

УДК 546.131:546.881

Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,  
Ф. Н. КОЗЛОВ, Ю. А. РАЙКОВ

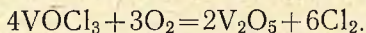
Белорусский технологический институт.  
Кафедра технологии неорганических веществ

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ С КИСЛОРОДОМ

В настоящее время ведутся систематические исследования по переработке ванадийсодержащих материалов методом хлорирования. Применение хлорного метода, как правило, повышает степень извлечения ванадия и дает возможность получать его в виде соединений, удобных для дальнейшей переработки. При хлорировании большинства ванадийсодержащих материалов в качестве основного продукта образуется окситрихлорид ванадия, обладающий высокой летучестью и реакционной способностью. Благодаря этим свойствам он может быть легко очищен от примесей методом ректификации [1] и использован в качестве исходного сырья для получения широкого ассортимента соединений ванадия высокой чистоты.

В наибольших масштабах в настоящее время потребляется  $V_2O_5$ , поэтому возникает необходимость в разработке рациональных методов ее получения из окситрихлорида ванадия.

Одним из способов получения окислов металлов из хлоридов является окисление последних кислородом при повышенных температурах. Этот способ предложено использовать при переработке хлоридов железа, кремния, титана и др. [2—7]. Получаются чистые окислы металлов и регенерируется хлор, затраченный на хлорирование исходного сырья. В связи с этим определен интерес представляет исследование неизученного до сих пор взаимодействия  $VOCl_3$  с кислородом по реакции



Для выяснения возможности осуществления этой реакции был выполнен термодинамический анализ. В справочной литературе приводятся противоречивые данные по теплоте образования, энтропии и теплоемкости  $VOCl_3$ . Наиболее новые и надежные данные опубликованы в работах Н. Оппермана [8]. Результаты термодинамического анализа рассматриваемой реакции (рис. 1) показывают, что процесс взаимодействия  $VOCl_3$  с кислородом является сильно экзотермическим и обратимым. Константа равновесия реакции при 300, 500, 650, 800 и 1000° составляет, соответственно,  $1,89 \cdot 10^{19}$ ;  $9,83 \cdot 10^9$ ;  $5,13 \cdot 10^5$ ;  $2,25 \cdot 10^3$  и  $2,97 \cdot 10$ , т. е. при низких температурах равновесие реакции нацело сдвинуто вправо.

С повышением температуры равновесие реакции смещается влево. Это подтверждается также экспериментальными данными Р. Г. Янкевича [9], который изучал равновесие реакции хлорирования  $V_2O_5$  в



интервале температур 300—600°. Однако данные [9] значительно расходятся с расчетными. Кроме того, совершенно отсутствуют данные по кинетике окисления  $\text{VOCl}_3$  кислородом. Все это делает необходимым экспериментальное исследование процесса взаимодействия  $\text{VOCl}_3$  с кислородом.

Схема лабораторной установки показана на рис. 2. Для проведения исследований в испаритель заливали определенное количество  $\text{VOCl}_3$  и по достижении заданной температуры в термостате и реакторе начинали равномерно подавать через испаритель осушенный и очищенный воздух. Осушка воздуха осуществлялась в системе, состоящей из склянок с плавленным  $\text{CaCl}_2$ , концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{VOCl}_3$ . Воздух, насыщаясь парами  $\text{VOCl}_3$ , транспортировал их по обогреваемой трубке в кварцевый реактор диаметром 45 и длиной 350 мм, в котором осуществлялось окисление  $\text{VOCl}_3$ .

