile iar solubilitatea medie calculată la mai multe determinări este 8,32 g masă la temperatura de 200°C și 4,74 g masă la temperatura de 140°C, apropiate de valorile indicate în literatură.

VI.2. Determinarea solubilității $Zr(Hf)Cl_4$.

Aparatele construite și prezentate anterior nu au putut fi utilizate la determinarea solubilității $Zr(Hf)Cl_4$ datorită următoarelor inconveniente, constatate în cursul a mai multor încercări preliminare:

- Dificultăți de manevrare a dispozitivelor și a autoclavei la încălzire și descălzire, în condiții anhidre, spre a evita hidratarea atât a $Zr(Hf)Cl_4$ cât și a soluțiilor saturate.

- La încălzirea prealabilă a solvenților utilizați pînă $Zr(Hf)Cl_4$ s-a constatat o puternică descompunere manifestată prin schimbarea culorii, apariția unei opalescențe, degajare puternică de clor, modificarea indicelui de refracție, etc.

Determinarea solubilității s-a făcut în fiole din sticlă închise cu dop rodat, prevăzută cu refrigerent cu reflux, avînd la partea superioară o fiolă cu $CaCl_2$.

Toate experimentele au fost efectuate într-un spațiu anhidru (fig.65) prevăzută cu un dispozitiv de termostatare, cu circuit exterior de apă printr-un termostat cu temperatură reglabilă. Ca mediu de transfer s-a folosit ulei siliconic.

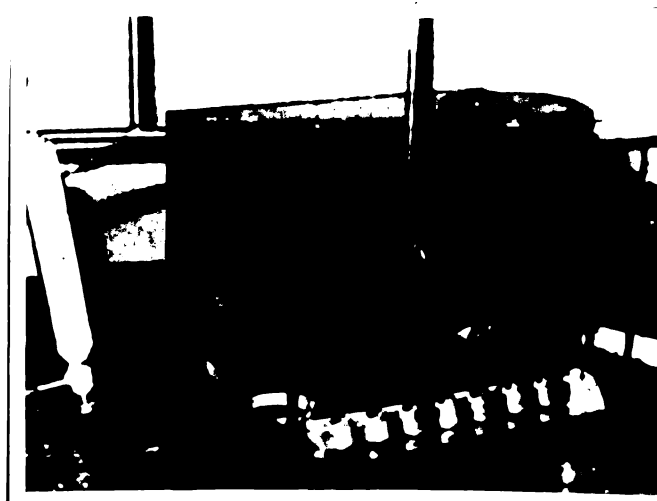


Fig. 65. Spațiul anhidru pentru determinări de solubilitate.

Operațiile de pregătire a soluțiilor, de solubilizare, scoaterea probelor de soluții saturate în fiole cu dop rodat pentru cântărire s-au efectuat în camera anhidră.

La toate determinările soluțiile s-au încălzit la diferite temperaturi sub agitare continuă (pînă aproape de

temperatura de fierbere a solventului) și solubilitatea s-a determinat pentru soluțiile saturate la temperatura de 20°C. Creșterea timpului de solubilizare ca și menținerea soluțiilor timp de 24 ore și mai mult, în contact cu $Zr(Hf)Cl_4$ la temperatură constantă, nu a arătat nici o modificare a solubilității. S-a observat de la început schimbarea culorii soluțiilor și anume, roșcat deschis în cazul soluțiilor cu 1,1,2,2-tetraclorețan și brun roșcat la soluțiile cu triclorețilenă; soluțiile cu 1,2 diclorețan au rămas incolore.

În probele cîntărite s-a precipitat hidroxidul de zirconiu cu o soluție de amoniac, și după calcinare la temperatura de 1000°C pînă la masă constantă, din bioxidul de zirconiu obținut s-a exprimat concentrația $Zr(Hf)Cl_4$ în % masă.

Valorile medii ale solubilității determinate pe un număr mare de probe, la temperatura de 20°C sînt prezentate în tabela de mai jos (XXI).

Tabela XXI

Solventul	$ClCH_2 \cdot CH_2Cl$	$Cl_2CH \cdot CHCl_2$	$Cl_2C \cdot CHCl$
Solubilitatea % masă	0,0078	0,4030	1,702

În fig. 66 se exprimă variația solubilității în funcție de constanta dielectrică a solventului.

Determinările experimentale efectuate scot în evidență o solubilitate deosebit de mică a $Zr(Hf)Cl_4$ în solventii încercați, ceea ce îi face improprii pentru aplicarea unui proces de separare prin distilare. Se observă însă că solubilitatea crește cu creșterea raportului dintre numărul de atomi de clor și de hidrogen în molecula solventului, pornind de la

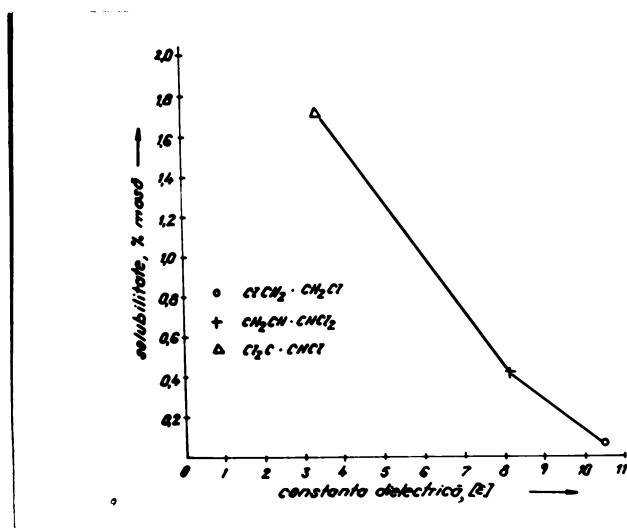


Fig. 66. Dependența solubilității $Zr(Hf)Cl_4$ de constanta dielectrică a solventului.

aceiași hidrocarbură de bază (în cazul de față etan). Această constatare încă întărește presupunerea existenței unor solvenți care să se preteze la o distilare extractivă, în vederea separării zirconului de hafniu.

