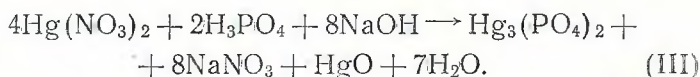


В интервале рН от 5 до 8 происходит одновременное образование окиси ртути и трехзамещенного фосфата ртути по реакции:



Микроскопическое исследование показало присутствие кристаллов $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ и HgO . С увеличением значения рН от 5 до 8 возрастает количество кристаллов окиси ртути в смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Denk G., Duchardt J., Khodadaden F. Z. anorg allgem. Chem., 1964, 330, 1—2, 59.
2. Klement R., Haselbeck H. Там же, 1964, 334, 1—2, 27.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1966.

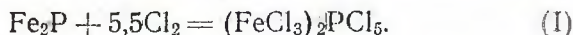
УДК 661.845:661.8.321

Новый способ хлорирования феррофосфора

Тетеревков А. И., Печковский В. В., Туманов В. В.
(БТИ им. С. М. Кирова), Фомина Е. А. (Леннигпрохим)

Производство элементарного фосфора в нашей стране быстро растет [1, 2], в связи с чем увеличивается количество побочного продукта этого производства — феррофосфора, с которым теряется от 2 до 6% получаемого фосфора. Потребности металлургии — основного потребителя феррофосфора — ограничены, поэтому необходимо разработать рациональные способы переработки феррофосфора [2, 3]. Одним из перспективных методов переработки феррофосфора является его хлорирование [4—11].

В патентах [7, 8] предусмотрено извлечение всех ценных компонентов феррофосфора (P, Si, Ti, Fe) в виде их хлоридов. Основной процесс проводят в две стадии (рис. 1). Сначала хлорируют феррофосфор (хлоратор 2) при температуре 500—1200°. В патентах процесс описывается реакцией:



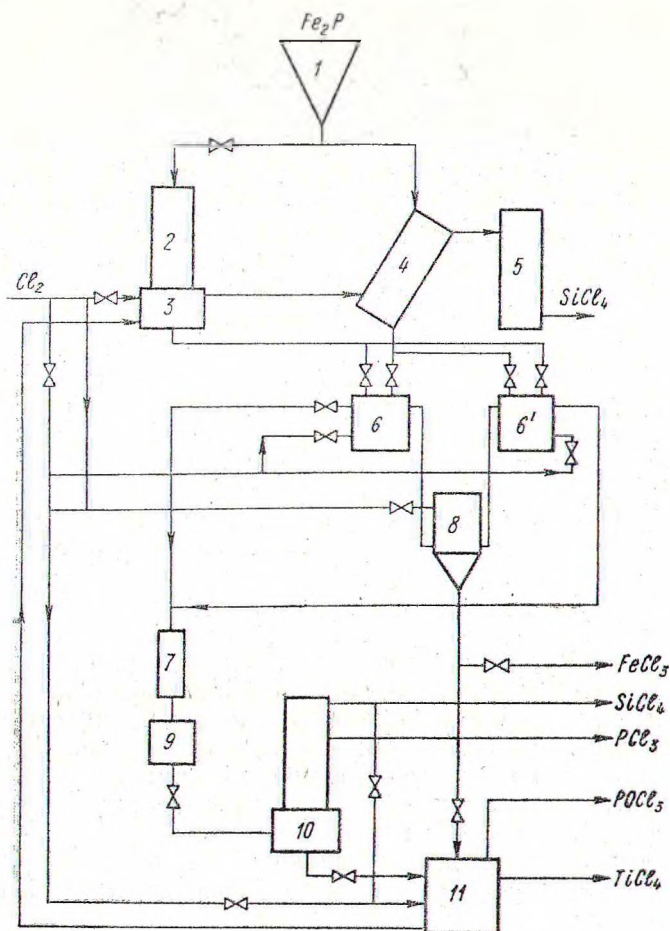
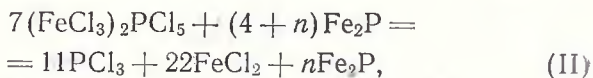


