

661.882  
Б-83

Министерство высшего и среднего  
специального образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

В.И. БОРОДИН

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВА-  
НИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО  
ТИТАНА

(Специальность 340, технология  
неорганических веществ)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск, 1967

661.882

Б-83

Министерство высшего и среднего специального  
образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

В.И.БОРОДИН

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ  
ПРОИЗВОДСТВА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

(Специальность 340, технологии  
неорганических веществ)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Минск, 1967

1992 ар.

Работа выполнена в лаборатории хлорных процессов Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института титана и на Днепровском ордена Трудового Красного Знамени титано-магние-вом заводе.

Научный руководитель – доктор химических наук,  
профессор Г.И.НОВИКОВ

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор В.В.ПЕЧКОВСКИЙ, кандидат  
технических наук, доцент С.Я.ЛЕВИТМАН.

Ведущее предприятие – Днепровский ордена Трудового  
Красного Знамени титано-магниевый завод

Автореферат разослан

*9 декабря*

1967 г.

Защита диссертации состоится

*6 января*

1968 г.

на заседании Совета Белорусского технологического института  
имени С.М.Кирова, г.Минск, ул.Свердлова, 13, корпус 4, ауд.220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке.

Ученый секретарь Совета

*Юлиш*



Настоящая работа посвящена усовершенствованию промышленной технологии производства четыреххлористого титана. Главное внимание сосредоточено на решении двух важных проблем передола хлорирования титановых шлаков — извлечении четыреххлористого титана из хлоридных пульп и обезвреживании технологических газов печей хлорирования от вредных выбросов в атмосферу.

Решение поставленных задач потребовало проведения комплекса сложных лабораторных и опытно-промышленных работ, а также физико-химических исследований отдельных индивидуальных веществ и систем.

Известно, что в хлоридных пульпах, в четыреххлористом титане, полученном при упаривании пульпы, в твердых возгонах пылевых камер и газоходов содержится в значительных количествах оксидхлорид титана. В связи с этим особое значение приобретает вопрос об устойчивости оксидхлорида титана и возможности существования его в газовой фазе. В литературе по этому вопросу имеются противоречивые данные. Сведения о термодинамических характеристиках этого соединения в литературе отсутствуют. Совершенно не изучены физико-химические свойства оксимонохлорида титана. Сведения о возможности образования и условиях существования его в продуктах и полупродуктах титанового производства в литературе отсутствуют.

В хлоридных пульпах присутствует хлористое железо. Подробные сведения о системах  $\text{FeCl}_2 - \text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_2 - \text{KCl}$  в литературе также отсутствуют.

Для выяснения химизма процессов, происходящих при сжигании технологических газов хлорирования, необходимо было рассмотреть кинетику и термодинамику возможных при этом процессов.

В связи с изложенным, основным содержанием настоящей работы является:

1. Определение теплоты образования оксидхлорида титана из простых веществ с помощью калориметрического метода.

2. Тензиметрическое изучение процесса диспропорционирования оксидхлорида титана.

3. Изучение реакции взаимодействия двуокиси титана с четыреххлористым титаном при температурах до  $900^{\circ}\text{C}$ .

4. Исследование условий образования оксимонохлорида титана и его термической стойкости.

5. Термографическое изучение систем  $\text{FeCl}_2 - \text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_2 - \text{KCl}$

6. Рассмотрение кинетики и термодинамики горения технологических газов процесса хлорирования титановых шлаков.

7. Разработка промышленного способа извлечения четыреххлористого титана из хлоридных пульп.

8. Разработка промышленного способа обезвреживания технологических газов процесса хлорирования титановых шлаков.

Для изучения перечисленных вопросов были использованы экспериментальные методы исследования: калориметрические, тензиметрические и термографические. Перечисленные методы исследования дополнялись кристаллооптическим, рентгеноструктурным, химическим и спектральным.

Разработка промышленных способов извлечения четыреххлористого титана из хлоридных пульп и обезвреживания технологических газов ВЭИ осуществлена в процессе опытно-промышленных исследований, которым посвящена значительная часть работы.

## II

Для синтеза оксид хлорида титана использовалась методика



частичного гидролиза четыреххлористого титана. Гидролиз велся при комнатной температуре парами воды. Для синтеза был использован четыреххлористый титан, очищенный многократной перегонкой. Сумма примесей в нем не превышала 0,016% (вес).

Избыток четыреххлористого титана удалился вакуумной дистилляцией, до получения легкосыпучего, бледножелтого порошка оксидихлорида титана. Последний анализировался на содержание титана и хлора. Анализ показал, что содержание их в оксидихлориде было близким расчетному.

Синтез оксимонохлорида проводился по методике Г. Шефера. В отличие от нее, вместо двуокиси титана использовался оксидихлорид титана. Смесь оксидихлорида и трихлорида титана в сухой камере загружалась в специальную ампулу, последняя вакуумировалась до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. и запаивалась. Один конец ампулы помещался в печь с температурой  $650^{\circ}$ ; другой - в печь с температурой  $550^{\circ}$ . Синтез велся в течение 12 часов. Избыток трихлорида составлял 50% против стехиометрического. В горячей зоне ампулы получался коричневый, мелкокристаллический порошок оксимонохлорида титана. В конце синтеза четыреххлористый титан вымораживался жидким азотом. Полученные кристаллы  $TiOCl$  и  $TiCl_3$ , для удаления последнего, многократно промывались диметилформамидом, а затем абсолютированным спиртом. Полученный оксимонохлорид сушился в вакууме и запаивался в ампулы. Кристаллы оксимонохлорида содержали титан и хлор в количествах, близких к расчетным.