Deoarece combinațiile electrovalente sînt în general solubile în solvenți cu constantă dielectrică mare, iar cele covalente dimpotrivă sînt solubile în solvenți cu constantă dielectrică mică, dependența observată în cazul de față (fig. 66) poate demonstra creșterea procentului de legătură covalentă în cazul tetraclorurii de zirconiu (cu hafniu).

Pe de altă parte, schimbările de culoare observate la soluții, în special în cazul soluției cu tricloroetilenă au sugerat posibilitatea apariției unei combinații complexe între solvent și $Zr(Hf)Cl_4$. Pentru a verifica acest lucru sau efectuat spectre I.R. și U.V. la soluțiile obținute.

Alura spectrelor nu indică o modificare a structurii solventului prin adăugarea de $Zr(Hf)Cl_4$, în cazul di și tetraclorețanului și de asemenea se observă o solubilitate mult mai mare în tetraclorețan față de diclorețan ceea ce s-a determinat și experimental.

În cazul soluțiilor cu triclorețilenă, la care și solubilitatea este mai mare, apare o ușoară modificare a spectrelor I.R. și U.V., care ar putea să indice o interacțiune între $Zr(Hf)Cl_4$ și triclorețilenă prin formarea unei combinații complexe. Reacția respectivă se petrece probabil la un nivel mic de concentrații care, ținând seama de sensibilitatea metodei determină apariția unei oarecare modificări a spectrului, dar nu se poate exprima cantitativ.

Având în vedere valoarea redusă a solubilității în solventii arătați, aceștia nu se pretează pentru o distilare extractivă.

C O N C L U Z I I.

În lucrarea de față se redă în formă concisă, materialul bibliografic existent în literatura de specialitate privitor la obținerea și purificarea tetraclorurii de zirconiu, alături de un studiu comparativ asupra proceselor și procedeelelor utilizate pentru dehafnieri; sînt prezentate de asemenea cercetări experimentale, constituind contribuții personale, la diferite faze ale tehnologiei de obținere a tetraclorurii de zirconiu în stare pură.

Rezultatele experimentale obținute precum și observațiile desprinse din urmărirea diferitelor aspecte practice, permit concretizarea următoarelor concluzii:

I. Obținerea tetraclorurii de zirconiu: experiențele efectuate au fost dirijate spre studierea procesului de clorurare asupra unor materii prime pure, (ZrO_2 și ZrC) și au urmărit stabilirea dependențelor dintre randamentul procesului și factori macrocinetici ca, temperatură, timp de reacție, debit de clor, compoziția granulelor etc.

- Se precizează influența determinată a temperaturii de reacție stabilindu-se intervalul optim de lucru 800-850°C; intervalul deosebit de larg (500-1000°C) prezentat în majoritatea lucrărilor citate în literatură nu este real.

- Datele din literatură remarcă influența favorabilă a creșterii vitezei de trecere a clorului asupra randamentului de clorurare, la temperaturi ridicate; rezultatele

proprii scot în evidență existența unei limite, deci a unui debit optim, care se corelează cu randamentul în sensul creșterii sau micșorării pierderilor de produs prin antrenare.

- Influența timpului de clorurare este importantă în vederea stabilirii condițiilor de lucru, cu randamente bune și consum minim de energie.

- Influența adausului de C este favorabilă asupra randamentului prin micșorarea temperaturii de reacție, dar, din punct de vedere tehnologic trebuie evitată formarea unui volum mare de gaze, care dăunează procesului de condensare, în sensul micșorării presiunii parțiale a $ZrCl_4$ în amestecul de gaze.

- În cazul clorurării ZrC , corelarea factorilor enumerați atestă avantajele incontestabile ale aplicării unui proces în strat fluidizat.

- S-a precizat influența diferiților factori asupra procesului de condensare a $ZrCl_4$, atât în ce privește randamentul de recuperare cât și calitatea produsului depus.

II. Separarea Zr de Hf prin rectificarea directă, sub presiune a tetraclorurilor lor:

1. În scopul realizării practice a acestui proces s-au efectuat studii amănunțite hidrodinamice și de eficacitate, asupra unor coloane de laborator, utilizând umpluturi sub formă de inele sau spirale metalice și având eficacitate mare de separare.

- S-au stabilit condițiile hidrodinamice optime de lucru, vizînd influența căderii de presiune, a înălținii stratului, a caracteristicilor geometrice ale coloanei și umpluturii precum și ale caracteristicilor de transfer ale

umpluturii - volum liber și suprafață specifică - determinate experimental pentru aceste umpluturi.

- S-a corelat regimul de curgere cu coeficienții de frecare, deduși din valorile determinate experimental ale căderii de presiune în strat, precum și căderea de presiune cu intensitatea de stropire și viteza fazei gazoase, în cazul umpluturilor udate, stabilindu-se limitele de înecare.

- Toate umpluturile studiate funcționează bine la înălțimi mici ale stratului, admitând viteze mai mari pentru faza gazoasă și intensități de stropire mai mari - elemente importante pentru procesul de transfer de masă - deci au un domeniu restrâns de funcționare optimă.

- S-au precizat condițiile de lucru cu eficacitate bună a umpluturilor studiate, în procesul de rectificare, urmărindu-se influența regimului termic (debit de vaporizare, respectiv de reflux) și a caracteristicilor geometrice ale coloanelor și umpluturii.

Umpluturile studiate (inele - spire unitare și spiralele compacte, metalice) au dat o eficacitate exprimată prin I.E.T.T. = 30 - 80 mm în funcție de factorii enumerați mai sus, valori care le situează în limitele cunoscute pentru umpluturi cu eficacitate bună de separare în procesele de transfer de masă.

