

## Выводы

Изучение для двух исходных концентраций  $\text{Ln}^{3+}$  ( $50 \cdot 10^{-4}$  и  $20 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л) взаимодействия хлоридов лантана, неодима, гадолиния, диспрозия, иттрия и эрбия с карбонатом калия, натрия и аммония в растворе при температуре  $25^\circ$  показало влияние концентрации щелочного металла на растворимость карбонатов РЗЭ и состав твердых фаз в системах  $\text{LnCl}_3\text{—M}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

Методом растворимости, химическим и термогравиметрическим анализами твердых фаз установлено, что во всех системах при исходной концентрации  $\text{Ln}^{3+}$   $50 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л и мольном отношении  $\text{CO}_3^{2-} : \text{Ln}^{3+} \leq 2$  выделяются нормальные карбонаты.

При увеличении отношения  $\text{CO}_3^{2-} : \text{Ln}^{3+}$  во всех системах для двух исходных концентраций  $\text{Ln}^{3+}$  ( $50 \cdot 10^{-4}$  и  $20 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л) выпадают соответствующие двойные карбонаты переменного состава, растворимость которых в избытке осадителя возрастает в ряду  $\text{NH}_4\text{—Na—K}$ .

Значительное различие в растворимости в системах  $\text{LnCl}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{LnCl}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$  позволяет методом фракционного выделения из растворов карбонатных комплексов концентрировать отдельные редкоземельные элементы.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Fischer, Z. anorg. Ch., 282, 63 (1955). — [2] Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Ю. С. Скляренко. Труды 2-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых. Главатом, М., т. 4, 77 (1959). — [3] А. М. Голуб, Т. П. Майдукова, Неорг. материалы, 1, 7, 1166 (1965). — [4] Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, ЖНХ, 6, 8, 1837 (1961). — [5] Ю. С. Скляренко, И. С. Скляренко, Г. М. Чубукова, ЖАХ, 16, 4, 417 (1961). — [6] Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Ю. С. Скляренко. Современные методы анализа. Изд. «Наука», М., 274 (1965). — [7] I. V. Vinarov, M. E. Cornelli, Ж. хим. пром., 2, 10, 32 (1962). — [8] M. L. Salutsky, L. L. Quill, J. Am. Chem. Soc., 72, 3306 (1950). — [9] К. Б. Яцимирский, Н. А. Ростроминя и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Изд. «Наукова думка», Киев, 91 (1966). — [10] И. Н. Целик, В. Д. Федоренко, Укр. хим. ж., 35, 2, 211 (1969). — [11] И. Н. Целик, Г. Ф. Дейнека, В. Я. Шварцман, В. Д. Федоренко, ЖНХ, 13, 3, 669 (1968).

Поступило в Редакцию  
21 октября 1968 г.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ОКСИХЛОРИДА ФОСФОРА С КИСЛОРОДОМ

Н. И. Воробьев, В. В. Печковский и Г. В. Пташкова

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

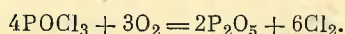
В настоящее время в Советском Союзе и за рубежом проводятся исследования по применению хлорного метода для переработки природных фосфатов [1-3]. Постановка таких исследований вызвана тем, что существующие методы переработки природных фосфатов предъявляют жесткие требования к качеству и химическому составу сырья и в ряде случаев оказываются чрезвычайно энергоемкими. Проведенные исследования по хлорированию природных фосфатов показывают, что этим методом можно перерабатывать фосфатное сырье любого химического состава с достижением высокой степени извлечения фосфора.

По признанию многих авторов наиболее перспективным является хлорирование природных фосфатов в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [4-6]. При этом в зависимости от условий хлорирования могут быть получены различные хлориды фосфора —  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  или  $\text{POCl}_3$ . Благодаря высокой летучести хлоридов фосфора последние могут быть легко очищены от примесей и либо непосредственно использованы в промышленности, либо переработаны на другие виды фосфатной продукции — фосфорный ангидрид, фосфорную кислоту или фосфорные удобрения.

Одним из способов переработки хлоридов фосфора может явиться взаимодействие их с кислородом с получением фосфорного ангидрида и хлора. Этот метод широко используется при переработке хлоридов железа, кремния, титана и других на соответствующие окислы [7-11]. При этом представляется возможным вновь направить хлор на хлорирование исходного сырья и таким образом осуществить циклический процесс.