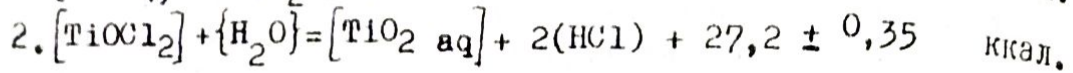
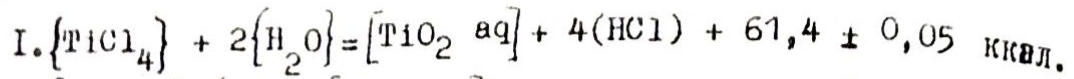
### III

Теплота образования оксидихлорида титана определялась на-

ми путем калориметрического изучения реакций гидролиза четыреххлористого титана и оксидхлорида титана в калориметре растворения с изотермической оболочкой.

Надежность работы калориметра проверялась измерением теплоты растворения хлористого калия. Ошибка составила менее 0,3%.

В результате экспериментально были получены значения теплот реакций:



используя которые, а также литературные данные для  $\Delta H_{298}^0$  образования воды, образования и разбавления раствора хлористого водорода, была вычислена  $\Delta H_{298}^0$  образования  $TiO_2 \text{ аq}$ , равная  $-229,3 \pm 0,2$  ккал/моль. По разности реакций (1) и (2) была рассчитана  $\Delta H_{298}^0$  образования оксидхлорида титана, равная  $-213,7 \pm 0,2$  ккал/моль. Энтропия оксидхлорида титана, оцененная нами, имеет наиболее вероятное значение 26 э.е.

Исходя из этих данных, процесс разложения  $TiOCl_2$  на три самостоятельные фазы  $2[TiOCl_2] = [TiO_2] + (TiCl_4)$

должен определяться следующими значениями термодинамических характеристик:  $\Delta H_{298}^0 = 21$  ккал,  $\Delta S_{298}^0 = 42$  э.е. Отсюда давление пара  $TiCl_4$  над  $TiOCl_2$ , равное 1 мм рт.ст., должно достигаться уже при  $100^\circ C$ , а 760 мм рт.ст. — при  $230^\circ C$ .

Этот важный в практическом отношении вывод необходимо было проверить экспериментально, используя тензиметрический метод.

Следует отметить, что по данным Т.А.Заварицкой оксидхлорид начинает диспропорционировать при  $80-100^\circ$ , а при  $350^\circ$  разложение идет весьма глубоко. К.Денике утверждает, что диспропорционирование оксидхлорида начинается при  $180^\circ$  и заканчивается при  $500^\circ$ .



П.Эрлих и В.Энгель отмечают, что оксидхлорид титана диспропорционирует, а при  $300^{\circ}$  частично испаряется.

В связи с тем, что литературные данные по этому вопросу противоречивы и расходятся с нашими калориметрическими данными было проведено тензиметрическое исследование процесса диспропорционирования. Для этих целей нами был использован статический метод с мембранным кварцевым нуль-манометром, который позволял получать надежные данные в широком интервале температур и давлений. В работе использована методика, разработанная на кафедре общей и неорганической химии Ленинградского Университета.

При рассмотрении кривых изменения давления пара  $TiCl_4$  с температурой обращает на себя внимание ряд обстоятельств. Во-первых, кривые нагревания и охлаждения не совпадают ни в одном опыте. Во-вторых, чем меньше степень разложения оксидхлорида, тем ближе лежат кривые нагревания и охлаждения. В-третьих, если количество четыреххлористого титана образовавшегося при разложении велико, то он при охлаждении образует жидкую фазу и тогда давление в системе становится равным давлению насыщенного пара  $TiCl_4$ . Если же количество четыреххлористого титана невелико, то при охлаждении системы давление изменяется по кривой, лежащей ниже давления насыщенного пара, но значительно выше, чем давление, измеренное при нагревании системы, причем эта кривая достаточно хорошо воспроизводится от опыта к опыту.

Тензиметрическое исследование процесса диспропорционирования также показало, что процесс разложения оксидхлорида не является таким простым, как это описано в литературе. Обращает на себя внимание еще два факта. Во всех опытах, когда разложение оксидхлорида доводилось до конца, твердая фаза получалась серого цвета. При прокаливании на воздухе до  $600^{\circ}$ , полученное вещество



легко и быстро переходит в белый порошок. При этом не удалось заметить разницы в весе вещества до и после прокаливании. Это говорит о том, что одновременно с двуокисью образуются, видимо, небольшие количества низших окислов титана. Рассмотрение кривых давления разложения оксидхлорида показывает, что при температурах выше  $400^{\circ}$  на них появляются изломы, характерные для невариантных превращений. Их появление можно объяснить, как расщеплением твердого раствора, так и образованием фаз определенного состава.

