

ный) и большое удельное электросопротивление ($7200 \text{ ом мм}^2/\text{м}$ вместо $1400 \text{ ом мм}^2/\text{м}$ у доменного кокса). Структурная прочность недоменного кокса была ниже, чем у доменного на 15,5%.

При применении опытного кокса печь работала нормально и качество фосфора было хорошим. За время испытания недоменного кокса производительность печи возросла на 8% и снизился удельный расход электроэнергии на 1 т фосфора на 10%. Несколько больше были отходы коксовой мелочи.

Замена доменного кокса должна дать некоторую экономию в производстве фосфора за счет снижения стоимости кокса и транспортных расходов, а также улучшить технико-экономические показатели фосфорного производства.

Основной задачей на ближайшее время является изучение технологии коксования углей Казахстана и Средней Азии с целью получения из них кокса для фосфорного производства. При этом следует иметь в виду, что для

коксования могут быть использованы также и многозольные угли, при условии, что в состав золы будет преимущественно входить SiO_2 и Al_2O_3 при ограниченном количестве окисей железа.

SiO_2 и Al_2O_3 , входящие в состав золы, должны учитываться при составлении фосфорной шихты. Лабораторные опыты, проведенные в НИУИФе, показали, что кремнезем золы действует при реакции восстановления идентично добавляемому к шихте кварциту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газета «Правда», 25 января 1970 г.
2. Деханов Н. М., Кравченко В. А. Сталь, 1963, № 1.
3. Мизин В. Г. и др. Кокс и химия, 1966, № 1, 23.
4. Серебрянников А. А., Кравченко В. А., Сталь, 1963, № 1.
5. Юманова Л. В. Труды Всесоюзного отраслевого совещания работников фосфорной промышленности. Л., 1968, 72 (Леннигипрохим).
6. Макаров Г. Н. и др. Кокс и химия, 1968, № 7, 29.

УДК 546.185—31

ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ТЕТЕРЕВКОВ А. И., ЧЕЛНОВ А. А.,
(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С. М. КИРОВА)
МОССЕ А. Л., БУРОВ И. С. (ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА АН БССР)
ЕРШОВ В. А. (ЛЕННИГИПРОХИМ)

К вопросу о сжигании фосфора в плазме

Фосфорный ангидрид в промышленности получают путем сжигания элементарного фосфора в атмосфере сухого воздуха, который берут с большим избытком (1,5—7-кратным) от теоретического количества. При этом выделяется большое количество тепла — около 5830 ккал на кг фосфора, которое в существующих системах получения фосфорной кислоты не используется.

При получении азотной кислоты путем окисления аммиака используют громоздкую дорогостоящую аппаратуру, высокое давление, что увеличивает себестоимость продукции. В последнее десятилетие изучается возможность получения азотной кислоты плазмохимическим методом [1]. Однако вследствие высоких энергозатрат этот способ пока еще не нашел промышленного применения.

В этой связи представляет интерес исследование возможности использования дополни-

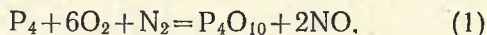
тельного теплового эффекта от сжигания фосфора в кислородсодержащей плазме для фиксации окислов азота. Работы по использованию теплофизических свойств фосфора уже ведутся [2].

Данное исследование посвящено теоретическому и экспериментальному изучению совместного получения пятиоксида фосфора и окиси азота путем сжигания элементарного фосфора в кислородсодержащей плазме. При этом тепло, выделяющееся в результате сгорания фосфора, используется для фиксации атмосферного азота. Образующийся при окислении фосфора озон может оказывать каталитическое действие на процесс образования окислов азота [3].

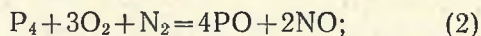
Для оценки возможности совместного получения окислов азота и фосфора выполнены термодинамические расчеты для реакций окисления фосфора кислородом в присутствии

азота по уравнению Гиббса—Гельмгольца с учетом теплот фазовых превращений и теплот емкостей. При этом использованы справочные данные [4, 5]. Результаты расчетов приведены на рисунке.

Окисление фосфора кислородом в присутствии азота может быть описано основным уравнением:



При высоких температурах и недостатке кислорода возможно образование фосфорила и фосфористого ангидрида по реакциям:



Из рисунка видно, что в равновесных условиях в интервале температур от 1000 до 4000° К будет получаться смесь окислов фосфора. До 2100° К содержание фосфорила будет незначительным, газ состоит в основном из пятиоксида фосфора. В интервале 2100—3250° К

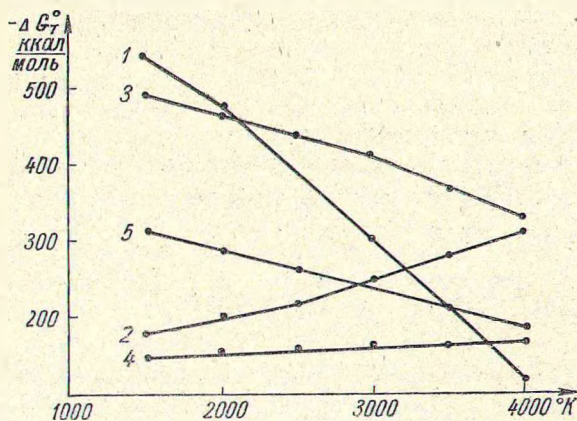
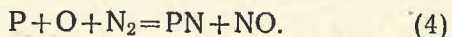


Рис. Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций (1)–(5).