2. Rectificarea $ZrCl_4$ a necesitat un studiu experimental minuțios al condițiilor impuse de rectificarea unor lichide - topituri, la presiuni și temperaturi ridicate ($t = 450^\circ C$, $p = 40 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) și în apropierea stării critice și având în vedere caracterul agresiv al $ZrCl_4$ asupra materialelor obișnuite în construcția utilajului chimic, precum

și descompunerea ireversibilă a $ZrCl_4$ sub acțiunea umidității. Acest studiu a permis construirea și experimentarea unei instalații de laborator pentru rectificarea $ZrCl_4$, utilizând pentru asigurarea contactului între fazele în contracurent, umpluturile studiate și prezentate anterior.

- S-a cercetat și s-a pus la punct o metodă nouă indirectă de măsurarea refluxului în procesul de rectificare. Metoda a dat rezultate bune și reproductibile la distilarea mai multor solvenți. Ea se poate utiliza la coloane de laborator sau pilot, închise și opace, cu condiția ca procesul de condensare să fie dirijat numai pe suprafața de răcire și nu pe perețele coloanei în zona respectivă.

- Rectificarea tetraclorurii de zirconiu în instalația construită și experimentată a realizat o îmbogățire a $ZrCl_4$ la vârful coloanei, de la 1,95 % masă Hf conținut în materia primă, pînă la valori cuprinse între 7,25 - 9,67 % masă Hf (concentrații determinate prin analiza spectrală).

Aceste rezultate împreună cu studiile efectuate asupra unor umpluturi ca și datele teoretice și practice existente în literatură, permit precizarea condițiilor pentru trecere la o scară mai mare, obținându-se corespunzător și îmbogățiri mai mari.

Se poate afirma că rectificarea sub presiune a $ZrCl_4$ se prezintă ca un procedeu de perspectivă ce se poate realiza ușor la scară mai mare și cu productivitatea cea mai bună comparativ cu alte procese cunoscute. Separarea prin rectificare se produce ușor în ce privește procesul - volatilitate relativă ridicată ($\alpha = 2$) - dar pretențiile impuse de realizarea practică sînt deosebit de dificile și severe,

fiind determinate de intervalul redus de existență al stării lichide și de diferența relativ mică dintre temperatura de fierbere și de topire a amestecului distilat.

III. Determinările de solubilitate a tetraclorurii de zirconiu în solvenți clorurați, au impus construcția și experimentarea unor aparate noi pentru determinări de solubilitate la presiuni ridicate și cu cantități foarte mici de substanță.

Aceste determinări s-au făcut în ideea de a se măxi diferența de volatilitate a tetraclorurilor de zirconiu și hafniu prin prezența unui solvent, care să permită o distilare cu antrenant.

Solubilitatea redusă a tetraclorurii de zirconiu în solvenții utilizați, nu permit aplicarea acestui proces; valorile obținute prezintă însă importanță deoarece datele cu privire la solubilitatea tetraclorurii de zirconiu nu sînt cunoscute din literatură.

În concluzie, rezultatele experimentale obținute în cadrul acestei lucrări, în special privitor la aspectele de separare, constituie un ansamblu de date care permit o orientare în viitor către construcția unei aparaturi de natură să valorifice cele mai mici diferențe între proprietățile fizice și fizico-chimice ale compuşilor analogi ai Zr și Hf, în scopul separării celor două elemente,-

B I B L I O G R A F I E.

1. A.Popa, T.Popa, Revista minelor, 12, 508 (1959).
2. E.Stoicovici, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., 7, 51 (1958).
3. T.Segărceanu, Elena Cățoiu, Rev.Chim. (București), 17(4), 193 (1966).
4. T.Segărceanu ș.a., Metalurgia 25 (5) 257 (1973).
5. Lucreția Popa, Ioana Arsenic, Rev.Roumaine Chim., 17 (5) 937 (1972).
6. C.Drăgulescu ș.a., Zhur.analyt.Khim.26 (11) 2105 (1970).
7. C.Drăgulescu ș.a., Rev.Roumaine Chim., 10, 913 (1965).
8. C.Drăgulescu ș.a., Rev.Roumaine Chim., 13 (11) 1469 (1968).
9. C.Drăgulescu ș.a., Bul.Stiințific și tehnic, I.P.Timișoara, 13 (2) 303 (1968).
10. Septimia Policec, T.Simonescu și C.Drăgulescu, Talanta, 17, 567 (1970).
11. P.Pascal, Nouveau Traité de Chimie minerale, Tome IX, Paris, 1963.
12. G.L.Miller, Metallurgy of the rarer metals, 2, Zirconium, 2-nd Edition, Butterworths scientific publications, London, 1957.
13. D.L.Socolov, Mekhanicheskie svoistra redkih metallov, Izd.Metallurghia, Moskva, 1972.
14. O.A.Songhina, Redkie Metalli, Izd.Metallurghia, Moskva, 1964.

