

УДК 546.831.4'131:546.185'131—31:546,21—121

ВОРОБЬЕВ Н. И., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ТИТОВ В. П.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $ZrCl_4 - POCl_3 - O_2$

В предыдущих работах нами показано, что в результате взаимодействия хлоридов металлов с хлоридами фосфора в атмосфере кислорода образуются соответствующие фосфаты и элементарный хлор [1—3]. Этот способ может быть использован для получения любых фосфатов. Основное достоинство разработанного метода перед известными кислотными — возможность получения фосфатов в одну стадию с одновременной регенерацией хлора из хлоридов металлов и фосфора. Регенерированный хлор может быть возвращен на стадию хлорирования исходного сырья для получения чистых хлоридов металлов и фосфора. По аппаратурному оформлению разработанный способ аналогичен технологии получения окислов металлов из соответствующих хлоридов.

В связи с этим указанный способ наиболее рационально применять для получения фосфатов металлов, при производстве которых используется хлорный метод, так как это создает замкнутую безотходную технологическую схему. К числу этих металлов относятся большинство элементов IV группы Периодической системы Д. И. Менделеева, в частности, Si, Ti, Zr и др.

При исследовании процесса взаимодействия четыреххлористого Si с хлорокисью фосфора было установлено, что индивидуальные фосфаты Si не образуются. Продуктами реакции является смесь  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  и фосфатов Si переменного состава [2]. При реакции четыреххлористого Ti с хлорокисью фосфора в качестве основных продуктов образуются пиррофосфат Ti и хлор [3]. Следует ожидать, что аналогичный способ может быть использован и для получения фосфатов Zr, которые обладают высокими ионообменными свойствами, проявляют высокую активность при дегидратации пентанола и циклогексанола [4]. Показана возможность использования фосфатов Zr, в качестве электродных мембран и электролита в топливных элементах [5, 6], защитных покрытий по металлу [7]. Пиррофосфат Zr, нанесенный на носитель —  $SiO_2$ , является катализатором для полимеризации олефинов [8]. Фосфоры, приготовленные из пиррофосфата Zr, применяются в ультрафиолетовой микроскопии [9]. В связи с этим нами изучен процесс взаимодействия  $ZrCl_4$  с  $POCl_3$  для получения фосфатов Zr.

Для установления состава продуктов использовали химический, рентгенофазовый анализы, а также ИК-спектроскопию. О полноте протекания процесса судили по количеству выделившегося хлора и составу образующихся продуктов.

Результаты химического анализа представлены в таблице.

Полученные данные показывают, что состав продуктов реакции в основном зависит от молярного отношения исходных компонентов. С увеличением расхода  $POCl_3$  при всех изученных температурах содержание  $ZrO_2$  в продуктах реакции уменьшается, а содержание  $P_2O_5$  возрастает. При  $800-1100^\circ C$  и молярных отношениях —  $POCl_3 : ZrCl_4 < 2$  степень прохожде-

ния реакции достаточно высока, а свободный  $P_2O_5$  в продуктах практически отсутствует. Это указывает на полное превращение образующихся окислов в фосфаты Zr. При молярном отношении  $POCl_3 : ZrCl_4 > 2$  твердые продукты, отмытые от свободной  $P_2O_5$ , содержат 46,5–47,5%  $ZrO_2$  и 52,5–53,5%  $P_2O_5$  (в  $ZrP_2O_7$  46,4% и 53,6% соответственно).

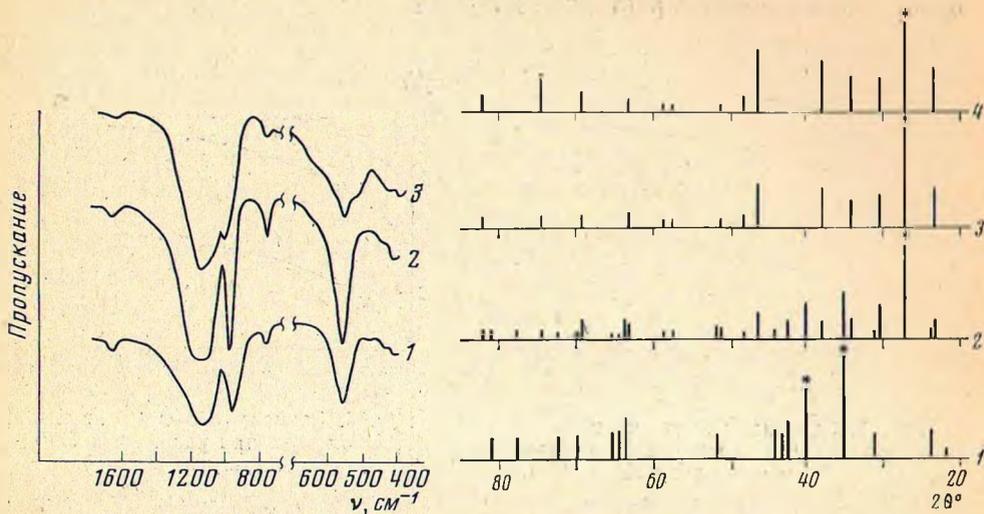


Рис. 1. ИК-спектры поглощения  $ZrP_2O_7$  (1) и продуктов взаимодействия  $ZrCl_4$  с  $POCl_3$  при  $1000^\circ C$  и молярных отношениях: 1 : 2,26 (2), 1 : 1,26 (3)