Кроме того, специальными опытами было установлено, что оксидхлорид титана начинает разлагаться при  $100^{\circ}$ , а полное разложение заканчивается около  $500^{\circ}$ .

Таким образом вся совокупность проведенных опытов по термическому разложению  $TiOCl_2$  приводит к заключению, что при диспропорционировании оксидхлорида твердая фаза имеет переменный состав, т.е. представляет собой по существу твердый раствор.

Также важным вопросом в изучении оксидхлорида титана является вопрос о его летучести.

Изучение равновесия взаимодействия двуокиси и четыреххлористого титана проводилось статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром.

Система "окисел-хлорид" получалась в первом случае из  $TiO_2$  и  $TiCl_4$ , во втором - полным разложением оксидхлорида титана.

В области ненасыщенного пара, вплоть до  $900^{\circ}$ , давление, и в том и другом случае, совпадает с прямой термического расширения. Это указывает на отсутствие заметного взаимодействия паров  $TiCl_4$  с твердой двуокисью титана и позволяет сделать вы-

вод о том, что оксидхлорид титана в паровой фазе не образуется. Полученные результаты подтверждают данные Г. Шефера.

Нами были проведены также опыты по изучению термической стойкости  $TiOCl$ . Оксимонхлорид нагревался в вакууме и выдерживался при температуре  $850-900^{\circ}$ . В горячей зоне ампулы остались темные продукты разложения  $TiOCl$ , в холодной обнаружены желто-коричневые кристаллы  $TiOCl$  и  $TiCl_4$ . Проведенные опыты показали, что оксимонхлорид при нагревании разлагается с образованием низших окислов титана,  $TiCl_3$  и  $TiCl_4$ .

#### IV

Термографическое исследование систем  $FeCl_2 - NaCl$  и  $FeCl_2 - KCl$  проводилось на пирометре Курнакова с записью на потенциометрической установке с фотоусилителем. В результате исследования систем было установлено, что хлористое железо в системах с хлоридами натрия и калия образует химические соединения:  $Na_2FeCl_4$ ,  $KFeCl_3$  и  $K_2FeCl_4$ .

В системе  $FeCl_2 - NaCl$  образуется одна эвтектика состава 44% мол.  $FeCl_2$  и 56% мол.  $NaCl$ . Температура плавления эвтектики  $374^{\circ}$ . Химическое соединение  $Na_2FeCl_4$  плавится incongruently при  $400^{\circ}$ . Полиморфных превращений в системе не обнаружено.

В отличие от рассмотренной, система  $FeCl_2 - KCl$  дает более сложный тип диаграммы. Химическое соединение  $KFeCl_3$  плавится congruently при  $406 \pm 2^{\circ}$ , а  $K_2FeCl_4$  - incongruently при  $374 \pm 2^{\circ}$ . Оба химических соединения дают полиморфные превращения  $KFeCl_3$  при  $303 \pm 2^{\circ}$ ,  $K_2FeCl_4$  при  $268 \pm 2^{\circ}$ . Диаграмма состояния этой системы имеет две эвтектики. Первая с температурой плавления  $390 \pm 2^{\circ}$  имеет состав 53% мол.  $FeCl_2$  и 47% мол.  $KCl$ .



Вторая плавится при  $350 \pm 2^{\circ}$  и имеет состав 40,7% мол.  $\text{FeCl}_2$   
59,3% мол.  $\text{KCl}$  .

у

Потери четыреххлористого титана с хлоридными пульпами составляют 8-10%. В связи с этим вопрос извлечения четыреххлористого титана из хлоридных пульп является одним из самых важных.

Первые работы в этом направлении были основаны на низкотемпературном испарении четыреххлористого титана из пульп. Решить проблему этим путем не удалось. Это можно объяснить рядом причин. Во-первых, твердые хлориды обладают очень низкой теплопроводностью, поэтому трудно создать аппарат, обеспечивающий равномерный прогрев пульпы по всему объему. Во-вторых, легкокипящие хлориды алюминия и железа, содержащиеся в пульпе, имеют относительно высокое давление паров при температуре испарения четыреххлористого титана.

Из работ Д.Кендэлла, Ю.И.Шварцмана, И.С.Морозова, Р.Мидорикавы, В.А.Ильичева и др. известно, что хлориды алюминия и железа образуют с хлоридами натрия и калия легкоплавкие и малолетучие эвтектики. Используя это свойство хлоридов алюминия и железа, было предложено обрабатывать пульпы расплавом хлоридов натрия и калия. Для переработки пульпы по предложенному способу ее загружают в печь на поверхность солевой ванны. При этом четыреххлористый титан испаряется и выводится на конденсацию, а хлориды алюминия, железа остаются в расплаве хлоридов натрия и калия. Таким образом, такой прием осуществления предложенного способа оказался простым и весьма эффективным. Он удачно сочетается процесс испарения четыреххлористого титана и связывания твер-



двух хлоридов пульпы в многокомпонентную солевую систему.