II

15. x x Primenenia Tirkonia i evò soedinenii v promiglenosti, Izd.Akad.Nauk.Ukrainski , SSR Kiev 1962.
16. x x Osnovì Metallurghii, Tom IV, Redkie Metallf, Izd.Metallurghia, Moskva 1967.
17. I.A.Seka, K.F.Karligeva, Khimia Gafnia, Izd.Naukovp Dumka, Kiev 1972.
18. W.B.Blumenthal, Khimia Tirkonia, perevod s angleiskovo, Izd. Inostronnoi literaturi, Moskva 1963.
19. W.Schreiter, Seltene Metalle, VEB, Dentscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963.
20. W.V.Stephens gi H.H.Gilbert, J.Metals, 4 (7) 733 (1952).
21. W.V.Stephens gi C.Q.Marisson, J.Metals, 8, 334 (1956).
22. Brevet Sued. 299363 (1951) - Chem.Zentr. 4185 (1955).
23. Brevet Brit. 759724 (1954) - Chem.Zentr. 8038 (1957).
24. Brevet S.U.A. 2940826 (1960) - Ref.Zhur.Khim. 432, 12 K 34 (1961).
25. Brevet S.U.A. 3156527 (1958) - Chem.Zentr.17-2197 (1966).
26. Brevet Aus. 234216 (1959) - Chem.Zentr.20-1999 (1964).
27. Brevet R.F.G. 1068683 (1960) - Ref.Zhur.Khim. 430, 10 K 38 (1961).
28. Brevet Brit. 885955 (1960) - Chem.Zentr. 17462 (1963).
29. Brevet Canad. 653395 (1960) - Chem.Zentr. 102057 (1965).
30. Brevet Brit. 971, 458 (1959), - Chem.Abstr. 62, 2586 b (1965).
31. Brevet S.U.A. 3012054 (1961) - Chem.Abstr. 56, 8299 i (1962).
32. Brevet S.U.A. 1169430 (1960) - Chem.Zentr. 718-2217 (1965).

III

33. Brevet Brit. 815245 (1959) - Chem.Abstr. 55, 2039 g (1961).
34. Brevet Aus. 257,639 (1961) - Chem.Abstr. 67, 66173 y (1967).
35. H.A.Funk s.a., Wiss.Ztg. Martin Luther Univ. Halle-Wittenberg, 6, 815 (1957) - Chem.Abstr. 54, 12860 g (1960).
36. Ia.I.Ivancheev s.a., Izvest. V.U.Z. Tvetn.Met. 13 (4) 79 (1970).
37. K.Knox și S.I.Tyree, J. Amer.Chem.Soc. 79, 3358 (1957).
38. E.R.Eperson s.a., Inorg.Synth. 7, 163 (1963).
39. Ia.I.Ivancheev, Dokl. 7-i Nauch. Konf.Posv. 40-letii Veliko Okt. Rev.Tomskovo Univ. 2, 157 (1957) - Chem.Abstr. 54, 107771 h (1960).
40. S.E.Petrov și V.N.Fadeev, Izvest. Sibirsk.otdel.Akad. Nauk SSSR 9, 59 (1961).
41. I.S.Morozov, Zhur.priklad. Khim. 33 (3) 1185 (1960).
42. I.S.Morozov, Primenenie hlora v metallurghii redkih i tvetnih metallov, Izd.Nauka, Moskva 1966).
43. B.G.Korgunov și S.L.Stefaniuc, Vvedenie v hlorigovanie metallurghii redkih elementov, Izd. Metallurghia, Moskva 1970.
44. L.P.Ruzin și S.F.Belov., Tvetnie Metalli, 32 (12) 71 (1959).
45. G.L.Galcenko, Zhur.neorg.Khim. 13 (2) 307 (1968).
46. S.N.Lungu., Studii și Cercetări fiz. Acad.R.S.R., 13 (1) 29 (1962).
47. I.S.Morozov, Zhur.priklad.Khim., 33 (8) 1685 (1960).
48. A.I.Gorbunov, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 161 (5) 1121 (1965).

IV

49. B.D.Vasilenko și A.N.Volskii, Zhur.neorg.Khim. 3 (7) 1497 (1958).
50. S.L.Stefaniuc și I.S.Morozov, Zhur. priklad.Khim. 38 (4) 729 (1965).
51. G.A.Meerson și G.B.Samsonov, Zhur.priklad.Khim. 25 (7) 744 (1952).
52. V.P.Orehov ș.a., Zhur.priklad.Khim. 42 (2) 251 (1959).
53. V.A.Kojemiakin ș.a., Tvetnîie Metalli, 34 (9) 70 (1961).
54. I.S.Morozov, Sun-Ini-Cju, Zhur.neorg.Khim. 4 (11) 2551 (1959).
55. W.Dewing, J.Amer.Chem.Soc. 77 (9) 2639 (1955).
56. I.S.Morozov și T.A.Simonici, Zhur.neorg.Khim. 6 (4) 937 (1961).
57. I.S.Morozov și L.Tegledny, Zhur.neorg.Khim. 6 (12) 2766 (1961).
58. Brevet S.U.A., 2962352 (1960), Chem.Zentr. 6743 (1963).
59. D.A.Lebedev ș.a., Tvetnîie Metalli, 39 (11) 72 (1966).
60. Brevet S.U.A., 2, 953, 433 (1960), Chem.Abstr. 55, 2039 h (1961).
61. L.A.Niselson ș.a., Izvest.Akad.Nauk.S.S.S.R.-metalli, 3, 40 (1965).
62. L.A.Niselson ș.a., Izvest. Akad. Nauk.S.S.S.R.-metalli, 1, 61 (1966).
63. ^x ^x Polucenie i analiz vescestv osoboi cistoti,
_x Izd.Nauka, Moskva 1966.
64. N.I.Delarov ș.a., Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R. metallurghia itopliv 4, 33 (1960).
65. L.A.Niselson, Zhur.fiz.Khim. 34, 1460 (1960).
66. L.A.Niselson și L.E.Larinova, Zhur.neorg.Khim. 5 (1) 173 (1960).