Рис. 2. Схемы рентгенограмм  $ZrO_2$  (1),  $ZrP_2O_7$  (4) и продуктов взаимодействия при молярных отношениях  $ZrCl_4 : POCl_3$ , равных 1 : 1,26 (2), 1 : 2,18 (3)

Звездочками отмечены линии, интенсивность которых уменьшена вдвое

На рис. 1 представлены ИК-спектры продуктов взаимодействия  $ZrCl_4$  и  $POCl_3$ , а также спектр  $ZrP_2O_7$  [10], который взят в качестве эталона сравнения. Несмотря на то, что продукты реакции получены при различных условиях и имеют различный химический состав, их спектры идентичны. Наблюдаемые полосы поглощения практически совпадают с полосами поглощения  $ZrP_2O_7$ . Некоторое различие наблюдается в длинноволновой области.

#### Химический состав продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $POCl_3$ в атмосфере кислорода

$t, ^\circ C$	Условия проведения опытов					$\alpha^*, \%$	$P_2O_5$ своб., %	Состав отмытого продукта, %	
	расход $ZrCl_4, г/ч$	расход $POCl_3, г/ч$	расход $O_2, л/ч$	молярное отношение $ZrCl_4 : POCl_3 : O_2$	коэффициент избытка кислорода			$ZrO_2$	$P_2O_5$
800	8,58	6,59	6	1:1,17:7,29	3,88	57,8	36,4	76,4	23,7
800	5,20	12,83	3	1:3,76:6,01	1,57	52,8	15,4	51,8	48,4
900	8,80	8,02	3	1:1,39:3,56	1,74	91,0	1,2	54,8	45,4
900	6,74	11,05	3	1:2,50:4,63	1,61	89,8	7,2	47,5	52,8
900	4,02	8,41	3	1:3,19:7,82	2,31	96,8	24,0	50,7	49,3
1000	6,46	2,85	3	1:0,67:4,84	3,22	100	—	72,3	27,8
1000	6,65	6,37	3	1:1,46:4,70	2,25	99,6	—	56,8	43,7
1000	8,60	12,70	3	1:2,14:3,63	1,35	97,6	2,1	46,7	53,2
1000	6,4	13,76	6	1:3,22:9,71	2,82	100	2,6	50,2	49,8
1000	3,28	12,65	6,2	1:5,88:19,7	3,67	100	50,6	47,4	52,8
1100	13,35	11,73	3	1:1,34:2,34	1,17	100	—	56,3	43,6
1100	7,50	18,10	5	1:3,66:6,95	1,85	100	22,0	46,7	53,4

\*  $\alpha$  — степень прохождения реакции.

Рентгенограммы продуктов, полученные при различных отношениях реагирующих компонентов, довольно сильно отличаются друг от друга (рис. 2). Продукты, полученные при молярном отношении  $\text{POCl}_3 : \text{ZrCl}_4 \geq 2$  и отмытые от свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$ , представляют собой чистый  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ . При молярном отношении  $\text{POCl}_3 : \text{ZrCl}_4 < 2$ , наряду с линиями пирофосфата  $\text{Zr}$ , присутствуют линии характерные для  $\text{ZrO}_2$ .

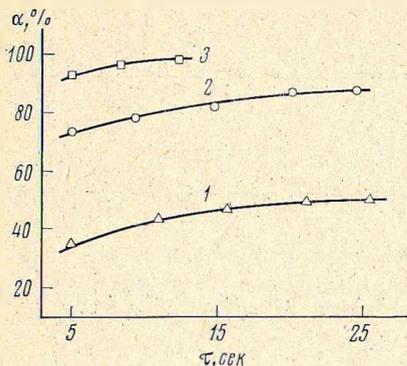


Рис. 3. Зависимость  $\alpha$  от избытка кислорода ( $\tau=25$  сек) при различных температурах

1 — 800, 2 — 900, 3 — 1000° С

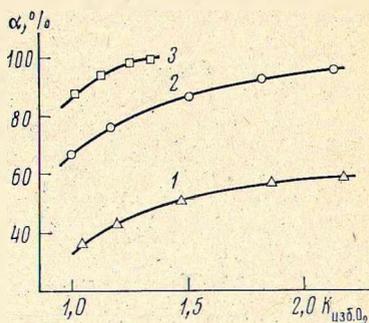
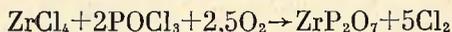


