

А. Н. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, И. М. КОЛЕСОВ

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ХЛОРИРОВАНИЯ ДВУОКСИ ТИТАНА

(ПЕРМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Для получения ниобия и его соединений в качестве сырья используют концентраты лопарита, пирохлора и танталитколумбита, которые наряду с окислами ниобия содержат окислы титана и тантала. Основным методом вскрытия этого сырья является метод хлорирования. В процессе хлорирования получается оксихлорид ниобия [1, 2], содержащий некоторое количество вторичной двуокиси титана (в форме рутила), причины образования которой рассмотрены в ряде работ [3, 4]. Наличие двуокиси титана значительно затрудняет дальнейшую переработку оксихлорида ниобия или делает ее вообще невозможной. В связи с этим представляет интерес разработка способов хлорирования оксихлорида ниобия, имеющего примесь двуокиси титана, до пентахлорида ниобия, свободного от кислородных соединений.

Проведенные нами исследования в системах $\text{C}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$, $\text{C}-\text{Cl}_2-\text{CO}_2$ и $\text{C}-\text{Cl}_2-\text{O}_2-\text{CO}_2$ при 200—700°C показали, что в изученном интервале температур в результате протекающих реакций образуются фосген и окись углерода. При определенных температурах и исходных соотношениях между хлором, кислородом и углекислым газом содержание фосгена достигает 15% и более, а окиси углерода — 20%. С учетом того, что фосген и хлор в присутствии окиси углерода взаимодействуют с NbOCl_3 и TiO_2 при относительно низких температурах [5], был предложен способ низкотемпературного хлорирования оксихлорида ниобия и двуокиси титана на угольной насадке (БАУ) при фосгенирующем режиме [6]. Для выбора оптимального температурного режима хлорирования двуокиси титана необходимо было располагать данными по скорости взаимодействия ее с хлором в присутствии древесного угля и окиси углерода и фосгеном при различных температурах. Кроме того, исследование хлорирования двуокиси титана различными хлорирующими агентами представляет и теоретический интерес с точки зрения расширения наших знаний о закономерностях взаимодействия окислов металлов с хлором и различными хлорсодержащими соединениями, а также как пример гетерогенного процесса, когда на поверхности реагирующего вещества не образуется пленки твердых продуктов реакции, препятствующей диффузии газообразных веществ.

В связи с изложенным настоящая работа посвящена изучению в сравнимых условиях скорости хлорирования двуокиси титана хлором в присутствии древесного угля, смесью хлора с окисью углерода и фосгеном при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

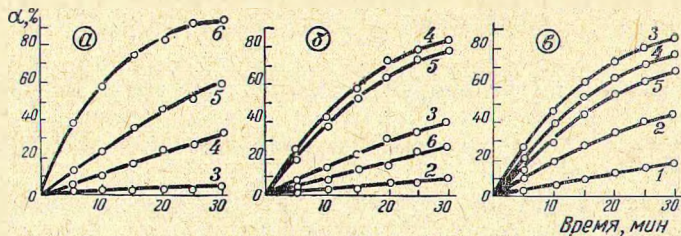
В опытах использовали предварительно прокаленную при 950° реактивную двуокись титана, которая, по данным рентгеноструктурного анализа, имела рутильную форму. Применяли также древесный уголь (БАУ). Бралась фракция гранул TiO_2 и угля в пределах 0,25—0,5 мм. Газообразный хлор и аргон поступали из баллонов. Окись углерода получали из муравьиной и серной кислот, а фосген из четыреххлористого углерода и олеума [7].

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навеску двуокиси титана, равную во всех опытах 0,5 г, засыпали в реакционный

сосуд. Последний представлял из себя U-образную кварцевую трубку, в широкое короткое колено которой вварена пористая перегородка. Хлорирующий агент, подаваемый в реакционный сосуд, проходил через пористую перегородку и далее через слой двуокиси титана. Температуру в печи определяли и регулировали с помощью термопары и электронного потенциометра ЭПД-12. При хлорировании двуокиси титана смесью хлора и окиси углерода последние брались в объемном отношении 1 : 1. Поэтому для сохранения постоянной объемной скорости газовой смеси, подаваемой в реакционный сосуд, и равных мольных расходов хлорирующего агента хлор при хлорировании в присутствии твердого восстановителя и фосген разбавлялись аргоном. Скорость газа в свободном сечении реакционного сосуда поддерживали равной 55 см/мин. При хлорировании двуокиси титана хлором в присутствии древесного угля последний брали в количестве 30% от веса TiO_2 .