Опытно-промышленные исследования по отработке этого способа проводились на промышленной шахтной электропечи. Для загрузки пульпы и плавленной соли на своде ШЭП были смонтированы загрузочные устройства, а для слива отработанного расплава сделана специальная верхняя летка.

В табл. I приведены некоторые результаты анализа хлоридных пульп поступавших на переработку.

Таблица I

Состав, % (вес)									
$TiCl_4$	$FeCl_3$	$AlCl_3$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$MnCl_2$	$SiCl_4$	$VOCl_2$	$TiOCl_2$	
50,5	12,2	17,46	4,96	0,55	1,12	2,4	0,36	0,31	

Из таблицы видно, что в пульпах содержатся повышенные количества четыреххлористого кремния, оксихлоридов ванадия и титана.

Химический состав отработанного расплава солей по анализам отдельных проб представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав, % (вес)								
$FeCl_3$	$AlCl_3$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$MnCl_2$	$SiO_2$	$V_2O_5$	$NaCl$	$KCl$
18,9	30,5	9,5	3,4	1,2	0,8	0,2	40,4	-
25,4	29,0	8,5	4,9	1,1	0,9	0,1	27,6	0,7
33,3	28,9	10,9	2,7	1,6	0,3	сл.	16,1	-
24,7	36,4	4,7	1,2	0,5	0,2	сл.	25,4	-

В процессе исследований было установлено накопление хлоридов алюминия и железа в сгустителе печи, перерабатывающей пульпы.

Для выяснения этого обстоятельства было проведено две серии опытов. В первой из них температура верхнего слоя расплава поддерживалась 440-480° (опыты I64-I68), во второй - 500-630° (254-259). Продолжительность каждого опыта составляла одни сутки. На протяжении всех опытов строго выдерживалось одно и то же соотношение загрузки хлористого натрия к пульпе. Среднесуточные температуры и анализы расплава на основные компоненты приведены в табл.3

Таблица 3

№№ опы- та	t ° распл.	Состав, %/о (вес.)				
		FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl
I64	480	24,85	32,0	8,98	34,8	0,87
I65	450	25,6	32,2	6,86	34,7	0,86
I66	440	25,6	32,2	7,17	34,5	0,87
I67	460	24,2	34,5	7,09	31,4	0,93
I68	450	25,6	34,7	6,27	30,2	0,89
254	500	21,65	40,0	7,45	22,2	0,74
255	445	24,4	39,7	5,21	24,36	0,78
256	508	29,2	31,85	9,8	23,83	0,72
257	506	29,4	36,6	8,04	16,1	0,42
258	543	30,4	35,3	7,21	21,84	0,53
259	630	31,0	28,8	8,75	31,0	0,53

Кроме того, периодически производили замер уровня сгущенной пульпы в сгустителе, отбирали пробы орошающей циркуляционной пульпы на содержание твердых хлоридов.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что возгонка хлоридов железа и алюминия увеличивается с повышением их концентрации в расплаве и температуры расплава, особенно при



температурах выше  $540^{\circ}$ . Максимальное содержание твердых хлоридов в орошающей пульпе наблюдалось в опытах, в которых содержание хлоридов алюминия и железа в расплаве было максимальным, а хлористого натрия соответственно минимальным.

В этих же опытах было установлено, что разница в температуре расплава в верхней и нижней зоне достигает  $100-150^{\circ}$ , содержание хлоридов алюминия и железа в нижней зоне значительно меньше, чем в верхней. Эти наблюдения позволяют утверждать, что расплав, представляющий собой многокомпонентную систему хлоридов, способен к ликвидации.

В процессе кристаллизации расплава наблюдалось выделение легкоплавких эвтектик с температурой плавления  $180-260^{\circ}$ . Наши наблюдения хорошо согласуются с литературными данными по плавкости систем.

После освоения технологии переработки хлоридных пульп в расплаве хлористого натрия была проверена возможность замены его отработанным электролитом магниевого производства. Результаты исследований показали целесообразность такой замены. Электролит имеет более низкую температуру плавления, является более дешевым, чистым и не требует дополнительной переплавки для обезвреживания.

Полученные экспериментальные данные позволили определить и рекомендовать оптимальный режим переработки хлоридных пульп. Расход отработанного электролита 250 кг на 1 т пульпы, температура расплава в верхней зоне печи  $430-480^{\circ}$ , в нижней  $530-600^{\circ}$ . Загрузку пульпы и электролита следует производить равномерно. Слив отработанного расплава желательно производить через каждые 6 часов. Суммарное содержание хлоридов алюминия и железа должно составлять 55-65%, хлоридов калия и натрия 30-35 %.



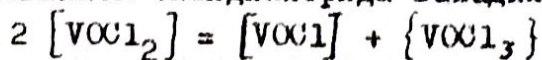
Термографическое исследование систем  $\text{FeCl}_2 - \text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_2 - \text{KCl}$  показало, что наличие двухвалентного хлорида железа в твердой части пульпы существенно не влияет на температуру плавления расплава.

Опытно-промышленными исследованиями было установлено, что при переработке пульпы извлекается около 93% четыреххлористого титана, остальное переходит в оборотные пульпы и теряется с расплавом.