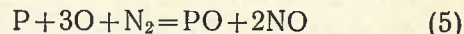
равновесная газовая смесь будет состоять главным образом из трехоксида и пятиоксида фосфора. С повышением температуры концентрации P_2O_3 и P_2O_5 уменьшаются, а фосфорила увеличивается. В интервале температур 3250—4100° К основными продуктами при сжигании фосфора являются трехокись и моноокись фосфора. Выше 4100° К в равновесных условиях газ состоит в основном из фосфорила.

Для выявления возможности существования в реакционной смеси атомарного фосфора и кислорода выполнены расчеты для реакции:



Из рисунка следует, что наличие атомарного фосфора и кислорода в продуктах окисления фосфора термодинамически маловероятно, так как они могут взаимодействовать друг с другом или с азотом. Для реакции (4) характерны низкие значения энергии Гиббса ($\Delta G_T^\circ \ll 0$) и равновесие практически нацело сминуто вправо, в сторону образования нитрида и окиси азота.

Термодинамическая возможность реакции окисления атомарного фосфора до фосфорила по реакции



больше (рис.), чем для реакции (4). На основании термодинамических расчетов найдено, что при сжигании фосфора в воздушной плазме возможно образование окислов азота. При этом кинетика процесса будет играть первостепенное значение.

Опыты проводились на экспериментальной установке, описанной ранее [6]. Подведенная к плазматрону мощность составляла 30—50 квт. Расход плазмообразующего газа (воздуха) 1,4—1,9 г/сек обеспечивал получение средних массовых температур 4000—6000° К. Использовался секционированный проточный реактор, позволяющий изменять величину реакционного пространства. Красный фосфор из питателя транспортирующим газом подавался на срез сопла перпендикулярно плазменной струе. Газообразные продукты после закалки через охлаждаемый пробоотборник отсасывались вакуумным насосом в систему поглотителей для определения пятиоксида фосфора по методике, описанной в литературе [7]. Пробу газа для анализа на окислы азота отбирали до подачи фосфора в реактор, во время подачи и после ее прекращения.

Анализ на окислы азота проводили по методу вакуумированных колб [8].

Как показали исследования, при расходах 5—7 г фосфора в минуту последний успевает полностью сгореть в реакторе. При больших расходах наблюдается догорание фосфора в закалочной камере.

Из табл. 1 видно, что во всех опытах введение фосфора в реакционную зону увеличивает выход окислов азота по сравнению с опытами, проведенными при аналогичных режимах, но без подачи фосфора (табл. 2). Концентрация окислов азота на выходе из аппарата зависит от способа закалки. Максимальный выход окислов азота наблюдается при закалке водой, которая распыливалась на срезе реактора. Однако температура газа на выходе из

аппарата даже в случае закалки водой превышала 2600° К, вследствие выделения большого количества тепла, образующегося при сгорании фосфора. Это указывает на недостаточно эффективный способ закалки и, следовательно, на неполное сохранение равновесной

концентрации окислов азота в реакционной зоне. Вероятно, закалку продуктов реакции целесообразно осуществлять комбинацией различных способов с использованием образующейся фосфорной кислоты.

Получение окислов азота при сжигании элементарного фосфора в воздушной плазме
(расход воздуха 148,8 л/мин)

Таблица 1

Параметры электрической дуги		Мощность дуги, квт	Расход фосфора, г/мин	Мощность, подводимая в реактор, квт	Мощность, затраченная на нагрев, квт	Средне-массовая температура, °К	Концентрация окислов азота, %		Способ закалки
напряжение, в	сила тока, а						в смеси после закалки	в плазмос-образующем газе	
260	175	45,5	9,1	26,6	11,6	5500	1,6	2,4	воздух
220	170	37,4	8,5	17,5	4,5	4400	1,7	2,5	пар+воздух
250	140	35,0	9,5	20,6	7,0	4800	1,3	1,9	пар+воздух
285	145	41,5	2,3	22,2	8,1	5000	1,1	1,6	пар+воздух
240	165	39,6	3,4	22,4	8,3	5000	1,9	1,9	вода

Получение окислов азота в воздушной плазме
(расход воздуха 148,8 л/мин)

Таблица 2

Параметры электрической дуги		Мощность дуги, квт	Мощность, подведенная в реактор, квт	Мощность, затраченная на нагрев газа, квт	Средне-массовая температура, °К	Концентрация окислов азота, %		Способ закалки
напряжение, в	сила тока, а					в смеси после закалки	в плазмос-образующем газе	
255	180	46,0	27,5	15,1	5600	1,4	2,0	воздух
240	175	42,0	25,2	13,2	5400	1,1	1,7	пар+воздух
230	150	34,5	21,3	12,0	4900	1,1	1,7	пар+воздух
250	140	35,0	20,6	8,1	4800	1,7	1,1	пар+воздух
290	140	40,6	23,4	9,3	5100	0,8	1,2	пар+воздух
235	165	38,8	20,8	8,3	4900	1,5	1,5	вода

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганз С. Н., Мельник А. П., Пархоменко В. Д. Получение связанного азота в плазме. УкрНИИНТИ, Киев, 1967.

2. Постников Н. Н., Таланов Н. Д. Труды Всесоюзного отраслевого совещания работников фосфорной промышленности. Л., 1968, 52 (Леннигипрохим).

3. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., Химия, 1965, т. I, 436.

4. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургия, 1968.

5. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Рогожкин Б. Д., Коробов И. В. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.

6. Моссэ А. Л., Печковский В. В., Мень В. А., Двинденко И. А. ИФЖ, 1968, 15, № 6.

7. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошеревич Р. X. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963.

8. Позин М. Е., Коньлев Б. А., Тумаркина Е. С., Бельченко Г. В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л., Госхимиздат, 1957, 50.