Отходящие газы из реактора пропускали через поглотительную систему, состоящую из двух склянок с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и двух склянок с раствором  $\text{KJ}$ . В первых склянках поглощали непрореагировавший  $\text{VOCl}_3$ , в последних — хлор, выделившийся в результате окисления  $\text{VOCl}_3$ . Количество испарившегося  $\text{VOCl}_3$  определяли путем взвешивания испарителя до и после опыта и регулировали путем изменения температуры в термостате и скорости подачи воздуха че-

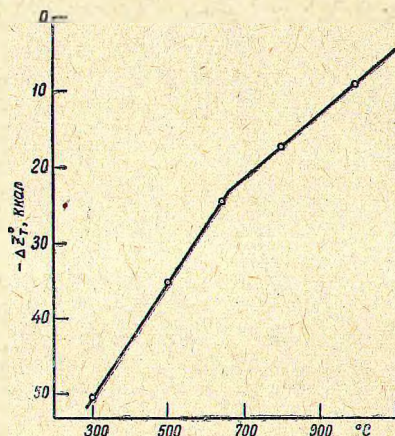


Рис. 1. Изменения изобарного потенциала реакции окисления  $\text{VOCl}_3$  кислородом в зависимости от температуры.

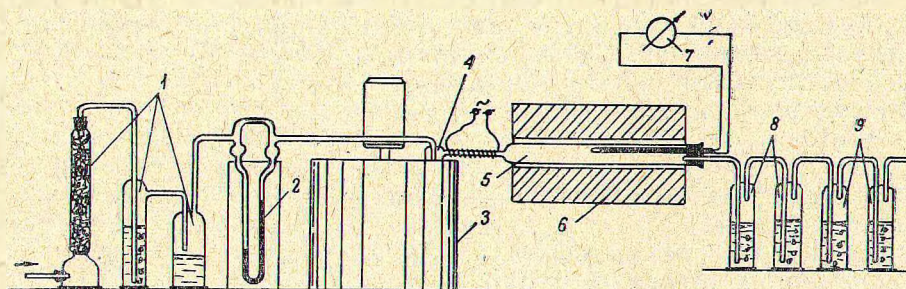


Рис. 2. Схема установки для исследования процесса окисления  $\text{VOCl}_3$  кислородом: 1— система осушки воздуха, 2— реометр, 3— термостат, 4— испаритель, 5— реактор, 6— трубчатая печь, 7— милливольтметр с термопарой, 8, 9— склянки Дрекселя для поглощения  $\text{VOCl}_3$  и хлора.

рез испаритель. В течение опыта расход  $\text{VOCl}_3$  поддерживали постоянным.

В отходящих газах определяли содержание хлора путем поглощения его раствором йодистого калия. При установившемся режиме испарения  $\text{VOCl}_3$  количество хлора, выделяющегося в единицу времени, было постоянным. Для количественной оценки процесса окисления в течение опыта отбирали на анализ 5—6 проб газа, выделяющегося за



определенные равные промежутки времени. Зная количество выделившегося хлора и расход  $\text{VOCl}_3$  за тот же промежуток времени, рассчитывали степень окисления  $\text{VOCl}_3$ .

Исследования процесса окисления проводили в интервале температур  $400\text{--}1000^\circ$  при различных молярных соотношениях окситриоксида ванадия и кислорода.

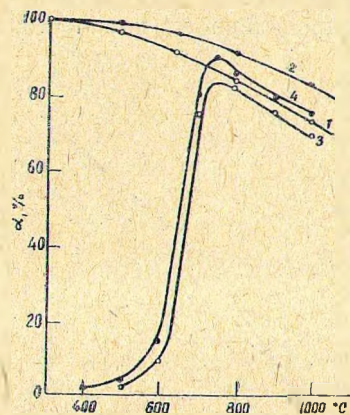


Рис. 3. Зависимость степени окисления  $\text{VOCl}_3$  от температуры при соотношениях  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:1$  (1, 3) и  $1:2$  (2, 4). 1, 2—расчетная степень окисления, 3, 4—экспериментально найденная.