Анализ причин потерь титана при переработке пульпы показал, что основным источником потерь является взаимодействие  $\text{TiCl}_4$  с хлоридами других металлов. Выше нами было показано, что оксидхлорид является термически неустойчивым соединением и диспропорционирует в интервале температур  $100-500^\circ$ . Следовательно, в процессе переработки пульпы весь оксидхлорид титана будет разлагаться, а образующаяся двуокись титана безвозвратно теряться с расплавом. И, наконец, при переработке пульпы имеют место потери титана за счет гидролиза. Влага в печь попадает с хлоридами натрия, калия и с воздухом.

В процессе исследования было установлено высокое содержание в четыреххлористом титане, полученном при переработке пульпы, оксихлоридов ванадия и титана.

В исходной пульпе жидкий  $\text{VOCl}_3$  растворен в четыреххлористом титане, а твердые оксихлориды  $\text{VOCl}$  и  $\text{VOCl}_2$  находятся в твердой части пульпы. Обогащение  $\text{TiCl}_4$  ванадием можно объяснить окислением  $\text{VOCl}$  и  $\text{VOCl}_2$  до  $\text{VOCl}_3$  или же диспропорционированием оксидхлорида ванадия по схеме:



По данным П.Эрлиха этот процесс легко протекает при  $300^\circ$ . Образующийся, и в том и в другом случае,  $\text{VOCl}_3$  будет растворяться

в  $TiCl_4$  и обогащать его ванадием.

Загрязнение четыреххлористого титана, получаемого при переработке пульпы, оксидихлоридом титана, находящимся в исходных пульпах мало вероятно. Выше нами было показано, что оксидихлорид в этих условиях испаряться не может. Загрязнение  $TiCl_4$  оксидихлоридом имеет место за счет частичного гидролиза  $TiCl_4$  и, видимо, за счет каплеуноса. Аналогичная картина наблюдается при ректификации и дистилляции четыреххлористого титана.

Проведенные исследования показали, что на печи аналогичной ШЭП возможно с высокой производительностью и высокой эффективностью извлекать четыреххлористый титан из хлоридных пульп, а разработанный способ оказался пригодным для внедрения в промышленном масштабе. После проведения опытно-промышленных работ печь была передана цеху для постоянной промышленной эксплуатации. Внедрение способа позволило заводу перерабатывать все пульпы, повысить извлечение  $TiCl_4$  на 5,72% и получить годовой экономический эффект 933,4 тыс. руб.

## У I

Способ обезвреживания технологических газов ШЭП методом их сжигания является наиболее целесообразным по ряду причин. Во-первых, они содержат горючий газ - окись углерода. Во-вторых, в процессе горения развивается высокая температура, обеспечивающая полное прохождение реакций гидролиза и окисления фосгена, хлора, пеллов  $TiCl_4$ ,  $SiCl_4$  и др. В-третьих, он прост по конструктивному оформлению и, наконец, он значительно дешевле любого химического способа очистки.

Содержание CO в этих газах находится во взрывоопасном интер-



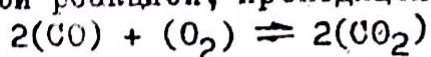
вале концентраций. По этой причине метод сжигания долгое время не находил практического решения.

Рассматривая кинетические особенности взаимодействия окиси углерода с кислородом или воздухом, необходимо отметить что из-за большой энергии активации (25 ккал/моль) этот процесс практически не идет при температурах ниже  $600^{\circ}$ . При более высоких температурах реакция может протекать с большой скоростью и сопровождаться появлением пламени, а при соответствующих условиях может привести к тепловому взрыву.

Многие исследователи, изучавшие реакцию горения CO в кислороде, указывают на каталитическое влияние водорода и водяных паров на скорость горения. Я.Б.Зельдовичем и М.М.Семеновым предложены цепной механизм реакции горения CO в присутствии паров воды. Активными центрами цепи являются ионы H и радикалы OH. Если в смеси присутствуют вещества, способные к реакции с активными центрами или же водой, то они сильно уменьшают скорость распространения пламени. По данным Я.Б.Зельдовича такими веществами являются галогены и многие галогенопроизводные.

Известно, что при некоторых предельных концентрациях смесь CO с воздухом или кислородом вообще не способна к воспламенению. Пределы воспламенения зависят от наличия примесей, особенно паров воды. По данным различных авторов нижний предел концентрации CO составляет 10-13%, верхний- 70-87%. Известно также, что вызвать воспламенение в потоке труднее, чем в покоящемся газе.

Основной реакцией, проходящей в пламени, является реакция:



Термодинамические функции этой реакции:  $\Delta H_{298}^{\circ} = -41,3 \text{ ккал}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ} = -92,3 \text{ э.е.}$  Анализ этих характеристик показывает, что с повышением температуры равновесие реакции (I) сдвигается влево.