Данных о взаимодействии оксихлорида фосфора с кислородом в литературе не обнаружено. Поэтому целью настоящей работы является исследование взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в газовой фазе и выяснение влияния на этот процесс температуры, молярного соотношения компонентов и времени их пребывания в реакционной зоне.

Взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с кислородом осуществляется по реакции



С целью исследования термодинамической вероятности протекания этой реакции был выполнен термодинамический анализ ее по методу Темкина—Шварцмана [12], результаты которого представлены ниже.

Изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta Z$  и константы равновесия  $K_p$  с изменением температуры

Температура $T$ (°К)	$-\Delta Z$ (ккал./моль)	$\lg K_p$	Равновесная степень окисления (%)
1100	114.44	22.74	99.99
1200	111.07	20.23	99.98
1300	107.67	18.10	99.97
1400	104.21	16.27	99.96
1500	100.73	14.67	99.95

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ \*

Схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

Метод эксперимента состоял в следующем. Пары  $\text{POCl}_3$  и кислорода направляли в кварцевый реактор 1, помещенный в вертикальную трубчатую печь 2. Во время опыта температура в печи поддерживалась постоянной с помощью электронного потенциометра ЭПП-09 3 в комплекте с хромель-алюмелевой термопарой 4. Для испарения  $\text{POCl}_3$  в термостат помещали предварительно взвешенный сосуд-испаритель 5, соединенный с реактором обогреваемой стеклянной трубкой 6. Скорость испарения  $\text{POCl}_3$  регулировали изменением температуры воды в термостате и скорости подачи газа-носителя. В качестве кислородсодержащего компонента использовали воздух, а в качестве газа-носителя — технический азот. Расход азота и воздуха регулировали маностатами 7, 8 и измеряли реометрами 9, 10. Для предотвращения возможности окисления и гидролиза  $\text{POCl}_3$  в системе подачи его в реактор азот подвергали тщательной очистке от кислорода и осушке от водяных паров. Воздух также тщательно осушали.

По достижении заданной температуры в термостате и в печи азот и

\* В экспериментальной части работы принимала участие В. И. Полойко.



воздух подавали в реактор. Проходя через испаритель, азот насыщался парами  $\text{POCl}_3$  и транспортировал их в реактор, в котором и происходила реакция  $\text{POCl}_3$  с кислородом. В результате последней образовывались пятиокись фосфора и свободный хлор. Пятиокись фосфора конденсировалась в холодной части реактора, а хлор с примесями азота и кислорода направлялся в поглотительные склянки 11 с раствором иодистого калия.

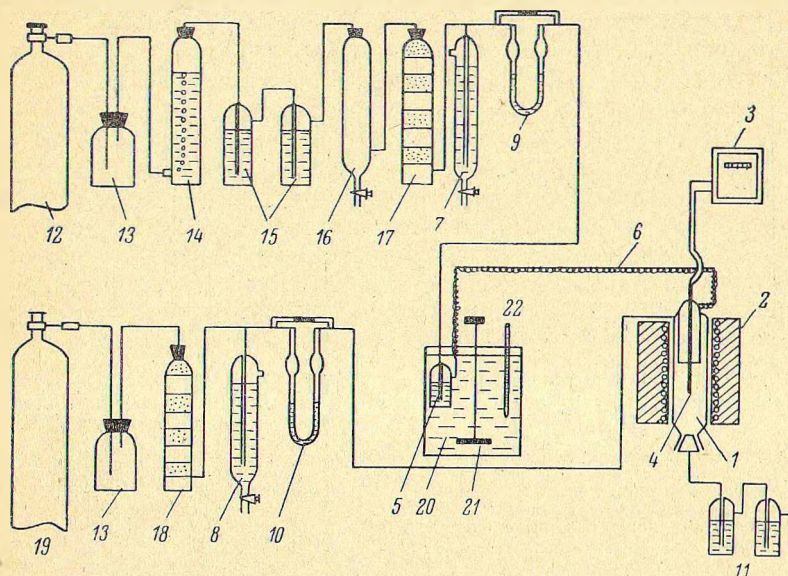


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом.

1 — кварцевый реактор; 2 — трубчатая печь; 3 — электронный потенциометр ЭПП-69; 4 — термопара; 5 — испаритель; 6 — обогревательная трубка; 7, 8 — маностаты; 9, 10 — реометры; 11 — склянки для поглощения хлора; 12 — баллон с азотом; 13 — буферные емкости; 14—16 — система очистки азота от кислорода; 17, 18 — система осушки; 19 — баллон с кислородом; 20 — термостат; 21 — мешалка с моторчиком; 22 — термостат.

