

ХЛОРНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ФЕРРОФOSFOPAPA

*В. В. Печковский, А. И. Тетеревков, Н. И. Воробьев (Белорус. технол. ин-т им. С. М. Кирова),
Е. А. Фомина (ЛенНИИГипрохим)*

Одним из перспективных методов использования получаемого в большом количестве феррофосфора является его хлорирование с выделением всех ценных компонентов феррофосфора в виде хлоридов [1, 2], которые могут быть переработаны на фосфорный ангидрид и метафосфаты щелочных или щелочноземельных металлов.

Феррофосфор разных концентраций (22,0—27,4% P; 0,1—5,3% Si) хлорировали при температурах 500—1000° C как в слое, так и в расплаве хлоридов. Исследовалось влияние величины частиц феррофосфора (0,25—15,00 мм), его количества (25—200 г), расхода (6,0—72,0 л/ч) и концентрации хлора на скорость хлорирования и состав продуктов.

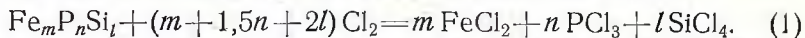
При хлорировании феррофосфора образуются хлориды фосфора и кремния, расплав — смесь хлоридов железа и марганца и возгон — конденсат, собирающийся в холодных частях реактора и состоящий из хлоридов железа и фосфора. Состав указанных фаз и количественное соотношение между ними определяются условиями хлорирования.

Температура мало влияет на скорость процесса, однако значительно сказывается на составе продуктов. При температурах 500—600° C в основном образуются пятихлористый фосфор и хлорное железо, повышение температуры до 900—1000° C приводит к образованию значительных количеств низших хлоридов фосфора и элементарного фосфора, выход треххлористого фосфора в этом случае незначителен. Оптимальная температура максимального выхода треххлористого фосфора 750—800° C.

Расход хлора определяет как скорость процесса, так и состав продуктов: при малых расходах хлора увеличивается выход низших хлоридов и элементарного фосфора, значительное повышение расхода приводит к образованию пятихлористого фосфора и хлорного железа. Оптимальный расход хлора определяется поверхностью контакта феррофосфора с газом.

В благоприятных условиях образуются незначительные количества хлорного железа и пятихлористого фосфора,

и процесс протекает в соответствии с уравнением [1]:



В оптимальных условиях, температуре 750—800°С, величине частиц феррофосфора 5—10 мм и удельной нагрузке по хлору, равной 1200 кг Cl₂/1000 кг феррофосфора в час, выход хлоридов фосфора составляет 90—95% при практически полном использовании хлора. Количество возгона, основными компонентами которого являются хлориды железа, направляемые на регенерацию хлора, в среднем составляют 5% от общего количества хлоридов железа.

Состав хлоридов фосфора и кремния в значительной мере зависит от состава феррофосфора и содержания кислорода в хлоре. При хлорировании чистым хлором в оптимальных условиях образуется смесь, содержащая (% мас.): SiCl₄—8—21; PCl₅—1—5, PCl₃—остальное. Применение хлора, содержащего 11% об. O₂, обуславливает получение продукта с высоким содержанием хлорокиси фосфора—30—60% мол. Смесь SiCl₄, PCl₃, POCl₃, PCl₅ может быть разделена путем ректификации [3, 4].

Хлориды фосфора после очистки от примесей могут быть использованы в качестве готового продукта или переработаны на другие виды фосфатной продукции.

При выборе методов переработки хлоридов фосфора необходимо стремиться к получению наиболее ценных продуктов и регенерации хлора, затраченного на хлорирование феррофосфора.

Одним из таких методов является окисление хлоридов фосфора кислородом в газовой фазе или в расплаве хлоридов щелочных металлов. Результаты термодинамического анализа указанных процессов и выполненные лабораторные исследования показали, что процессы окисления хлоридов фосфора являются практически необратимыми вплоть до 1000°С и сопровождаются значительным выделением тепла.