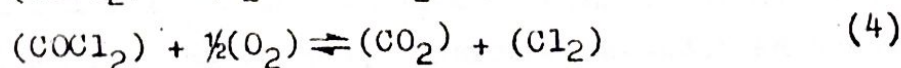
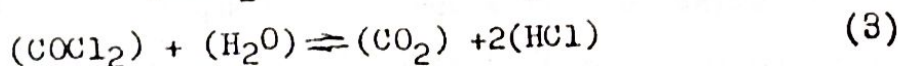
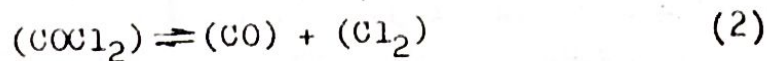
Те же характеристики позволяют вычислить величину  $\eta$  - процент прохождения реакции (1), значения которой приведены в табл.4

Таблица 4

$T^{\circ}K$	2000	2100	2200	2300	2400	2500
$\eta$ %	100	99	97	93	87	73

Избыток воздуха в исходной смеси способствует полноте сгорания окиси углерода.

Фосген при температурах 1500-2000<sup>0</sup>K может испытывать ряд превращений:



Значения логарифма константы равновесия для процессов (2,3,4) приведены в табл.5

Таблица 5

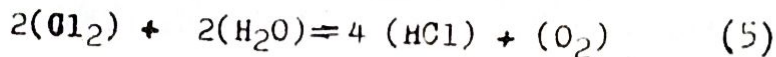
$T^{\circ}K$	$\lg K_p$		
	(2)	(3)	(4)
500	- 4,02	18,42	21,0
1000	1,54	11,24	11,76
1500	3,33	10,14	8,64
2000	4,22	9,12	7,10

Из приведенных данных видно, что реакция окислительного гидриза (3) и окисления (4) идут при низкой температуре практически нацело. При повышении температуры они становятся менее выгодными, однако их константы равновесия сохраняют большие значения. Реакция (2) при температуре до 1000<sup>0</sup>K заметно не идет. При более высокой температуре преимущества сохраняются за реак-

циями (3 и 4).

Исходя из этих данных, можно заключить, что практически при всех температурах сжигания газов ШЭП, вода и кислород, приходящие с воздухом, будут до конца реагировать с фосгеном и давать эквивалентные количества хлористого водорода и хлора.

Свободный хлор будет подвергаться при высокой температуре гидролизу



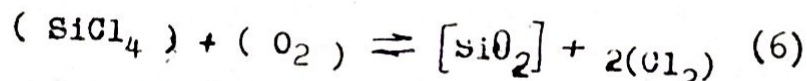
Значения логарифма константы для реакции (5) даны в табл. 6

Таблица 6

T°K	1000	1500	2000	2500
lg K <sub>p</sub>	1,99	2,99	3,04	4,64

Как видно из таблицы, константа равновесия заметно возрастает с повышением температуры. Расчет показывает, что при избытке воздуха и температуре 1200-1300°K будет иметь место практически полное превращение хлора в хлористый водород.

В зоне горения  $\text{SiCl}_4$  будет окисляться кислородом по реакции:



Значения логарифма константы равновесия реакции (6) приведены в табл. 7

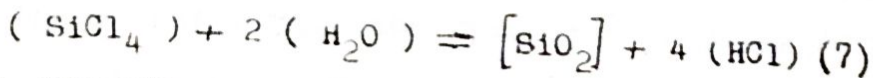
Таблица 7

T°K	1000	2000	2500
lg K <sub>p</sub>	6,16	4,07	2,93

В интересующем нас интервале температур эта реакция будет проходить с достаточно высокой скоростью и полностью.

Рассмотрение реакции гидролиза:

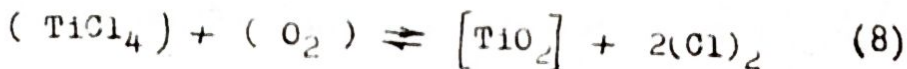




показывает, что она по сравнению с реакцией (6) при высокой температуре будет идти менее глубоко.

Таким образом, в реальных условиях, при избытке влаги и воздуха будут протекать процессы (6,7).

Четыреххлористый титан в зоне горения должен вести себя аналогично  $SiCl_4$  :

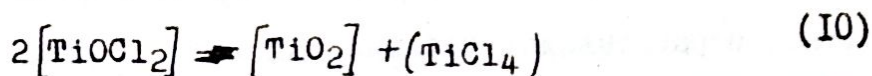


Реакция гидролиза:

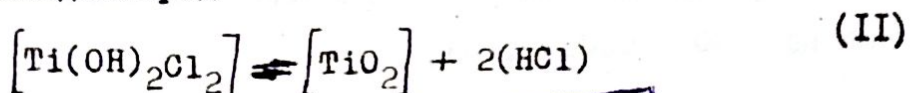


следует рассматривать как конкурирующую с реакцией (8). Она весьма выгодна в термодинамическом отношении при высоких температурах.