При установившемся режиме испарения количество хлора, выделяющегося в единицу времени, было постоянным. Поэтому количественную оценку процесса взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом, условно названную степенью окисления, можно было рассчитать по количеству выделившегося хлора и испарившегося  $\text{POCl}_3$  за одинаковые промежутки времени.

Опыты выполнены в интервале температур  $600\text{--}1000^\circ$  при молярных соотношениях  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : (0.9\text{--}1.6)$  и разным времени пребывания паро-газовой смеси в зоне реакции.

Расход  $\text{POCl}_3$  составлял  $6\text{--}9$  г/час, расход воздуха и азота —  $5$  л/час.

### Обсуждение результатов

Исходя из данных термодинамического анализа реакции  $\text{POCl}_3$  с кислородом, приведенных выше, следует, что с ростом температуры вероятность прямой реакции уменьшается, однако даже при температуре  $1500^\circ\text{K}$  равновесная степень окисления близка к  $100\%$ .

На рис. 2 представлена зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры в интервале  $600\text{--}1000^\circ$ , рассчитанная на основании термодинамических данных (кривая 1) и найденная экспериментально (кривые 2 и 3) при молярном соотношении, равном  $1 : 1$ . В результате исследования влияния температуры на процесс окисления  $\text{POCl}_3$ , выяснилось, что реакция с кислородом начинается при температурах  $500\text{--}550^\circ$ . Поэтому первые опыты были выполнены с использованием азота в качестве газа-носителя (кривая 3), а последующие — с применением воздуха в качестве окислителя и газа-носителя одновременно (кривая 2).



Из сравнения равновесной кривой 1 с кривыми 2 и 3 видно, что в области 600—800° экспериментально найденная степень окисления значительно отличается от расчетной.

Это дает основание предположить, что при низких температурах скорость реакции окисления  $POCl_3$  невысокая. С увеличением температуры

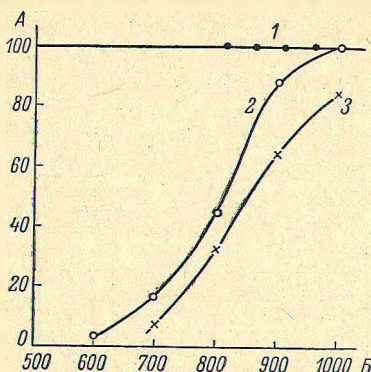


Рис. 2. Зависимость степени окисления  $POCl_3$  от температуры.

А — степень окисления (%), Б — температура (°C).  
Степень окисления  $POCl_3$ : 1 — равновесная; экспериментальная, найденная при концентрации кислорода (%): 2 — 21, 3 — 10.

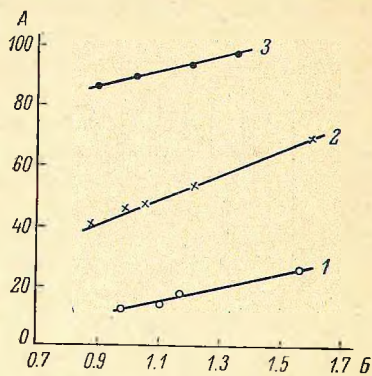


Рис. 3. Зависимость степени окисления  $POCl_3$  от молярного соотношения.

А — степень окисления (%), Б — молярное соотношение.  
Температура (°C): 1 — 700, 2 — 800, 3 — 900.

скорость процесса возрастает, поэтому степень окисления также увеличивается и при 1000° достигает 100%. Данные рис. 2 показывают также, что на процесс окисления оказывает влияние концентрация кислорода в газовой фазе. С уменьшением концентрации кислорода степень окисления  $POCl_3$  при прочих равных условиях уменьшается (кривая 3).

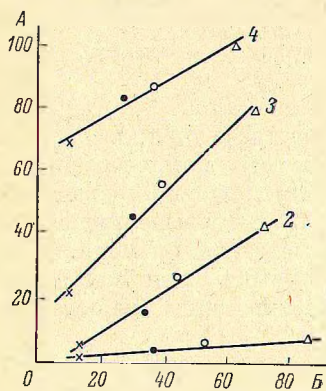


Рис. 4. Зависимость степени окисления  $POCl_3$  от продолжительности пребывания компонентов в реакционной зоне.

А — степень окисления (%), Б — время пребывания (сек.).  
Температура (°C): 1 — 600, 2 — 700, 3 — 800, 4 — 900.