Рис. 4. Зависимость  $\alpha$  от времени контакта при различных температурах

1 — 800, 2 — 900, 3 — 1000° С.  
 $K_{изб. O_2} = 1,5$

Комплекс проведенных исследований позволил сделать вывод, что процесс взаимодействия  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{POCl}_3$  аналогичен процессу взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{POCl}_3$  и осуществляется по суммарной реакции



Отклонение состава исходной смеси хлоридов от стехиометрического приводит к образованию смеси  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  и  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Реакция  $\text{ZrO}_2$  с  $\text{P}_2\text{O}_5$  в изученных условиях протекает нацело и с достаточно высокой скоростью, на что указывает отсутствие свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продуктах, полученных при отношении  $\text{POCl}_3 : \text{ZrCl}_4 \leq 2$ .

Этому благоприятствует тот факт, что в условиях взаимодействия  $\text{P}_2\text{O}_5$  находится в газообразном состоянии, а  $\text{ZrO}_2$  в виде тонкодисперсного порошка. При этом создается развитая поверхность контакта  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , что способствует высокой скорости процесса.

В связи с этим изучена зависимость степени взаимодействия от температуры, избытка кислорода и времени контакта.

С увеличением температуры степень прохождения реакции увеличивается: при 800° С не превышает 35%, а при 1000° С близка к 100%.

Оптимальная температура процесса может быть понижена путем увеличения избытка кислорода в реакционной смеси, что подтверждается данными, представленными на рис. 3. С увеличением концентрации кислорода степень взаимодействия хлоридов возрастает. При 900° С и времени пребывания веществ в реакционной зоне 25 сек практически полное превращение хлоридов достигается при двухкратном избытке кислорода, а при 1000° С для полноты протекания процесса достаточно 40%-ного избытка кислорода.

При создании замкнутой технологической схемы по хлору концентрация его в отходящем газе должна быть не ниже 70%. Полуторакратный избыток кислорода обеспечивает полное превращение хлоридов в фосфат, а концентрация хлора в отходящих газах составляет 80%.

Зависимость степени прохождения реакции от времени пребывания исходных веществ в реакционной зоне представлена на рис. 4. С увели-

чением времени контакта  $\alpha$  возрастает (92% за 5 сек при 1000°С и 50%-ном избытке кислорода, при тех же условиях за 8 сек происходит полное превращение хлоридов).

Полученные данные показывают, что выход продуктов реакции можно увеличить за счет увеличения времени контакта с одновременным снижением избытка кислорода. Однако увеличение времени контакта отрицательно сказывается на дисперсности продукта.

Исходя из условий высокой степени превращения исходных хлоридов, получения высококонцентрированного хлора, а также продукта с высокой дисперсностью необходимо поддерживать следующие условия осуществления процесса: температуру 1000°С, молярное отношение  $ZrCl_4 : POCl_3 : O_2 = 1 : 2 : (3 \div 3,5)$ , время контакта 5–10 сек. В рекомендуемых условиях достигается полнота превращения исходных хлоридов в пирофосфат  $ZrP_2O_7$ , а концентрация хлора в отходящих газах составляет 70–80%, что обеспечивает осуществление циклической схемы переработки исходного сырья.

### ВЫВОДЫ

Различными физико-химическими методами исследован процесс взаимодействия четыреххлористого циркония с хлорокисью фосфора в атмосфере кислорода в интервале 800–1100°С и молярных отношениях  $ZrCl_4 : POCl_3 : O_2 = 1 : (0,67-5,88) : (2,34-19,7)$ . Определены оптимальные условия получения  $ZrP_2O_7$ : температура 1000°С, время контакта 5–10 сек, избыток кислорода 20–50%, молярное отношение  $ZrCl_4 : POCl_3 = 1 : 2$ .

### Литература

1. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Плашкина Г. В., Титов В. П. Тез. докл. IX Всесоюз. научно-техн. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Пермь, 1974, с. 146.
2. Воробьев Н. И., Титов В. П. Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, № 2, 73 (1975).
3. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Титов В. П., Полойко В. И. Ж. неорган. материалы, т. 10, 1693 (1974).
4. Шарф В. З., Некрасов А. С., Немкова Л. П., Фрейдлин Л. Х. Изв. АН СССР, Сер. хим., № 1, 46 (1967).
5. Hamlen R. P. Electrochem. Soc., v. 109, 746 (1962).
6. Матерова Е. А., Скабичевский П. А. Ж. физ. химии, т. 37, 985 (1964).
7. Блюменталь У. Б. Химия циркония. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Bielawski M. S., Navity J. M. Пат. США № 2656323, 1953.
9. Brill A., Klasens A., Zalm P. Philips Res. Rep., v. 8, 393 (1953).
10. Steger E., Leukroth G. Z. anorg. allg. Chem., B. 303, 469 (1960).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила  
1 июля 1975 г.