Как было показано нами выше, образование парообразного оксидхлорида титана в наших условиях исключено. Следовательно, он образуется в газоходах в результате частичного гидролиза паров  $TiCl_4$ . Согласно данным Г.П. Лучинского и Л.Н. Шагрова в этих условиях может образовываться и другой продукт неполного гидролиза  $TiCl_4$  дигидроксидхлорид титана -  $Ti(OH)_2Cl_2$ . Образование в газоходах этих оксидхлоридов причиняет много неприятностей в производственных условиях. Они забивают газоходы, что ведет к вынужденным остановкам хлораторов для чистки газоходов. Пылевидные частицы оксидхлорида и дигидроксидхлорида всегда присутствуют в технологических газах ШЭП. В условиях сжигания газов ШЭП оксидхлорид будет диспропорционировать:



Дигидроксидхлорид титана в этих условиях будет разлагаться



БИБЛИОТЕКА БТИ  
имени С. М. КИРОВА

до 7661

Рассматривая кинетические особенности сжигания отходящих газов ШЭП необходимо отметить, что присутствие в них  $\text{HCl}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  и др. хлорпроизводных оказывает сильное ингибирующее влияние на процессы самовоспламенения и принудительного воспламенения.

Таким образом, рассмотрение термодинамики и кинетики горения технологических газов ШЭП подтверждает полную возможность обезвреживания их от окиси углерода, фосгена, хлора, паров  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ , а также пылевидных частиц оксидхлорида, дигидроксида хлорида.

Полупромышленные исследования по разработке способа обезвреживания технологических газов ШЭП проводились на опытной печи. Она имела прямоугольное сечение с размерами  $3700 \times 1200 \times 1980$  мм. Печное пространство внутри разделялось вертикальной перегородкой на две камеры. Для сжигания газов ШЭП была разработана специальная конструкция горелки. Газофев печи перед пуском производился природным газом.

Температура в печи, во время сжигания газов, поддерживалась в интервале  $900-1200^\circ\text{C}$ . Опытная печь была предназначена для сжигания газов одной ШЭП. Средний состав этих газов представлен в табл. 8

Таблица 8

Соединения	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{COCl}_2$
% объем.	56,9	8,5	1,8	0,3	16,9

Первые опыты по сжиганию газов продолжались от 3 до 7 часов, в них отработывался оптимальный режим сжигания по степени протекания реакций. Контроль осуществлялся анализами продуктов горения на  $\text{CO}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$



После отработки оптимального режима печь была переведена на непрерывную круглосуточную работу. В процессе исследований была проверена работа печи сжигания при различных режимах работы ШЭП, в том числе и при остановках последней. Средняя температура в печи при сжигании газов была в первой камере 1000<sup>0</sup>, во второй-970<sup>0</sup>. Средние анализы продуктов сжигания представлены в табл.9

Таблица 9

Содерж. % объёмн.				Содержание в мг/л			
CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	COCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>		
0,14	5,6	13,0	2,6	0,004	0,004		

Исследования на опытной печи позволили установить:

1. Технологические газы ШЭП легко сжигаются также, как все горючие газы (природный, генераторный, доменный и др.)

2. В процессе сжигания достигается высокая степень очистки от фосгена, хлора, окиси углерода, паров  $TiCl_4$ ,  $SiCl_4$  и др.

3. Способ сжигания является безопасным при соблюдении установленного технологического режима.

4. Выбранное проектное решение установки оказалось удачным и может быть рекомендовано для промышленного внедрения.

Построенные опытно-промышленные установки были аналогичны опытной и предназначались для сжигания газов от всех ШЭП и газов ректификации. Размеры печи 5800x3100x4200 мм. После пуска установок были проведены опытно-промышленные исследования по отработке оптимального режима сжигания.

В табл.10 приведены средние анализы газов, поступающих на сжигание.

Таблица IО

Установка	Содержание в					
	% объемн.			мг/л		
	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	COCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	
№ I	42,0	5,0	5,4	15,3	3,5	
№ 2	44,0	4,8	2,1	14,7	1,2	

Средние анализы продуктов сжигания приводятся в табл. II

Таблица II

Установка	Содержание в					
	% объемн.			мг/л		
	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	COCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
№ I	0,25	2,5	18,4	1,4	0,003	сл
№ 2	0,5	2,3	20,0	1,2	0,002	сл

Средняя температура при сжигании была на установке №I-1080<sup>0</sup>, №2- 1075<sup>0</sup>. В отдельные периоды температура в печи поднималась до 1300<sup>0</sup>. Для предохранения футеровки печей от оплавления была увеличена подача вторичного воздуха. Это обстоятельство было благоприятным и в другом отношении. Вместе с воздухом в печь поступала избыточная влага и кислород, которые гарантировали полное протекание реакций окисления и гидролиза CO, COCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др. при высокой температуре в зоне горения. Анализы продуктов сжигания убедительно показали высокую степень обезвреживания. С учетом 20-кратного разбавления продуктов сжигания в эжекторе дымососа печи, содержание фосгена, хлора и окиси углерода в выбросах в атмосферу меньше санитарных норм, предусмотренных для производственных помещений.

В процессе исследований установки работали круглосуточно,



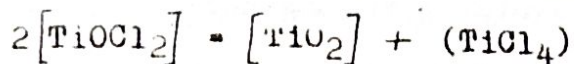
при различных режимах работы ШЭП. Во всех случаях работа установок была устойчивой, а степень очистки всегда высокой.

После проведения исследований, опытно-промышленные установки были переданы цеху для постоянной промышленной эксплуатации.