Рис. 1. Технологическая схема хлорирования феррофосфора по патенту [7]:

1 — бункер феррофосфора; 2 — хлоратор; 3 — приемник плава; 4 — реактор с перемешиванием; 5 — конденсатор SiCl_4 ; 6 и 6' — реакторы; 7 — конденсатор PCl_3 ; 8 — конденсатор-сублиматор; 9 — сборник; 10 — колонка фракционной дистилляции; 11 — реактор

На второй стадии комплексный хлорид фосфора и железа взаимодействует при $270\text{--}486^\circ$ с новым количеством измельченного феррофосфора (реакторы 6 и 6') по уравнению (II):



где n — больше нуля.

Треххлористый фосфор конденсируется в аппарате 7.

Реактор 4 служит для очистки SiCl_4 от хлоридов фосфора и титана путем взаимодействия их с феррофосфором.

Остаток феррофосфора и хлористое железо дополнительно хлорируют в реакторах 6 и 6' при 315—486° с целью полного использования фосфора и получения хлорного железа, которое выделяют в конденсаторе-сублиматоре 8. Разделение хлоридов фосфора и кремния осуществляют в колонне дистилляции 10, а оксихлорид фосфора и четыреххлористый титан разделяют при последовательной обработке их смесей пятихлористым фосфором и хлорным железом в реакторе 11.

Рассматриваемая технологическая схема [7, 8] далека от совершенства. Основную технологическую операцию — получение PCl_3 — предусмотрено проводить при низких температурах, когда поверхность феррофосфора покрывается пленкой твердого дихлорида железа, которая замедляет процесс. Использование реакторов 6 и 6' периодического действия с перемешивающими устройствами усложняет аппаратное оформление процесса и не может быть рекомендовано для крупнотоннажного производства. Сомнителен высокий выход PCl_3 , наиболее вероятно получение смеси его с низшими хлоридами фосфора. Существенным недостатком данной схемы является многостадийность процесса. Химические реакции предусмотрено осуществлять в реакторах четырех типов, часть которых работает периодически.

Из литературных данных видно, что метод хлорирования феррофосфора нуждается в дальнейшем изучении и совершенствовании.

С целью разработки более совершенной технологии хлорирования было изучено взаимодействие феррофосфора с хлором при температурах 500—1000°. Состав феррофосфора приведен в табл. 1, а условия проведения опытов в табл. 2.

Хлорирование осуществляли периодически или непрерывно. Процесс проводили как в шахтном реакторе, в котором расплав хлоридов железа непрерывно отводили из зоны реакции, так и в расплаве хлоридов железа или смесей их с хлоридами натрия, калия, кальция. Хлориды фосфора и кремния конденсировали в водяном холодильнике и собирали в охлаждаемый приемник. При непрерывном проведении про-

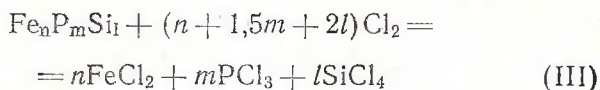
Таблица 1
Состав феррофосфора

№№ об- раз- цов	Содержание, мас. %				
	P	Si	Fe	Mn	V
1	27,15	4,90	62,76	3,61	0,27
2	26,42	2,14	67,05	3,52	0,20
3	26,00	1,63	67,20	2,00	0,22

Таблица 2
Условия проведения опытов

№№ опы- тов	Темпе- ратура, град.	Перво- началь- ное ко- личест- во фер- рофос- фора, г	Расход ферро- фосфо- ра, г/час	Расход хлора, л/час	Состав ферро- фосфо- ра (см. табл.1)	Условия хлориро- вания
1-4	600-900	50	-	9,0	1	в слое
5-12	500-1000	100	-	12,0	1	в слое
13-16	650-800	75	25	12,0	2	в распл.
17-20	750	75	28-65	12-30	2	в распл.
21-24	800	100	30-96	12-57	2	в слое
25	750	100	58	36	3	в слое

цесса в реактор периодически, через 20—30 мин, вносили порцию свежего феррофосфора для поддержания постоянного количества его в хлораторе. Использовали феррофосфор с величиной частиц от 3 до 25 мм. Расход хлора рассчитывали по уравнению (III):



и учитывали расход хлора на хлорирование других элементов (S, V, Mn).