67. B.A.Voitovici, Zhur.neorg.Khim. 5 (9) 1981 (1960).
68. I.A.Seka gi B.A.Voitovici., Zhur.neorg.Khim. 1, 964 (1956)
69. E.M.Larsen g.a., J.Amer.Chem.Soc. 74, 3489 (1952).
70. L.A.Niselson gi B.N.Ivanov, Zhur.neorg.Khim. 1, 1766
(1956).
71. I.A.Seka gi B.A.Voitovici, Zhur.neorg.Khim. 3 (8) 1973
(1958).
72. A.V.Suvorov g.a., Zhur.neorg.Khim. 14 (3) 835 (1969).
73. ^x ^x Razdolenie blizkih po svoistvam redkih metallov,
^x Metallurghizdat, Moskva 1962.
74. Brevet Brit. 788, 241 (1957)- Chem.Abstr. 52, 11374 o
(1958).
75. L.A.Niselson g.a., Zhur.neorg.Khim., 7 (3) 693 (1962).
76. L.A.Niselson g.a., Zhur.neorg.Khim. 7 (12) 2653 (1962).
77. L.A.Niselson g.a., Zhur.fiz.Khim. 37 (12) 1870 (1965).
78. N.D.Denisova g.a., Zhur.fiz.Khim. 41 (1) 59 (1967).
79. L.A.Niselson, Zhur.neorg.Khim. 6 (5) 1242 (1961).
80. L.A.Niselson g.a., Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R. 168 (5)
1107 (1966).
81. L.A.Niselson g.a., Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R., Metallf,
4, 97 (1965).
82. A.Palko, J.Phys.Chem. 62, 319 (1958).
83. I.S.Morozov g.a., Zhur.neorg.Khim. 4 (2) 492 (1959).
84. L.Jacque gi P.Dumez, Chimie et Industrie Genie Chimique,
97 (11) 1677 (1967).
85. D.N.Denisova g.a., Zhur.neorg.Khim. 11 (10) 2185 (1966).
86. Brevet Canad. 650168 (1960) - Chem.Zentr. 2111 (1966).
87. L.A.Niselson g.a., Zhur.neorg.Khim. 9 (12) 2779 (1964).
88. D.N.Denisova g.a., Doklady Akad.Nauk. S.S.S.R., 168 (4)
814 (1966).

89. Brevet R.F.G. 1, 144, 688 (1963) - Chem.Abstr. 61, 1306 d (1964).
90. Brevet Brit. 833,103 (1957) - Chem.Abstr. 54, 21680 g (1960).
91. Brevet S.U.A. 2, 852, 446 (1956).
92. I.S.Morozov, Izvest.Akad.Nauk.S.S.S.R. 11, 1920 (1959).
93. R.V.Horrigan, J.Metals, 7 (10) 1118 (1955).
94. Brevet S.U.A. 274406 (1956), Chem.Zentr. 5611 (1960).
95. Brevet Elv. 771144 (1955), Chem.Zentr. 1672 (1968).
96. Brevet S.U.A. 3, 114, 611 (1959), Chem.Abstr.59, 7706 b (1959).
97. Brevet Franc. 1336041 (1962), Chem.Zentr. 37-2026 (1967).
98. Brevet Canad. 863258 (1971), Chem.Abstr. 23362 g (1971).
99. L.A.Niselson s.a., Zhur.neorg.Khim. 6 (1) 186 (1961).
100. E.Larsen, S.Laddy, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5983 (1956).
101. I.E.Newnham, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5415 (1957).
102. A.Emelianov, Met. i Metoloved. Cistih Met. 3,17 (1961).
103. J.W.Evans, Trans.Amer.Inst.hining.Met. 212, 15 (1959) - Chem.Abstr. 582111 a (1963).
104. I.V.Vinarov, Uspekhi Khim., 36 (7) 1244 (1967).
105. Brevet S.U.A., 3, 734, 689 (1969), Chem.Abstr. 79, 5637 u (1973).
106. L.N.Komisarova, Uspekhi Khim., 25 (6) 1197 (1956).
107. Brevet R.D.G. 24781 (1961), Chem.Abstr., 59, 12438 c (1963).
108. Brevet Jap. 15 2 (1963), Chem.Abstr. 60, 3496 e (1964).
109. I.O.Egereev s.a., Zhur.priklad.Khim. 34, 926 (1966).
110. D.E.Solovkin, Z.N.Tvetkova, Uspekhi Khim., 31 (7) 1394 (1962).

VII

111. Ioana Arsenie, Rev.Roumaine Chim. 15 (3) 1263 (1970).
112. Lucreția Popa ș.a., Rev.Roumaine Chim., 14 (11) 1457 (1965).
113. I.V.Vinarov ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 30, 758 (1964).
114. A.I.Orlova ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 31, 775 (1965).
115. A.M.Golub, V.N.Serghinkin, Zhur.neorg.Khim. 11 (2) 770 (1966).
116. Brevet Franc. 1168497 (1957), Chem.Zentr. 6991 (1961).
117. W.Fischer ș.a., Angew.Chem. 5 (1) 15 (1966).
118. Brevet S.U.A. 3032388 (1957), Chem.Abstr. 57, 4318 c (1962).
119. N.Ichinose, Talanta 19 (11) 1454 (1972).
120. H.P.Fischer ș.a., Z.anorg.chem. 328, 252 (1964).
121. Hoshino Joshio, Bunseki Kagaku, Japan Analyst 11, 1040 (1962).
122. G.Meider, J.Inorg.Nuclear Chem. 33 (6) 1919 (1971).
123. O.A.Sinegribova ș.a., Zhur.neorg.Khim. 10 (5) 1250 (1965).
124. G.A.Yagodín ș.a., Trudf Mosk.Khim.Techm.Inst. 40, 142 (1963).
125. L.Perricos ș.a., Talanta 17 (6) 551 (1970).
126. F.G.Jarovski ș.a., Ukrain. khim.Zhur. 33 (7) 737 (1967).
127. F.G.Jarovski ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 37 (7) 694 (1971).
128. F.G.Jarovski ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 37 (8) 826 (1971).
129. F.G.Jarovski ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 38 (10) 1055 (1972).
130. O.A.Sinegribova ș.a., Zhur.neorg.Khim. 16 (8) 2237 (1971).
131. V.M.Klyuchnikov ș.a., Zhur.neorg.Khim. 17 (3) 780 (1972).
132. V.M.Klyuchnikov ș.a., Zhur.neorg.Khim. 17 (10) 2766 (1972).
133. L.S.Korovin ș.a., Zhur.neorg.Khim. 12 (2) 537 (1967).
134. M.N.Adamski ș.a., Radiokhimiya 2, 400 (1960).