Опыты проводили следующим образом. В предварительно разогретую до температуры опыта печь устанавливали реакционный сосуд с навеской и прогревали в течение пяти минут. После этого через сосуд заданное время (5, 10, 15, 20, 25 или 30 минут) пропускали хлорирующий агент. В конце опыта ток газа отключали, реакционный сосуд извлекали из печи и охлаждали. Далее фотоколориметрически по известным методикам [8] определяли количество двуокиси титана, оставшейся в реакционном сосуде. Исходные точки, на основании которых построены кривые зависимости степени хлорирования от продолжительности опыта, для всех изученных температур получены с интервалом 5 минут. В соответствии с этим средняя величина скорости хлорирования, выраженная в граммах прореагировавшей двуокиси титана на 1 г хлорируемой TiO_2 в минуту, рассчитывалась для каждого промежутка времени, равного 5 минутам, на основании данных количества прореагировавшей двуокиси титана и средней величины навески за этот период времени.

Рис. 1. Зависимость степени хлорирования двуокиси титана от продолжительности опыта и температуры при хлорировании: хлором в присутствии древесного угля (а), смесью хлора и окиси углерода (б), фосгеном (в). Температура, °С: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 600, 6 — 700.



Результаты опытов по влиянию рода хлорирующего агента, природы восстановителя, температуры и продолжительности опыта на степень хлорирования представлены на рис. 1.

Зависимость скорости хлорирования двуокиси титана от температуры и продолжительности опыта приведена на рис. 2 и 3. Из указанных данных следует, что взаимодействие двуокиси титана с хлором в присутствии древесного угля с заметной скоростью протекает при температурах выше 400° , с хлором в присутствии окиси углерода — 300° , а фосгеном — 200° С. Для случая хлорирования хлором в присутствии твердого восстановителя скорость реакции с увеличением температуры непрерывно растет, а при хлорировании смесью хлора с окисью углерода и фосгеном на кривых скорость реакции — температура имеют максимумы соответственно при 560° и 460° . Наличие максимумов на

кривых скорость хлорирования — температура можно объяснить особенностью механизма этих реакций. Существенной стадией в сложном процессе хлорирования двуокиси титана фосгеном и хлором в смеси с окисью углерода является равновесная реакция синтеза и диссоциации фосгена с образованием атомарного хлора, появление которого и ускоряет процесс в целом. Максимум скорости соответствует наиболее благоприятным условиям образования атомарного хлора.

Анализ данных рис. 2 и 3 позволяет сделать практически важный вывод о том, что при хлорировании двуокиси титана хлором в присут-

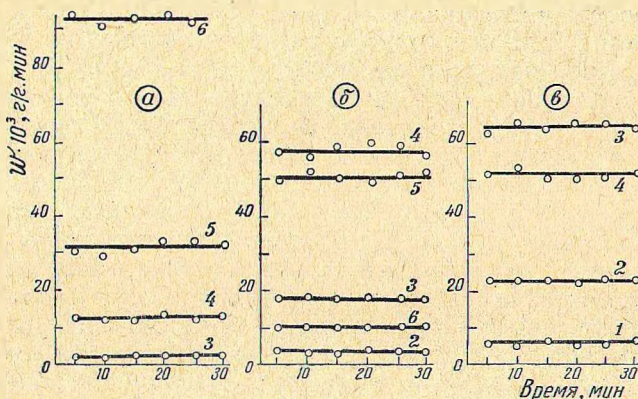


Рис. 2. Зависимость скорости хлорирования (w) двуокиси титана от продолжительности опыта при хлорировании: хлором в присутствии древесного угля (а), смесью хлора и окиси углерода (б), фосгеном (в). Температура, °С: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 600, 6 — 700.