Хлориды фосфора и кремния (конденсат), плав хлоридов железа и остаток феррофосфора анализировали на содержание железа, фосфора, кремния и хлора.

Изменение температуры от 500 до 1000° мало влияет на скорость хлорирования феррофосфора (рис. 2, кривые ω), максимальное отклонение от среднего значения не превышает 30%, но оказывает значительное влияние на выход PCl_3 (кривые η). При 500—600° выход треххлористого фосфора незначителен вследствие образования комплексных хлоридов фосфора и железа; повышение температуры до 900—1000° приводит к росту скорости вторичных реакций и увеличению выхода низших хлоридов и элементарного фосфора. Выход треххлористого фосфора максимален при 750° в расплаве (кривые 3η) и при 800° в слое (кривая 2η).

Выход треххлористого фосфора в значительной мере зависит от скорости подачи хлора и высоты слоя феррофосфора, то есть он определяется продолжительностью соприкосновения газа с феррофосфором. В случае малого времени контакта реагирующих фаз наблюдается образование пятихлористого фосфора, который образует устойчивый комплекс с железом, что приводит к уменьшению выхода треххлористого фосфора. Значительное увеличение времени контакта хлора с феррофосфором приводит к снижению выхода треххлористого фосфора вследствие образования больших количеств высших фосфидов железа, низших хлоридов фосфора и элементарного фосфора. Оптимальное время контакта реагирующих фаз зависит от состава феррофосфора, величины его частиц и незначительно определяется температурой.

Установлено, что феррофосфор хлорируется с большой скоростью и для полного использования хлора по реакции (III) необходима незначительная поверхность контакта фаз. Так, при 750° и расходе хлора 12 л/час для полного исполь-

зования хлора достаточна начальная поверхность феррофосфора 15 см². Продолжительность пребывания газа в зоне реакции составляет при этом 0,2 сек. Во всех опытах поверхность контакта феррофосфора с хлором была больше минимально необходимой, поэтому она не оказывала существенного влияния на скорость процесса и не учитывалась при обработке экспериментальных данных.

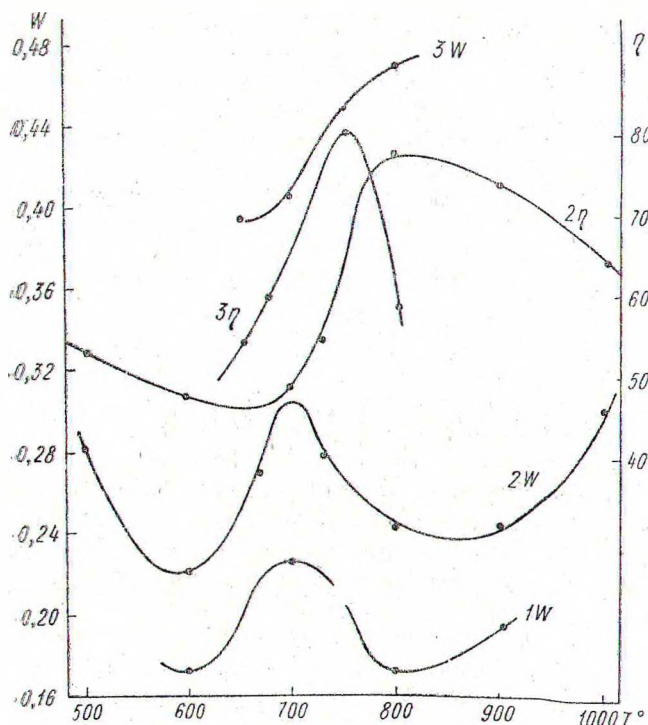


Рис. 2. Влияние температуры на скорость хлорирования феррофосфора (W , г/мин) и выход хлоридов фосфора (η , %).

Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2

Зависимость скорости хлорирования феррофосфора от расхода хлора и количества феррофосфора описывается уравнением (IV):

$$W = \frac{KMV}{CV + DM + E}, \text{ г/час}, \quad (IV)$$

где K, C, D, E — постоянные, зависящие от условий хлорирования и состава феррофосфора;

M — среднее количество феррофосфора в реакторе, г;

V — расход хлора, л/час.

Уравнение (IV) с достаточной точностью описывает результаты периодических и непрерывных опытов. В последнем случае формула (IV) применима, если скорость загрузки феррофосфора (G , г/час) равна скорости его хлорирования и количество феррофосфора в реакторе сохраняется постоянным.

При произвольной загрузке феррофосфора скорость хлорирования может быть вычислена по формулам:

$$W = F - \sqrt{F^2 - L}, \quad (V)$$

где

$$F = 0,5 \left[\frac{M_0}{\tau} + G + \frac{V}{D} \left(K + \frac{C}{\tau} \right) \right]; \quad (VI)$$

$$L = \frac{VK}{D\tau} (M_0 + G\tau), \quad (VII)$$

где τ — продолжительность процесса, час;

M_0 — первоначальное количество феррофосфора, г.

Значения постоянных приведены в табл. 3. Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных данных не превышает 11%.

Постоянная K в уравнениях (IV—VII) зависит от температуры. Так, для опытов в расплаве хлоридов железа (рис. 2, кривая 3 ω) зависимость коэффициента K от температуры выражается следующими цифрами:

t°	650	700	750	800
K	0,91	0,94	1,0	1,08

Все опыты протекали с практически полным использованием хлора. Выход хлоридов фосфора в оптимальных условиях составлял 92—97%.

При хлорировании феррофосфора в качестве побочного продукта образуется расплав, состоящий главным образом

Таблица 3

Значения постоянных в уравнениях
(непрерывный процесс)

Условия хлорирования	С	Д	Е	К
В слое; 800°	0,582	0,344	2,000	1
В расплаве хлоридов железа; 750°	0,333	0,364	0	1

из хлоридов железа и содержащий малолетучие хлориды других металлов — марганца, хрома, никеля. Содержание соединений фосфора в нем, как правило, незначительно. Плав такого состава не может найти применения, а на образование хлоридов затрачивается 40—50% общего расхода хлора, поэтому необходима переработка плава с целью регенерации хлора.

Регенерация хлора может быть осуществлена путем обработки хлоридов железа кислородом или кислородсодержащими газами при температуре 600—800° [12] или 900—1000° [13], либо в аппарате с двумя зонами нагрева. Данный процесс применим и для переработки смеси хлоридов железа с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов [14, 15].

Постоянной примесью феррофосфора является кремний (табл. 1), поэтому при хлорировании образуется смесь хлоридов фосфора и кремния. Разделение смеси SiCl_4 — PCl_3 с получением технических продуктов может быть осуществлено методом ректификации [16].

На рис. 3 изображена предлагаемая принципиальная технологическая схема переработки феррофосфора. Хлорирование феррофосфора осуществляется в хлораторе 1, в который подают смесь свежего и регенерированного хлора и измельченный феррофосфор.

Для связывания кислорода, поступающего с регенерированным хлором, в реактор 1 вводится углеродистый материал (кокс или уголь). Газообразные продукты хлорирования поступают в конденсатор 2, где конденсируются хлориды железа. Легколетучие хлориды отгоняют при температуре 150—250°

в аппарате 3. Пылевидные примеси улавливаются в рукавном фильтре 4, в котором поддерживают температуру 150—200°. Хлориды железа из испарителя 3 и рукавного фильтра 4 направляют на переработку с целью регенерации хлора.

Конденсацию хлоридов фосфора и кремния осуществляют в двух последовательно работающих конденсаторах 5 и 6, причем 5 охлаждается водой, а 6 — рассолом. Для предотвращения потерь хлоридов фосфора и кремния необходимо поддерживать конечную температуру конденсации ~263—253° К. Из сборника конденсата 7 смесь направляют на ректификацию.