VIII

135. I.V.Vinarov s.a., Zhur.priklad.Khim. 42 (7) 1664 (1969).
136. R.P.Cox s.a., Ind.Eng.Chem. 50 (2) 141 (1958).
137. E.N.Tvetkova s.a., Zhur.neorg.Khim. 6, 321 (1961).
138. N.E.Lebedeev s.a., Zhur.neorg.Khim. 9, 1744 (1964).
139. M.A.Anwall s.a., Nuclear Science Abstr. 23 (11) 19813 (1969) - Chem.Abstr. 71, 74774 t (1969).
140. A.M.Reznik s.a., Izvest.V.U.Z.M.V.O. S.S.S.R. Khim. i khim.Tekhnol. 12 (3) 240 (1969).
141. I.A.Aprokhin s.a., Radiokhimiya 12 (1) 17 (1970).
142. A.S.Solovkin s.a., Zhur.neorg.Khim. 15 (7) 1914 (1970).
143. A.S.Solovkin s.a., Zhur.neorg. Khim. 16 (3) 865 (1971).
144. J.Hur , Saint James., Chimie et Industrie 76, 491 (1956).
145. W.Harley, Ind.Eng.Chem. 51 (5) 633 (1959).
146. L.A.Gramovski, Zaviskaya Lab. 29 (1) 60 (1963).
147. L.S.Korovin s.a., Zhur.neorg. Khim. 7, 2475 (1962).
148. Brevet S.U.A. 3133794 (1959) - Chem.Abstr. 61, 2773 a (1964).
149. Brevet Franc. 1321444 (1961) - Chem.Abstr. 59, 9616 a (1963).
150. Brevet Brit. 941125 (1963) - Chem.Abstr. 60, 3773 d (1964).
151. Ana Deleon, Nuclear Eng. 4 (6) 13 (1967) - Chem.Abstr. 74, 66635 v (1971).
152. Brevet S.U.A. 3, 658, 466 (1967) - Chem.Abstr. 37149 w (1972).
153. F.L.Moore, J.Am.Chem.Soc. 74, 1618 (1952).
154. F.L.Moore, Analyt.Chem. 30, 908 (1958).
155. Brevet S.U.A., 3.395.976 (1968) - Chem.Abstr. 70, 5581 v (1969).

156. Brevet Jap., 7100806 (1966) - Chem.Abstr. 74, 77929 v
(1971).
157. G.A.Yagodin g.a., Zhur.neorg.Khim. 14 (6) 1603 (1969).
158. E.I.Linder, J.Inorg.Nuclear Chem. 30 (7) 1941 (1968).
159. I.R.Peira Oliviera g.a., Aun.Acad.Brazilia Cienc. 43
(3-4) 599 (1971) - Chem.Abstr. 78, 34456 d
(1973).
160. E.N.Huffman g.a., J.Amer.Chem.Soc. 77, 881 (1955).
161. R.G.Naier g.a., Radiokhimiya 14 (4) 645 (1972).
162. J.Halo, J.Inorg. Nuclear Chem. 29 (1) 187 (1967).
163. J.Halo, J.Inorg. Nuclear Chem. 29 (5) 1317 (1967).
164. J.Halo, J.Inorg. Nuclear Chem. 31 (7) 2247 (1969).
165. N.V.Melciakova, Vestnik Mosk. Univ- Khim. 24 (4) 82 (1966)
166. N.M.Kuzmin, Zovodskaya Lab. 34 (4) 395 (1968).
167. M.G.Allcock g.a., Analyt.Chem. 42 (7) 776 (1970).
168. Brevet Franc. 1502694 (1964) Ref.Zhur.Khim. 23L 122 (1968)
169. Brevet Românesç, 52459 (1969).
170. Taichi Sato g.a., J.Inorg.Nuclear Chem. 33 (4) 1081 (1971)
171. C.Drăgulescu g.a., Talanta 11 (5) 747 (1964).
172. B.I.Petrov. g.a., Zhur.Analyt.Khim. 23 (11) 1634 (1968).
173. I.P.Alimarin, Zhur.Analyt.Khim. 9 (24) 1386 (1969).
174. W.B.Blumenthal, Talanta 15 (8) 877 (1968).
175. Taichi Sato, Analytica Chim.Acta. 49 (3) 463 (1970).
176. R.Villareal g.a., Analyt.Chem. 42 (12) 1419 (1970).
177. F.Karel g.a., J.Inorg Nuclear Chem. 32 (7) 2357 (1970).
178. N.P.Rudenko g.a., Radiokhimiya 14 (3) 478 (1972).
179. H.Sahr, L.Liebetran, Z. analyt.Chem. 219, 409 (1966).
180. I.A.Seka, B.A.Voitovici, Ukrain.khim.Zhur. 23, 12 (1957)