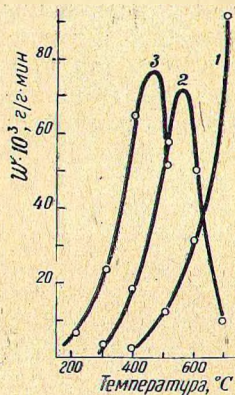


Рис. 3. Зависимость скорости хлорирования (w) двуокиси титана от температуры при хлорировании: 1 — хлором в присутствии древесного угля; 2 — смесью хлора и окиси углерода; 3 — фосгеном.

ствии окиси углерода оптимальным, с точки зрения достижения максимальной скорости процесса, следует принять интервал температур 535—585°, а при хлорировании фосгеном — 435—485°. Последнее было учтено при разработке способа хлорирования заводских смесей оксихлорида ниобия и двуокиси титана на угольной насадке при фосгенирующем режиме [6]. Укрупненные лабораторные и полужаводские испытания подтвердили правильность предлагаемых температурных режимов.

Для всех рассматриваемых реакций хлорирования двуокиси титана по тангенсу угла наклона зависимости $\lg w - \frac{1}{T}$ были рассчитаны энергии активации. При хлорировании хлором в присутствии древесного угля в интервале температур 400—700° кажущаяся энергия активации равна 16,6 ккал/мол, при хлорировании смесью хлора и окиси углерода для температур 300—500° — 13,0 ккал/мол и при хлорировании фосгеном для температур 200—400° — 7,45 ккал/мол.

Обращают на себя внимание два следующих экспериментально установленных факта. Во-первых (рис. 2), в изотермических условиях скорость хлорирования двуокиси титана во времени во всех изученных случаях остается практически постоянной. И во-вторых (рис. 4), скорость хлорирования TiO_2 при заданной температуре постоянна и не за-

висит от степени превращения двуокиси титана. Установленные закономерности могут быть объяснены следующим. Реакция хлорирования двуокиси титана является гетерогенной (твердое тело — газ). Образующийся тетрахлорид титана непрерывно удаляется из сферы реакции. Это приводит к постоянному обновлению поверхности частиц двуокиси титана и отсутствию на них слоя продуктов реакции. В этом случае диффузионные явления не осложняют процесса, и, следовательно, лимитирующей стадией реакции является кинетическая область. Вследствие этого скорость процесса при одной и той же температуре и постоянной концентрации хлорирующего агента не зависит от продолжительности опыта и степени хлорирования исследуемого образца.

ВЫВОДЫ

1. Изучена скорость хлорирования двуокиси титана хлором в присутствии древесного угля, смесью хлора с окисью углерода и фосгеном в интервале температур 200—700°C.

2. Установлено, что скорость хлорирования двуокиси титана в исследуемом интервале температур проходит через максимум при хлорировании фосгеном (460°) и смесью хлора с окисью углерода (560°) и непрерывно возрастает в случае хлорирования хлором в присутствии древесного угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, В. И. Константинов. Тантал и ниобий. Металлургиздат, М., 1959.
2. И. С. Морозов. Автореферат докт. диссертации (Москва, 1962).
3. Д. М. Чижиков, В. Н. Корсунская. Изв. АН СССР, Отд. техн. н., Металлургия и топливо, № 5, 68 (1962).
4. Л. Н. Шегров. Автореферат канд. диссертации (Свердловск, 1962).
5. А. Н. Кетов, И. М. Колесов. Об. научн. тр. Пермск. политехн. ин-та. Химия и химическая технология, № 18, 42 (1965).
6. А. Н. Кетов, В. В. Печковский, И. М. Колесов, Э. И. Терентьева, Т. И. Ерыгина, М. К. Калугина. Удостоверение о регистрации № 44742 с приоритетом от 18 апреля 1964 года.
7. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М., 1955.
8. В. Ф. Гиллебрант, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957.

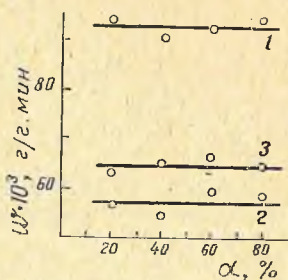


Рис. 4. Зависимость скорости хлорирования (ω) двуокиси титана от степени хлорирования (α) при хлорировании: 1 — хлором в присутствии древесного угля при 700°; 2 — смесью хлора и окиси углерода при 500°; 3 — фосгеном при 400°.