По мере увеличения степени окисления и накопления в продуктах реакции  $\text{V}_2\text{O}_5$  система приближается к состоянию равновесия, благодаря чему скорость процесса окисления уменьшается. Максимальная степень окисления  $\text{VOCl}_3$  достигается при  $750^\circ$ . Поэтому эту температуру следует считать оптимальной для данного процесса. Описанный характер зависимости степени окисления  $\text{VOCl}_3$  от температуры является типичным для обратимых экзотермических реакций, для которых при низких температурах выход продукта лимитируется кинетикой процесса, а при высоких температурах — ограничивается состоянием равновесия.

Зависимость степени окисления  $\text{VOCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2$  в реакционной смеси показана на рис. 4. С увеличением концентрации кислорода степень окисления  $\text{VOCl}_3$  возрастает и при  $800^\circ$  и соотношении  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:3,5$  достигает  $95\%$ . При  $750^\circ$  такая степень окисления достигается уже при соотношении  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:2,8$ , т. е. увеличивая концентрацию кислорода в реакционной смеси, можно достигнуть степени окисления, близкой к  $100\%$ . Однако с увеличением концентрации кислорода возрастает его избыток, вследствие чего концентрация хлора в отходящих газах снижается.

По стехиометрическому уравнению для полного окисления 1 моля

На рис. 3 показана зависимость степени окисления  $\text{VOCl}_3$  от температуры, найденная экспериментально, и для сравнения — зависимость, рассчитанная по данным термодинамического анализа при окислении  $\text{VOCl}_3$  кислородом воздуха и соотношениях  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2$ , равных  $1:1$  и  $1:2$ . Равновесная степень окисления  $\text{VOCl}_3$  с увеличением температуры непрерывно уменьшается. При  $300^\circ$  и соотношении  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:2$  она достигает  $99,9\%$ , при  $1000^\circ$  снижается до  $84\%$ . Однако при низких температурах скорость процесса окисления чрезвычайно мала. Так, при  $400^\circ$  и времени пребывания смеси паров  $\text{VOCl}_3$  с воздухом в реакционной зоне  $90$  сек степень окисления  $\text{VOCl}_3$  не превышает  $1\text{--}1,5\%$ . С повышением температуры скорость реакции возрастает. Особенно быстрый рост степени окисления наблюдается в нашем случае в интервале температур  $600\text{--}700^\circ$ .

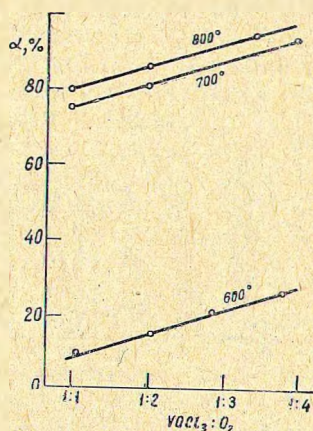


Рис. 4. Зависимость степени окисления  $\text{VOCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2$  в реакционной смеси.



$\text{VOCl}_3$  необходимо 0,75 моля  $\text{O}_2$  ( $\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:0,75$ ). При таком соотношении даже при оптимальной температуре степень окисления  $\text{VOCl}_3$  не превышает 70%. При использовании чистого кислорода для окисления  $\text{VOCl}_3$  концентрация хлора в отходящих газах в этом случае достигнет 82%. При соотношении  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:2$  при  $750^\circ$  степень окисления  $\text{VOCl}_3$  достигнет 90%, однако концентрация хлора снизится до 50%.

Следовательно, процесс окисления  $\text{VOCl}_3$  в промышленных условиях может быть оформлен в двух вариантах: с большим избытком кислорода — в этом случае степень окисления может быть получена близкой к 100%, однако концентрация хлора в отходящих газах будет невысокой, или с малым избытком кислорода. В таком случае степень окисления будет невысокой, а концентрация хлора в отходящих газах значительно повысится. Осуществление такого процесса возможно только в случае возврата непрореагировавшего окситрихлорида ванадия после отделения пятиоксида ванадия и хлора на повторное окисление. Технологическое оформление такого процесса довольно сложно, но принципиально возможно.