Окисление хлоридов фосфора в расплаве хлоридов щелочных металлов сопровождается образованием полифосфатов соответствующих металлов, например, по реакции:



При этом происходит регенерация хлора не только из хлоридов фосфора, но и из хлористого калия.

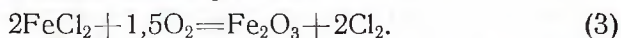
В оптимальных условиях—температура 950—1000°С, величина избытка кислорода 10—20%—степень превращения

хлоридов фосфора в метафосфат калия достигает 96—98%. При использовании в качестве чистого кислорода концентрация хлора в отходящем газе составляет 85—90%, что позволяет использовать его для повторного хлорирования феррофосфора.

Таким образом, переработка хлоридов фосфора путем окисления их кислородом позволяет получать такие ценные продукты, как пятиокись фосфора или метафосфат калия с регенерацией хлора, затраченного на хлорирование феррофосфора. Высокая экзотермичность процессов окисления позволяет осуществлять указанные процессы с незначительными энергетическими затратами, а в некоторых случаях — автотермично.

С целью разработки замкнутой по хлору технологической схемы переработки феррофосфора необходимо регенерировать хлор из хлоридов железа.

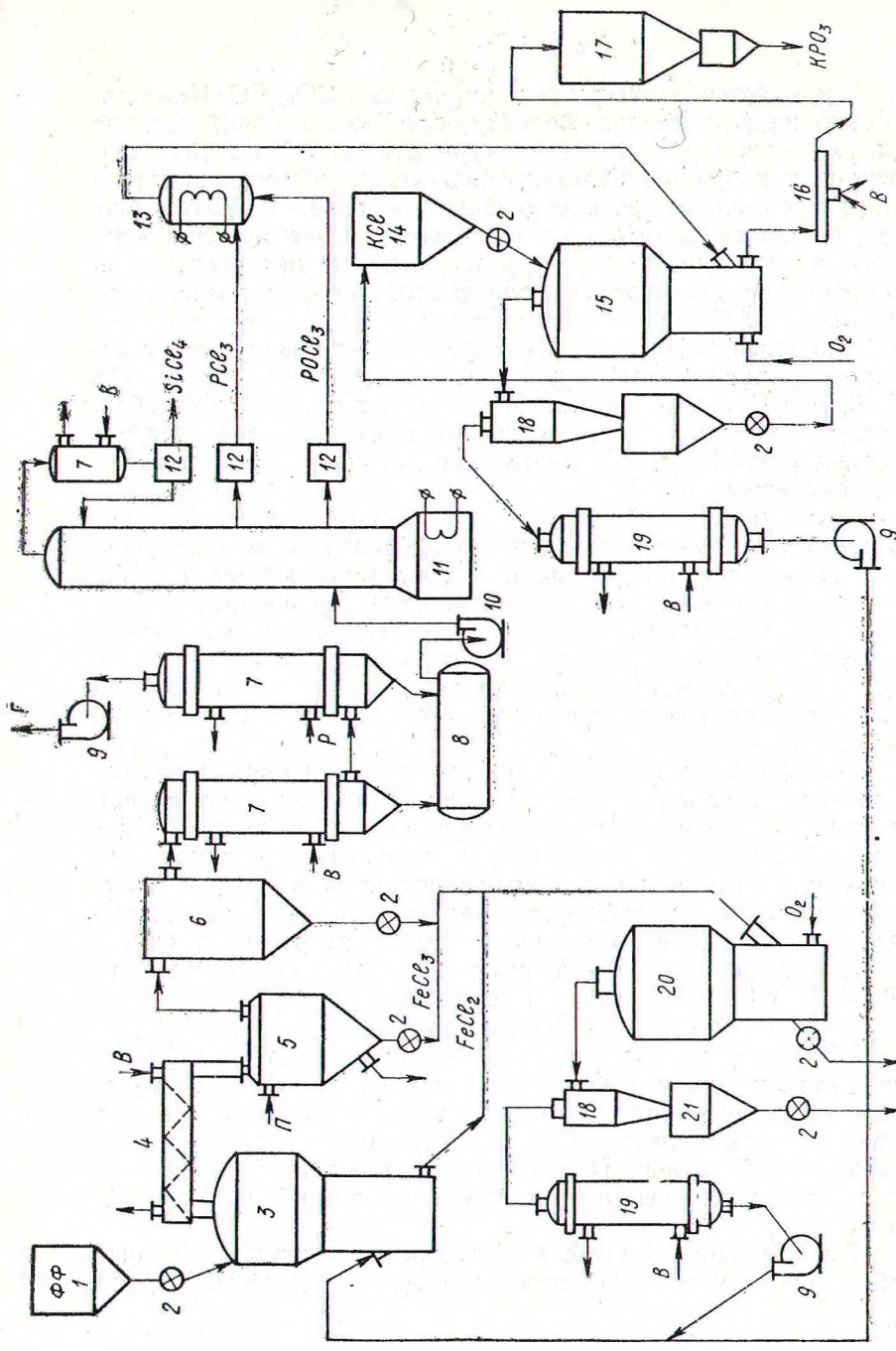
Регенерация хлора может быть осуществлена при обработке хлористого железа кислородом:



Данный процесс изучен в интервале температур 300—900°С при различных расходах кислорода и различном времени пребывания реагентов в зоне реакции.

Наиболее рационально окисление хлоридов железа осуществлять в аппарате с двумя температурными зонами: в первой поддерживать температуру 450—550, а во второй — 750—850°С. Время пребывания смеси твердого хлористого железа с окисью железа в первой зоне должно составлять 1200—1800 с. Продолжительность взаимодействия паров хлорного железа с кислородом во второй зоне равна 60—80 с. Общее использование кислорода составляет 75—85%, а выход хлора 90—97%. При регенерации образуется газовая смесь хлора (85—90%) и кислорода, которая пригодна для хлорирования феррофосфора.

На основании лабораторных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки феррофосфора на метафосфат калия, которая изображена на рисунке. Измельченный феррофосфор из бункера герметичным питателем подается в хлоратор. Хлорирование феррофосфора осуществляется регенерированным хлором, получаемым на стадиях переработки хлоридов железа и фосфора. Для связывания кислорода, поступающего с хлором, в реактор подается восстановитель — кокс или уголь. Плав хлоридов железа и марганца направляется на регенерацию хлора в окислитель.



Принципиальная технологическая схема переработки феррофосфора на метафосфат калия:
 1 — бункер феррофосфора; 2 — питатель; 3 — хлоратор; 4 — конденсатор; 5 — пыльная камера; 6 — рукавный фильтр; 7 — конденсатор; 8 — сборник хлоридов; 9 — газодувка; 10 — насос; 11 — ректификационная колонна; 12 — сборник чистых хлоридов; 13 — испаритель; 14 — бункер хлорида калия; 15 — реактор для получения метафосфата; 16 — реактор для переработки хлоридов железа; 17 — бункер метафосфата; 18 — циклоны; 19 — холодильник; 20 — реактор для переработки хлоридов железа; 21 — бункер циклона.

Смесь газообразных хлоридов и газов CO_2 , CO , N_2 с примесью паров хлоридов железа поступает в конденсатор, где охлаждается водой до температуры $200\text{--}250^\circ\text{C}$ с целью конденсации хлоридов железа. Конденсатор оборудован скребками для очистки теплопередающей поверхности. Выделение твердых примесей из паро-газовой смеси осуществляется в камере и рукавном фильтре, в которых для предотвращения конденсации хлоридов фосфора поддерживается температура не ниже 150°C .

Хлориды фосфора, титана и кремния конденсируются в аппаратах, охлаждаемых водой и рассолом до температуры 50 и $-20, -10^\circ\text{C}$ соответственно. Жидкие хлориды стекают в сборник, а неконденсирующиеся газы с примесями легколетучих хлоридов (SiCl_4 , PCl_3) с помощью газодувки направляются на нейтрализацию.

