

УДК 661.845:661.8.521

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, В. В. ТУМАНОВ, Е. А. ФОМИНА

### НЕПРЕРЫВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ФЕРРОФОСФОРА В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Феррофосфор является побочным продуктом электротермического процесса восстановления природных фосфатов. Быстрый рост производства элементарного фосфора в нашей стране [1] обуславливает получение больших количеств феррофосфора, в связи с чем возникает необходимость его переработки. Хлорированием феррофосфора можно получить хлориды фосфора, кремния, железа и ванадия [2], однако данный процесс недостаточно изучен.

Цель работы: изучение влияния температуры, расхода хлора и состава расплава на скорость хлорирования феррофосфора и выход хлоридов фосфора и кремния при непрерывном осуществлении процесса.

Хлорировали феррофосфор со средней величиной частиц 0,5 мм следующего состава (масс.%): P—26,42; Si—2,14; Mn—3,52; Fe—67,05. В качестве среды для проведения процесса использовали плав, полученный при хлорировании феррофосфора, с содержанием (масс.%): FeCl<sub>2</sub>—82,00; FeCl<sub>3</sub>—3,70; MnCl<sub>2</sub>—14,30, или смеси его с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов.

В алундовый стакан диаметром 40 и высотой 450 мм помещали 75 г феррофосфора и 100 г плава или смеси его с другими хлоридами и хлорировали при заданной температуре в продолжение четырех часов. С целью имитации непрерывного процесса количество феррофосфора в реакторе поддерживали постоянным, для чего через 20—30 минут добавляли феррофосфор в расплав в соответствии с убылью его на образование хлоридов. Условия опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Условия проведения опытов

№ серии	Температура, °С	Расход хлора, л/час	Расход феррофосфора, г/час
1	650—800	12	25
2	750	12—30	28—65
3	650	12	25

Продуктами хлорирования являются плав, представляющий смесь хлоридов железа (II и III) и марганца, жидкий конденсат, состоящий из хлоридов фосфора и кремния, и твердый конденсат (вогзов), состоящий из хлоридов железа и фосфора и отлагающийся в холодной части реактора. По окончании опыта контролировали количество и состав всех продуктов хлорирования.

Скорость хлорирования ( $W$ , г/час) вычисляли как отношение массы прореагировавшего феррофосфора ( $Mx$ , г) к продолжительности опыта ( $\tau$ , час) —  $W = Mx/\tau$ . Средняя за опыт скорость образования жидких хлоридов (конденсата) ( $\omega$ , г/час) равна отношению суммарного количества конденсата ( $m_k$ , г) к продолжительности опыта —  $\omega = m_k/\tau$ . Выход жидких хлоридов ( $\eta$ , %) рассчитывали как отношение суммарного количества конденсата к расчетному его количеству ( $m_T$ ), которое вычисляли по массе и составу прохлорированного феррофосфора,  $\eta = 100 m_k/m_T$ . Выход возгона (твердого конденсата  $\phi$ , %) равен отношению его массы ( $m_s$ , г) к суммарному количеству плава ( $M_n$ , г) и возгона, выраженному в процентах:  $\phi = 100 M_s/(M_s + M_n)$ .

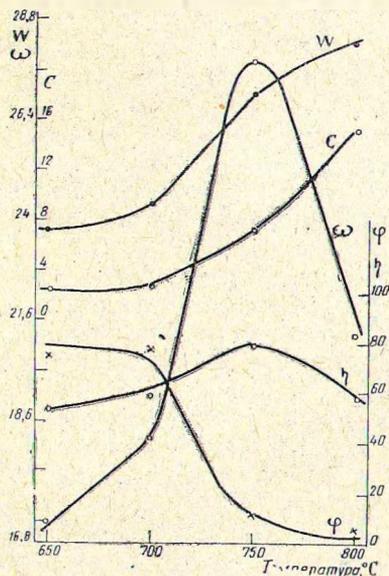


Рис. 1. Зависимость показателей процесса хлорирования от температуры.  $W$ ,  $\omega$  — средние скорости хлорирования феррофосфора и образования хлоридов фосфора и кремния, г/час;  $C$  — концентрация  $FeCl_3$  в плаве, масс.%;  $\eta$  — выход жидких хлоридов от стехиометрии, масс.%;  $\phi$  — выход твердого конденсата, масс. %.