Исследование кинетики окисления  $\text{VOCl}_3$  проводили по описанной выше методике с использованием реакторов диаметром 10, 20, 30 мм и длиной 450 мм. Расход воздуха и  $\text{VOCl}_3$  во всех опытах поддерживали постоянным. Благодаря такой методике время пребывания паров  $\text{VOCl}_3$  с кислородом в реакционной зоне возрастало прямо пропорционально квадрату диаметра реактора.

Процесс окисления  $\text{VOCl}_3$  протекает весьма интенсивно, особенно в начальный момент времени. Так, при  $800^\circ$  за 5 сек степень окисления  $\text{VOCl}_3$  достигает 72,5%. При дальнейшем увеличении времени контакта степень окисления возрастает незначительно и достигает за 40 сек 82,5%. Аналогично процесс идет и при других температурах до  $1000^\circ$ . Скорость реакции, высокая вначале, резко падает за 10 сек, а далее падение ее замедляется. Эти факты можно объяснить тем, что в начальный момент времени реакционная смесь состоит только из окситрихлорида ванадия и кислорода.

С увеличением температуры от  $600$  до  $800^\circ$  скорость реакции окисления  $\text{VOCl}_3$  возрастает (рис. 5). Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению скорости процесса. Снижение скорости окисления при высоких температурах объясняется тем, что превалирующей величиной становится скорость обратной реакции.

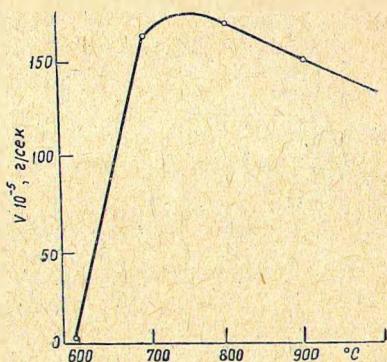


Рис. 5. Зависимость скорости окисления  $\text{VOCl}_3$  от температуры.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие  $\text{VOCl}_3$  с кислородом в интервале температур  $400$ — $1000^\circ$  при различных молярных соотношениях  $\text{VOCl}_3:\text{O}_2$  в газовой фазе.

2. Показано, что процесс окисления  $\text{VOCl}_3$  кислородом является обратимым. Взаимодействие начинается при  $400^\circ$ . Максимальная степень окисления достигается при  $750^\circ$  и составляет при соотношении



$\text{VOCl}_3:\text{O}_2=1:2$  около 90%. С дальнейшим увеличением температуры степень окисления при прочих равных условиях снижается.

3. Увеличение концентрации кислорода в реакционной смеси приводит к повышению степени окисления  $\text{VOCl}_3$ .

4. На основании изучения кинетики окисления  $\text{VOCl}_3$  определены оптимальные условия процесса: температура 750—800°, время контакта паров  $\text{VOCl}_3$  с кислородом — не более одной минуты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нисельсон Л. А., Третьякова К. В., Амирова С. А., Микляев А. Д. Изв. АН СССР. Металлы, 1966, № 1, 61.
2. Evans A. W., Arkless K. Английский патент 1034132 от 29.06.1966.
3. Mas Robert Jean, Michand Andre Louis. Английский патент 1047713 от 9.II.1966.
4. Sawyer Roscoe H. Патент США 2642339 от 16.06.1953.
5. Мойнов С. Т., Мелентьев Б. Н., Резниченко В. А. Титан и его сплавы, вып. V. Металлургия и химия титана. М., 1961.
6. Щегров Л. Н. Титан и его сплавы, вып. V. Металлургия и химия титана. М., 1961, 6.
7. Антипов И. В., Коршунов Б. Г., Гофман Л. М. Ж. прикл. химии, 1967, XL, 1, 11.
8. Orregermann H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 351, 3—4, 113, 127, 1967.
9. Янкелевич Р. Г. Автореферат диссертации, М., 1967.

Поступила в редакцию 4.III.1968.