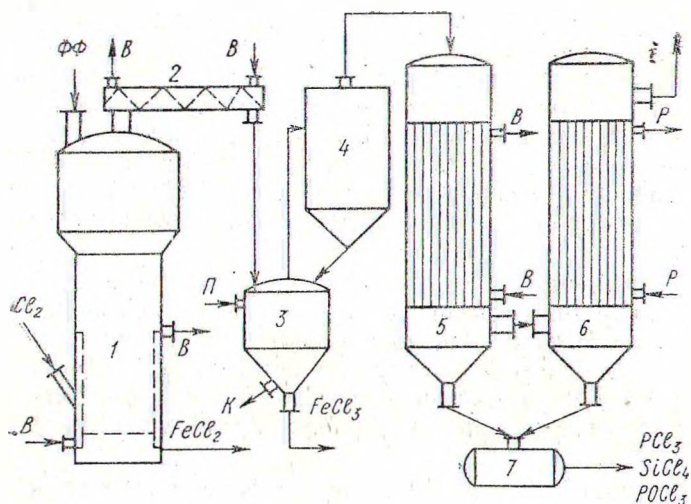


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема хлорирования феррофосфора:

в — газы на нейтрализацию; ФФ — феррофосфор; в — вода; к — конденсат; п — пар; р — хладагент

Предлагаемая технологическая схема и режим хлорирования позволяют вести процесс с высокой интенсивностью и получать достаточно высокий выход хлоридов фосфора PCl_3 и $POCl_3$. Хлориды фосфора и кремния после разделения либо отгружают потребителю как готовый продукт, либо перерабатывают на другие соединения фосфора, например, метафосфаты [17—19].

Технико-экономическая оценка данного способа, выполненная Леннигипрохимом, показала, что при переработке 30 тыс. т феррофосфора в год экономический эффект может составить около миллиона рублей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрельцов А. Н. Труды Всесоюзного отраслевого совещания работников фосфорной промышленности. Л., 1968 (Леннигипрохим).
2. Стрельцов А. Н., Самоед Б. С., Смирнов В. А., Розенблат В. М. Хим. пром., 1969, № 1, 43.
3. Коваль В. Е. Фосфорная промышленность. Научн.-техн. сб. Л., 1969, вып. 1 (Леннигипрохим).
4. Urbein E. Пат. Франции № 669099, 1928; пат. Англии № 312685, 1928; пат. США № 1.859.543, 1931; пат. Германии № 489933, 1929.
5. Henglein F. A., Stoeckheit K. Angew Chem., 1937, 50, 380.
6. Крешков А. П. Хим. пром., 1938, № 4, 34.
7. Barth-Wehrenalp G., Kowalski A. Пат. США 2.797.980, 1956.
8. Gall I. F., Kowalski A., Barth-Wehrenalp G. Пат. ФРГ 1.040.516, 1956.
9. Тюмебаев О. Т. Сб. Материалы научной конференции молодых ученых АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1970, 262.
10. Gall I. F., Barth-Wehrenalp G. Пат. США 2838372, 1958.
11. Barth-Wehrenalp G., Gall J. F. Пат. Англии 812801, 1959; пат. ФРГ 1.020317, 1968.
12. Sawyer R. H. Пат. США № 2642339, 1953.
13. Callow A. E., Hughes W., Groves I. D. Пат. Англии 907211, 1962.
14. Wikswa I. P., Nelson E. W. Пат. США 3325252, 1967.
15. Тетеревков А. И., Вильнянский Я. Е., Лапшина М. В. ЖПХ, 1970, 43, № 3, 487.
16. Большаков К. А., Фандеева А. Е., Бондарь Н. М., Шахова М. Н., Виноградов И. В. Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер., 1966, 2, № 9, 1537.
17. Печковский В. В., Воробьев Н. И., Пташкова Г. В. Авт. свид. СССР № 266745. Открытия, изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. 1970, № 12.
18. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Пташкова Г. В. Материалы научно-технической конференции по проблемам фосфора и его производных. Л., 1971, 129 (Леннигипрохим).
19. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Пташкова Г. В. Там же, 140.