181. Brevet Jap. 12414 (1958), Chem.Abstr., 59, 6049 b (1963).
182. G.A.Yagodin, K.V.Orlov., Invest. V.U.Z.M.V.O. S.S.S.R,
Tvetnaia Metallurgiya 2, 92 (1961).
183. L.Taletka, T.D.Zaiteva, Zhur.amalyt.Khim. 25 (1) 82
(1970).
184. R.H.Crowley, Nature 197, 377 (1963).
185. E.Stumpp, Z.analyt.chem. 248 (4) 225 (1968).
186. J.S.Fritz, R.T.Fratee, Analyt.Chem. 37, 1358 (1965).
187. I.L.Newham, J.Amer.Chem.Soc. 73 (55) 5899 (1951).
188. B.N.Laskorin ș.a., Atomnaia Energia 7 (2) 110 (1959).
189. S.Ionescu ș.a., Studii și Cercetări fiz. Acad. R.P.R. 12,
269 (1961).
190. A.N.Riabcikov ș.a., Zhur.neorg. Khim. 5 (12) 1076 (1962).
191. I.N.Vinarov ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 29, 1013 (1963).
192. I.N.Vinarov ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 30, 359 (1964).
193. I.N.Vinarov ș.a., Ukrain.khim.Zhur. 31, 1219 (1965).
194. Em.A.Bratu, Operații și utilaje în Industria Chimică,
vol.II, Editura tehnică București 1969.
195. E.Edye, Chem.Ing.Tech. 27, 651 (1955).
196. W.L.Balles, I.R.Fair, Ind.Eng.Chem. 61 (11) 112 (1969).
197. E.Kirschbaum, Destillier und Rektifiziertechnik, Springer
Verlag, Berlin - Göttinger - Heidelberg, 1950.
198. E.Kirschbaum ș.a., Chem.Ing.Tech. 34 (6) 423 (1962).
199. I.M.Coulson, J.F.Rihardson, Chemical Engineering, volume
two, Pergamon Press London - New York - Paris,
1955.
200. C.S.Robinson, F.R.Gilliland, Elements of Fractional Dis-
tillation, 4-th Ed.Mc.Graw - Hill New-York -
Talanta - London, 1950.

201. V.V.Kafarov, Osnovi Massoperedacii, Goskhimizdat, Moskva 1972.
202. A.Weissberger, Peregonka, perevod s angliiskovo, Izd. inostrannoi lit. Moskva 1954.
203. C.P.Straud, Chem.Eng.Progr. 59 (4) 58 (1963).
204. E.Krell, Handberch der laboratoriums destillation, VEB Dentscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1958.
205. I.G.Gverdtiteli s.a., Atomnaia Energiia 10, 487 (1961).
206. N.M.Javoronkov s.a., Doklody Akad.Nauk S.S.S.R. 126, 1044 (1959).
207. J.S.Ekert, Chem.Eng.Progr. 61 (9) 89 (1965).
208. K.I.Wall, Chem.Process Eng. 48 (7) 56 (1967).
209. H.Lenz, Chem.Eng.Tech. 41 (15) 855 (1969).
210. W.Fischer, Messtechnik 78 (9) 175 (1970).
211. Ya.D.Zel'venskii, Khim.Prom. 48 (9) 697 (1972).
212. A.P.Boyes, A.B.Porter, Chem.Process Eng. (London) 50 (8) 70 (1969).
213. J.E.Hawkins, J.A.Brent, Ind.Eng.Chem. 43, 2611 (1951).
214. I.N.Busmakin, R.V.Lizora, Zhur.priklad.Khim. 25, 303 (1952).
215. A.M.Rosen., Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 107, 295 (1956).
216. W.S.Norman, A.Fresco, Ind.Eng.Chem. 37 (1) 55 (1961).
217. A.A.Titov s.a., Trudi Mosk.Khim.Tech.Inst. 51, 109 (1966).
218. N.M.Javoronkov s.a., Khim.Prom. 42 (10) 777 (1966).
219. A.A.Manovian, D.A.Haciaturanova, Khim.Tech.Toplivi Masel 11 (11) 42 (1966).
220. Ya.D.Zel'venski s.a., Khim.Prom. 42 (10) 771 (1966).
221. R.Billet, Chem.Eng.Progr. 63 (9) 53 (1967).
222. A.A.Titov, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 175 (2) 368 (1967).

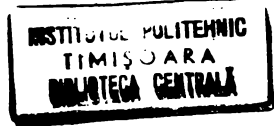
223. R.Billet, Chem.Ing.Tech. 40 (1-2) 43 (1968).
224. N.M.Javoronkov ș.a., Teoret.osnovi.Khim.Techn. 1 (4) 548 (1967).
225. L.I.Bliakman, S.L.Davidov, Zhur.priklad.Khim. 41 (12) 274 (1968).
226. A.Minchev ș.a., God.Vissh.Khim.Inst.Sofia, 14 (4) 185 (1970).
227. R.Zarzycki, Zesz.Nauk Polizechn.Lodz.Chem. 25, 82 (1972).
228. S.R.M.Elias ș.a., Trans.Inst.Chem.Eng. 51 (1) 56 (1973).
229. R.Kanze ș.a., Inz.Chem.Pol. 2(4) 631 (1972).
230. W.S.Murajev ș.a., Izvest.V.U.Z.M.V.O. S.S.S.R. Khim. i khim.techn. 6, 155 (1963).
231. N.M.Zharkova, Khim.Tech.Topliv i Masel 17 (10) 30 (1972).
232. W.Reichelt, Dissertation, Clausthal, 1970.
233. W.Reichelb, E.Blass, Chem.Ing.Techn. 17, 949 (1971).
234. S.Ergun, Chem.Eng.Progr. 48, 89 (1952).
235. Em.A.Bratu., Operații și utilaje în Industria Chimică, vol.I. Editura Tehnică București 1969.
236. Z.Groșianu, M.Medeleanu, Bul.st. și tehnic a I.P."Traian Vuia" Timișoara, Seria Chimie 16 (30-2) 209 (1971).
237. Ya.E.Tarat ș.a., Zhur.priklad.Khim. 47 (1) 106 (1974).
238. A.V.Timofeev ș.a., Khim.Techn.Topliv i Masel 17 (8) 38 (1972).
239. A.Mersman, Chem.Ing.Techn. 37, 218 (1965).
240. Z.Groșianu, M.Medeleanu, Bul.st. și tehnic al I.P."Traian Vuia" Timișoara, Seria Chimie, 17 (31-2) 117 (1972).
241. I.N.Busnokin, Studii și Cercetări de Chimie tehnologică (caiet de traduceri pentru catedrele universitare) 11 (1953).