Смесь жидких хлоридов насосом подается на разделение в ректификационную колонку. Холодильник служит для конденсации паров четыреххлористого кремния, конденсат собирается в бак. Часть его направляется на орошение колонны, а часть выводится в виде побочного продукта. Жидкие хлориды фосфора из сборников подают в испаритель и далее в реактор для получения метафосфата калия. В случае необходимости часть хлоридов фосфора может быть выведена как готовый продукт.

Метафосфат калия (или других щелочных или щелочноземельных металлов) получается при взаимодействии соответствующего хлорида и хлоридов фосфора с кислородом в реакторе. Хлористый калий и пыль, уловленные в циклоне из бункера, герметичным питателем подаются в реактор. Продукт — расплав метафосфата — кристаллизуется на охлаждаемом диске и в виде чешуек транспортируется в бункер готового продукта. Очищенный от пыли газ, содержащий $90\text{--}95\%$ Cl_2 , охлаждается в теплообменнике и направляется на хлорирование феррофосфора в реактор.

Плав хлоридов железа, марганца и пыль, уловленная в аппаратах 5 и 6, транспортируются в окислитель 25, где осуществляется регенерация хлора при действии технического кислорода. Окислы железа и марганца выводят из реактора через герметичный затвор. Получаемый хлор очищается от пыли и после охлаждения в теплообменнике газодувкой направляется в хлоратор.

На основании полученных данных рассчитаны балансы всех аппаратов технологической схемы и определены расходные

коэффициенты по сырью и энергетическим затратам (таблица). Регенерация хлора из хлоридов железа, фосфора и калия позволяет вести процесс без затраты свежего хлора. Высокий расход электроэнергии обусловлен применением электрообогрева колонны ректификации и испарителя; за счет использования пара он может быть значительно снижен.

Расходные коэффициенты на 1 т метафосфата калия (P_2O_5 — 58,10; K_2O — 38,09; $NaCl$ — 3,21% мас.

Наименование	Единицы измерения	Количество	Состав
Феррофосфор	т	1,190	P — 24,0; Si — 2,0; Mn — 4,0% мас.
Кислород	м ³	633	O ₂ — 95,0; N ₂ — 5,0% об.
Калий хлористый	т	0,650	KCl — 95,0; NaCl — 5,0% мас.
Кокс	т	0,088	C — 93,0, зола 7,0% мас.
Электродэнергия	кВтч	770	
Вода	м ³	25	
Побочные продукты и отходы			
четырёххлористый кремний	т	0,134	SiCl ₄ — 99,5; PCl ₃ — 0,5% мас.
хлорное железо	"	0,180	FeCl ₃ — 99,0; FeCl ₂ — 1,0% мас.
окислы железа и марганца	"	1,190	Fe — 64,0; Mn — 4,00; Cl — 1,18; P — 0,7% мас.
кубовый остаток	"	0,067	TiCl ₄ — 35,0; VCl ₄ — 33,4; POCl ₃ — 30,0; другие — 1,6% мас.
Выхлопной газ на очистку	нм ³	162,1	PCl ₃ — 94,5; SiCl ₄ — 61,1 г/м ³ ; CO — 89,8% об.

Важным достоинством описываемого метода является возможность получения практически безбалластного водорастворимого удобрения, содержащего два полезных компонента — фосфор и калий. Это должно быть проверено в сельском хозяйстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barth—Wehrenalp G., Kowalski A. Пат. США № 2797980.
2. Тетеревков А. И., Печковский В. В.— «Изв. АН БССР. Сер. хим.», 1971, № 6, с. 76.
3. Нисельсон Л. А., Серяков Г. В.— «Ж. неорган. химии», 1960, т. 5, № 5, с. 1139.
4. «Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер.», 1966, т. 2, № 9, с. 1537. Авт.: Большаков К. А., Фондеева А. Е., Бондарь Н. М., Шахова М. Н., Виноградов И. В.