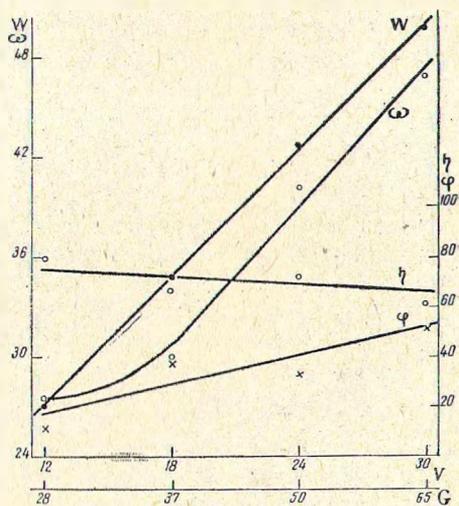


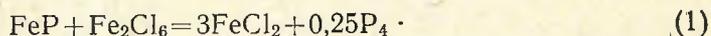
Рис. 2. Влияние объемной скорости хлора на скорость хлорирования.  $V$  — объемная скорость хлора, л/час;  $G$  — подача феррофосфора, г/час.

С повышением температуры скорость хлорирования феррофосфора (рис. 1, кр.  $W$ ) увеличивается, а скорость образования и выход жидких хлоридов (кр.  $\omega$  и  $\eta$ ) проходят через максимум, соответствующий  $750^\circ$ . Настоящие данные удовлетворительно согласуются с полученными ранее при хлорировании феррофосфора в слое [3] и в расплаве смеси хлоридов натрия и железа [4].

Одновременно с ростом температуры уменьшается доля твердого конденсата (рис. 1, кр.  $\phi$ ) и возрастает содержание хлорного железа в плаве (кр.  $C$ ).

Относительно низкая скорость хлорирования при  $650-700^\circ$  обусловлена, вероятно, большой вязкостью расплава  $FeCl_2-MnCl_2$ , что затрудняет диффузионные процессы. Хлорное железо, образующееся в

расплаве, в основном испаряется — в возгон переходит около 80% хлоридов железа, а плав содержит около 3%  $\text{FeCl}_3$ . При температурах выше  $700^\circ$  расплав находится в жидко-текучем состоянии, при этом резко возрастает скорость диффузионных процессов и большая часть  $\text{FeCl}_3$ , который является переносчиком хлора, реагирует с феррофосфором, вследствие чего уменьшается количество твердого конденсата и возрастает как скорость хлорирования феррофосфора, так и скорость образования хлоридов фосфора и кремния. Снижение скорости образования и выхода жидких хлоридов при  $800^\circ\text{C}$  обусловлено увеличением скорости образования низших хлоридов и элементарного фосфора [3], например, по реакции



Дальнейшее повышение температуры (свыше  $800^\circ\text{C}$ ) нежелательно из-за резкого увеличения скорости испарения хлоридов железа.

Как показано ранее, состав расплава в системе  $\text{NaCl}-\text{FeCl}_2$  оказывает значительное влияние на кинетику процесса и выход треххлористого фосфора [4]. Для развития этого положения проведены опыты, в которых хлорирование протекало в расплавах разного состава: к исходному расплаву добавляли хлориды натрия, калия или кальция до концентрации 40 мол.%. Условия проведения опытов даны в табл. 1, а результаты — в табл. 2.

Таблица 2

Влияние состава расплава на хлорирование феррофосфора (опыты серии 3)

Исходный состав расплава $\text{FeCl}_2 + \text{MeCl}$ , мол.%	100 $\text{FeCl}_2$	40 $\text{NaCl}$	40 $\text{KCl}$	40 $\text{CaCl}_2$
Средняя скорость хлорирования феррофосфора $W$ , г/час	23,8	24,8	24,9	27,5
Средняя скорость образования жидких хлоридов $\omega$ , г/час	16,7	25,7	30,5	32,5
Выход жидких хлоридов от теории $\eta$ , %	54,2	80,0	94,2	90,7
Выход твердого конденсата $\varphi$ , %	75,6	4,3	5,1	5,8
Значение коэффициента $K$ в уравнении (4)	0,91	0,95	0,95	1,04

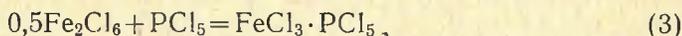
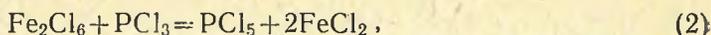
Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов снижают температуру плавления смеси их с  $\text{FeCl}_2$  и давление паров хлорного железа, благодаря чему резко уменьшается испарение последнего и заметно возрастает скорость хлорирования, одновременно увеличивается и выход хлоридов фосфора (табл. 2). Рост скорости процесса вызван, по видимому, уменьшением вязкости и поверхностного натяжения расплава [5, 6], благодаря чему возрастает скорость диффузионных процессов и поверхность контакта газа с расплавом, что интенсифицирует массопередачу.