Таким образом, увеличивая избыток кислорода, можно достигнуть высокой степени окисления при более низких температурах. В связи с этим более подробно было исследовано влияние молярного соотношения  $POCl_3 : O_2$  на процесс окисления, результаты которого представлены на рис. 3. Данные рис. 3 показывают, что с увеличением молярного соотношения степень окисления  $POCl_3$  при всех температурах увеличивается. Однако необходимо иметь в виду, что при этом снижается концентрация хлора в продуктах реакции. Например, при окислении  $POCl_3$  кислородом воздуха концентрация хлора в отходящих газах при полном окислении  $POCl_3$  и молярном соотношении  $POCl_3 : O_2$ , равном 1 : 1, составляет 27%, а при молярном соотношении, равном 1 : 1.225, — 22.8%; при окислении же чистым кислородом — соответственно 85.7 и 76%.

Отсюда следует, что при промышленном осуществлении процесса взаимодействия  $POCl_3$  с кислородом необходимо вести его при молярном соотношении  $POCl_3 : O_2$ , близком к стехиометрическому.

Важное значение для практического использования процесса окисления  $POCl_3$  имеет продолжительность пребывания реагирующих веществ в зоне реакции. Для изучения зависимости степени окисления  $POCl_3$  от времени пребывания смеси в зоне реакции были выполнены опыты

с использованием реакторов разных диаметров (15, 30, 35 и 43.5 мм) при постоянной длине реакционной зоны. При этом время пребывания газовой смеси в реакторе возрастало прямо пропорционально квадрату диаметра реактора.

Данные рис. 4 показывают, что степень окисления  $\text{POCl}_3$  сильно зависит от времени пребывания компонентов в реакционной зоне. Эта зависимость хорошо проявляется при температурах 700—800° (кривые 2 и 3). Небольшое возрастание степени окисления при 600° (кривая 1) можно объяснить низкой скоростью протекания реакции при данной температуре. При температуре 900° (кривая 4) реакция развивается интенсивно в начальный момент и степень окисления за 10 секунд составляет 68%; вследствие этого резко уменьшается концентрация реагирующих компонентов и скорость реакции при дальнейшем увеличении времени пребывания газовой смеси в реакторе замедляется. Тем не менее по истечении 60 секунд при температуре 900° степень окисления практически достигает 100%.

На основании выполненного исследования можно рекомендовать следующие оптимальные условия проведения процесса взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом: температура 900—1000°, молярное соотношение  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$ , время пребывания реакционной смеси в зоне реакции 60—90 секунд.

#### В ы в о д ы

1. При изучении взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в интервале температур 600—1000° при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равном 1 : (0.9—1.6), установлены оптимальные условия осуществления процесса: температура 900—1000°, молярное соотношение  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$ , время пребывания смеси в реакционной зоне 60—90 секунд.

2. Установлена принципиальная возможность получения пятиокси фосфора путем взаимодействия оксихлорида фосфора с кислородом в газовой фазе.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] J. Reasock, Герм. пат. 27604 (1928). — [2] F. Hartley, J. Appl. Ch., 2, 24, 1955 (1952). — [3] C. Miner, Ам. пат. 1688503 (1928). — [4] В. В. Печковский и А. Л. Софронов, ЖПХ, XXXIX, 6, 1225 (1966). — [5] В. В. Печковский, А. Л. Софронов. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Киев (1966). — [6] В. В. Печковский и А. Л. Софронов, ЖПХ, XLI, 1, 8 (1968). — [7] E. Wallace, Англ. пат. 1034132, 29 VI 1966. — [8] S. Roscol, Ам. пат. 2642339, 16 VI 1953. — [9] С. Г. Мойков, Б. Н. Мелентьев, В. Н. Резниченко, Титан и его сплавы, V (1964). — [10] Л. Н. Щегров, Титан и его сплавы, V (1964). — [11] И. В. Антипов, Б. Г. Коршунов и Л. М. Гофман, ЖПХ, XL, 1, 11 (1967). — [12] А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургиздат (1963).

Поступило в Редакцию  
8 октября 1968 г.

### ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ\*

М. А. Коленкова, В. А. Сажина, Л. Б. Самарянова  
и А. Г. Мотина

При разложении циркониевых концентратов известняком или содой и последующим кислотным выщелачиванием спеков на ряду с цирконием примеси титана и железа также почти целиком переходят в раствор.