### В ы в о д ы :

1. В калориметре растворения с изотермической оболочкой определены теплоты реакций гидролиза  $TiCl_4$  и  $TiOCl_2$ , равные соответственно  $61,4 \pm 0,05$  ккал. и  $27,2 \pm 0,35$  ккал. По этим данным с привлечением некоторых табличных значений была вычислена энтальпия образования  $TiOCl_2$  из простых тел,  $\Delta H_{298}^0 = -213,7 \pm 0,2$  ккал/моль.

2. Проведено тензиметрическое изучение процесса диспропорционирования оксидхлорида титана и подтверждено, что полное разложение  $TiOCl_2$  может быть выражено схемой:



Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе диспропорционирования двуокись не образует самостоятельной фазы, а вместе с  $TiOCl_2$  образует, по-видимому, фазу переменного состава. Разложение  $TiOCl_2$  начинается при  $100^0$  и заканчивается около  $500^0$ . Установлена зависимость давления от температуры и степени разложения оксидхлорида титана.

3. Изучение реакции взаимодействия двуокиси титана с четыреххлористым титаном при высоких температурах показало, что оксидхлорид титана не образуется в газовой фазе вплоть до  $900^0$ .

4. Изучены условия образования оксимонохлорида титана. Осуществлены его синтез из  $TiOCl_2$  и  $TiCl_3$ . Установлено,

что <sup>он</sup> образуется в процессе магнитотермического производства титановой губки.

5. Проведено термографическое изучение систем  $\text{FeCl}_2 - \text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_2 - \text{KCl}$ . Установлен характер взаимодействия  $\text{FeCl}_2$  с хлоридами натрия и калия.

6. В процессе опытно-промышленных исследований разработан и внедрен способ извлечения четыреххлористого титана из хлоридных пульп. Внедрение способа позволило повысить извлечение четыреххлористого титана на 5,72% и получить экономический эффект в сумме 933,4 тыс.руб.

7. Разработана и внедрена в производство конструкция установки и технология обезвреживания отходящих технологических газов ШЭП от фосгена, хлора, окиси углерода, паров  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  и др. методом их сжигания. Получена высокая степень очистки от вредных выбросов в атмосферу.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в статьях и изобретениях:

1. В.И.Бородин, Л.С.Гарба. Мероприятия, проведенные в цехе 2, по улучшению качества четыреххлористого титана. Технический сборник №1, НТО ТМЗ, стр.17, 1958.

2. П.И.Мирошников, С.Ю.Гузъ, В.И.Бородин, В.Ю.Крамник, В.И.Цветков, Л.С.Гарба, В.Ф.Шипилов, А.П.Гобов. Способ извлечения четыреххлористого титана из хлоридных пульп. Авторское свидетельство № 130496. Бюллетень изобретений №15, 1960.

3. В.Ю.Крамник, П.И.Мирошников, С.Ю.Гузъ, В.И.Бородин, Г.В.Серяков, Л.С.Гарба, А.А.Рогаткин, Е.Н.Чукальский. Способ извлечения ванадия. Авторское свидетельство № 133232. Бюллетень изобретений № 21, 1960.



4. В.Ю.Крамник, В.И.Бородин, Л.С.Гарба, В.И.Цветков, Л.А.Трифонов, А.А.Рогаткин, В.Ф.Шинилов. Устройство для селективной конденсации паров хлоридов металлов в процессе хлорирования титансодержащих материалов. Авторское свидетельство № 133469. Бюллетень изобретений № 22, 1960.

5. В.И.Бородин, В.П.Василенко, И.П.Сорокин, В.И.Тыква. Способ переработки хлоридных пульп. Авторское свидетельство № 187306. Бюллетень изобретений № 20, 1966.

6. Н.В.Галицкий, В.И.Бородин, А.И.Лыцов. Термографическое исследование систем  $FeCl_2-NaCl$  и  $FeCl_2-KCl$ . Укр.хим.журнал т.ХХХП, вып.7, стр.695. Изд.Наукова думка, Киев, 1966.

7. В.И.Бородин, Н.В.Галицкий, А.В.Суворов, Ю.В.Кондратьев, Е.С.Улизько. Теплота образования оксидхлорида титана. Metallurgia и химия титана, т.П, стр.378, 1967.

8. В.И.Бородин, Г.И.Новиков, Н.В.Галицкий, А.В.Суворов. Тензиметрическое исследование оксидхлорида титана. Сборник трудов Белорусского технологического института "Общая и прикладная химия" (в печати).

Разделы диссертации доложены:

1. НаУП Всесоюзном Научно-техническом совещании по металлургии, металлургии и применению титана и его сплавов (Москва, 1966)

2. На научно-технической конференции БТИ, посвященной 50-летию Советской власти (Минск, 1967).

ДТ 00477 Сдано в печать 1-12-67  
Подписано в печать 1-12-67.  
Формат 60x90, 1/16. печ. листов.  
Ванов 103 Тир. 150 экз.  
Ротапринт фундаментальной библиотеки  
АН ВССР, Ленинский пр., 66

1992 г.  
В. П. Б. П.

БИБЛИОТЕКА БТИ  
ИМЕНИ С. М. КИРОВА