Увеличение объемной скорости хлора при одновременном росте расхода феррофосфора (табл. 1, опыты серии 2) вызывает повышение скорости хлорирования (рис. 2, кр.  $W$ ) и скорости образования хлоридов фосфора и кремния (кр.  $\omega$ ); выход хлоридов при этом незначительно снижается (кр.  $\eta$ ), а выход твердого конденсата растет (кр.  $\varphi$ ).

Рост расхода хлора приводит к увеличению концентрации хлорного железа в расплаве и в газовой фазе.

В области низких температур ( $200-500^\circ$ ) на выходе из реактора хлорное железо взаимодействует с треххлористым фосфором с обра-

зованием пятихлористого фосфора и его комплексных хлоридов:



что приводит к снижению выхода жидких хлоридов. Возгон—смесь хлоридов железа и фосфора—конденсируется в холодных частях реактора и затрудняет ведение процесса.

Зависимость скорости хлорирования феррофосфора от условий опыта при периодическом проведении процесса описывается уравнением [4]

$$W = \frac{KMV}{DM + CV}, \quad \text{г/час}, \quad (4)$$

где  $K$ ,  $C$  и  $D$  — постоянные, зависящие от условий хлорирования;  $M$  — среднее за опыт количество феррофосфора, г;  $V$  — расход хлора, л/час. Это уравнение удовлетворительно описывает опытные данные и при непрерывном хлорировании.

Количество феррофосфора в расплаве при непрерывном процессе связано со скоростью его хлорирования и скоростью загрузки ( $G$ , г/час) уравнением материального баланса

$$M = M_0 + G\tau - W\tau, \quad (5)$$

где  $M_0$  — исходное количество феррофосфора, г.

Решая совместно уравнение (4) и (5), получим

$$W = F - \sqrt{F - L}. \quad (6)$$

Здесь

$$F = \frac{1}{2} \left[ \frac{M_0}{\tau} + G + \frac{V}{D} \left( K + \frac{C}{\tau} \right) \right], \quad (7)$$

$$L = \frac{VK}{D\tau} (M_0 + G\tau). \quad (8)$$

Коэффициент  $K$  зависит от состава расплава (табл. 2) и температуры. Значения коэффициента  $K$  для различных температур при хлорировании в расплаве хлоридов железа приведены ниже:

$t$ , °C	650	700	750	800
$K$	0,91	0,94	1,00	1,08

Для всех опытов значения постоянных найдены равными:  $D = 0,364$ ;  $C = 0,333$ . Среднеквадратичное расхождение экспериментальных и расчетных данных составляет 10,8%. Когда хлорирование ведется без дополнительной загрузки феррофосфора,  $G = 0$  и уравнение (6) отражает зависимость скорости хлорирования от продолжительности опыта.

Если количество загружаемого феррофосфора равно скорости его хлорирования ( $G = W$ ), то уравнение (4) справедливо и для непрерывного процесса.

#### ВЫВОДЫ

Изучено влияние температуры, состава расплава и расхода хлора на скорость хлорирования феррофосфора и выход хлоридов фосфора и кремния при непрерывном ведении процесса в расплаве хлоридов.

Предложено уравнение для расчета скорости хлорирования в зависимости от расхода хлора и количества феррофосфора для непрерывного процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Стрельцов, Б. С. Самоед, В. А. Смирнов, В. М. Розенблат. Хим. пром-сть, № 1, 43 (1969).
2. В. В. Волейник, В. Г. Авров, О. Т. Тюмебаев. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Труды IV Всесоюзного совещания, ч. 1. Киев, 1969, стр. 418.
3. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, Е. А. Фомина, В. В. Туманов. Изв. АН БССР. Сер. хим. н., № 1, 96 (1973).
4. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, В. В. Туманов. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 16, 911 (1973).
5. С. П. Зезянов, В. А. Ильичев. Ж. прикл. химии, 39, 2174 (1966).
6. Н. В. Борисова, А. И. Тетеревков. Изв. АН БССР. Сер. хим. н., № 4, 52 (1970).

Кафедра технологии  
неорганических веществ

Поступила в редакцию  
20 января 1972 года