242. Z. Gropgiann, H. Medelcorn, Dol. st. gi tehnic al I.P. "Tehnion
Vulco" Materiale seria chimie 18 (32) 79 (1973).
243. R. Marzi, Chem. Ing. Techn. 38 (1) 73 (1966).
244. Z. Gropgiann, H. Medelcorn, Lucrare in curs de publicare.
245. G. Baitzer, Hb. der Physik, Kapillarität und Oberflächen-
spannung. Akad. Verlag, Leipzig, 1928.
246. S. S. Bardonosov g.a., Vestnik Moskovskozh Universiteta 1,
33 (1963).
247. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{I} \end{matrix}$ International Critical Tables.
248. R. A. Laidler, J. Phys. Chem. 65, 1396 (1961).
249. M. L. Gavril, I. S. Galinger, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 102
(1) 89 (1955).
250. O. H. Broncov g.a., Prom. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Vsesostv
9, 103 (1957).
251. Prod Kuvata g.a., Petroleum Processing 11, 57 (1956).
252. I. Y. Molik g.a., Izvest. Tomsk. Politehn. Inst. 105, 218
(1960).
253. I. S. Galinger, M. A. Gavril, Zhur. Fiz. Khim 34, 2610 (1960).
254. E. H. Schiff g.a., J. Chem. Educ. 37, 150 (1960).
255. Ye. Martinov, Zhur. neorg. Khim. 12 (10) 2764 (1967).
256. A. P. Akoplin, L. E. Kostavenko, Zavodskaya Lab. 4, 459 (1969).
257. $\begin{matrix} \text{I} \\ \text{I} \end{matrix}$ Sprovocinik po rastvoimosti, vol. I. Moskva
1961.
258. K. A. Dolgokov g.a., Zhur. Fiz. Khim. 38, 5, 1305 (1964).
259. T. I. Jordan, Vapor pressure of organic compounds Interaci-
ence publishers, Inc., New-York, Interscience
publishers, Ltd., London, 1954.

260. A.V.Doglarev, *Zavodskaja Lab.* 40 (2) 131 (1974).
261. V.A.Korneev, *Zhur.Analyt.Khim.* 25, 732 (1970).
262. James A.Blackburn, *Analyt.Chem.* 39 (1) 100 (1967).
263. N.F.Zacharin s.a., *Zavodskaja Lab.* 38 (2) 169 (1972).
264. G.Rossi, *Z.Analyt. Chem.* 216 (1) 61 (1965).
265. A.N.Saidel, W.K.Prokofjew, S.M.Raiski, *Spektraltabellen*,
Zweite Auflage, VEB, Verlag Technik 1961.

C U P R I N S.

	Pag.
INTRODUCERE	1
PARTEA I-a	
Cap.I. OBTINEREA TETRACLORURII DE ZIRCONIU. Con- siderații asupra procesului de clorurare . . .	7
I.1. Clorurarea bioxidului de zirconiu . . .	7
I.2. Clorurarea carburii de zirconiu	21
Cap.II. PURIFICAREA PRELIMINARA A TETRACLORURII DE ZIRCONIU	23
Cap.III. SEPARAREA ZIRCONIULUI DE HAFNIU	29
III.1. Separarea zirconiului de hafniu prin metode bazate pe diferența de volatilitate a unor combinații ale acestor metale	30
III.1.1. Separarea zirconiului de hafniu prin rectificarea produșilor de reacție a tetraclorurilor lor cu oxiclorigura de fosfor	33
III.1.2. Separarea zirconiului de hafniu prin rectificarea directă sub presiune a tetraclorurilor lor	36
III.1.3. Rectificarea extractivă a tetraclorurilor de zirconiu și hafniu cu săruri topite	45
III.2. Separarea zirconiului de hafniu prin reducere selectivă cu metale a tetraclorurilor lor	46



	Pag.
III.3. Cristalizarea fracționată	50
III.4. Extracția cu solvenți	52
III.5. Observații privind perspectivele tehnologice ale proceselor de se- parare prezentate	59
PARTEA II-a	
Cap. IV. CERCETARI EXPERIMENTALE ASUPRA OBTINERII TETRACLORURII DE ZIRCONIU	65
IV.1. Clorurarea bioxidului de zirconiu . . .	67
IV.2. Clorurarea carburii de zirconiu . . .	78
IV.3. Condensarea tetraclorurii de zirconiu .	81
Cap. V. CERCETARI EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESULUI DE RECTIFICARE ÎN COLOANE CU UMPLUTURI METALICE..	85
V.1. Considerații asupra procesului de recti- ficare în coloane cu umpluturi	85
V.2. Cercetări experimentale asupra unor co- loane de rectificare cu umpluturi me- talice	96
V.2.1. Aspecte hidrodinamice	97
V.2.2. Determinări experimentale asupra eficacității coloanelor de rectifi- ficare cu umpluturi metalice . . .	117
V.2.3. Studii experimentale privind rectificarea sub presiune a tetraclorurii de zirconiu și hafniu	127
Cap. VI. SOLUBILITAT A TETRACLORURII DE ZIRCONIU (HAFNIU) ÎN SOLVENȚI ORGANICI CLORURATI. . .	153

	Pag.
VI.1, Aparate experimentale pentru determinări de solubilitate	155
VI.2, Determinarea solubilității tetraclorurii de zirconiu (hafniu)	162
CONCLUZII	167
BIBLIOGRAFIE.	I - XIV