

УДК 661.845:661.8.321

А. І. ЦЕЦЕРАЎКОУ, У. В. ПЯЧКОЎСКИ, А. А. ФАМІНА,
 В. В. ТУМАНАУ

ВЫВУЧЭННЕ ПРАЦЭСУ ХЛАРЫРАВАННЯ ФЕРАФОСФАРУ*

Хуткае развіццё фосфарнай прамысловасці ў нашай краіне выклікае павелічэнне колькасці атрымліваемага ферафосфару — пабочнага прадукту вытворчасці элементарнага фосфару. Патрэбнасці металургіі ў ферафосфары абмежаваны, у сувязі з чым узнікае праблема перапрацоўкі лішку ферафосфару на іншыя фосфарзмяшчаючыя прадукты [1, 2].

Адным з метадаў перапрацоўкі ферафосфару з'яўляецца хларыраванне з мэтай атрымання хларыдаў фосфару [3, 4]. Гэты працэс вывучан недастаткова, што абумовіла пастаноўку дадзенай работы.

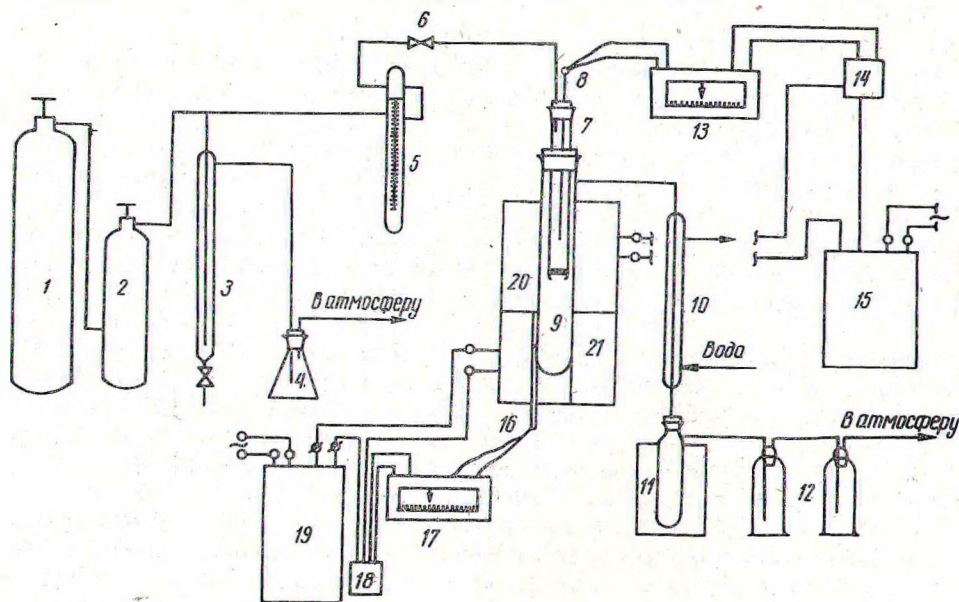


Рис. 1. Схема лабараторнай устаноўкі

Хларыравалі ферафосфар з велічынёй часцінак ад 3 да 5 мм, які змяшчаў (мас. %): Р — 27,15, Fe — 62,76, Mn — 3,61, V — 0,27, Si — 4,90, S — 0,24. Схема ўстаноўкі паказана на рис. 1. Газападобны хлор з балона (1) падавалі ў сістэму, рэгулюючы яго расход вентылем расівера (2) і кранам (6) на паказчыках рэометра (5). Расход хлору падтрымлівалі настаянным з дапамогай манастата (3), лішак яго паглынаўся

* У эксперыментальнай частцы работы ўдзельнічалі А. В. Новікаў і Г. К. Міхайлоўская.

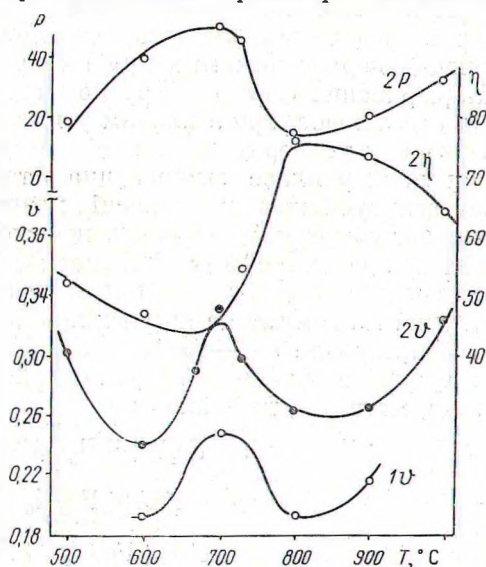
Табліца 1

Умовы правядзення доследаў

№ серыі	Колькасць ферафосфару, г	Аб'ёмная скорасць хлору, л/мін	Працягласць доследу, мін	Температура, °С
1	50	0,15	120	600—900
2	100	0,20	150	500—1000
3	50	0,24	10—120	800
4	50	0,10	138—300	800
5	200	0,40	32—185	800
6	100	0,20	45—200	800

растворам шчолачы ў колбе (4). Працэс ажыццяўлялі ў рэактары шахтнага тыпу (7), які абаграваўся электрапечамаі (20, 21), тэмпературу ў ім вымяралі тэрмапарамі (8, 16) і падтрымлівалі на зададзеным узроўні з дапамогай электронных патэнцыёметраў (13, 17), сілавых рэле (14, 18) і аўтатрансфарматараў (15, 19). Расплаў хларыдаў жалеза з зоны хларыравання шкла ў зборніку (9), а газападобныя хларыды фосфару і крэмнію паступалі ў халадзільнік (10), з якога кандэнсат збіралі ў ахалоджваемы прыёмнік (11). Адыходзячыя газы ўлоўлівалі ў барбатажных паглынальніках (12), запоўненых вадой і растворам шчолачы.

Непрахларыраваны ферафосфар адмывалі ад хларыдаў жалеза, сушылі, узважвалі і аналізавалі на колькасць фосфару і крэмнію. Кандэнсат узважвалі і аналізавалі на колькасць крэмнію і хлору. Плаў хларыдаў узважвалі і вызначалі ў ім канцэнтрацыю



Рыс. 2. Уплыў тэмпературы на скорасць хларыравання ферафосфару і выхад троххларыстага фосфару: v — скорасць хларыравання ферафосфару, г/мін; η — выхад PCl_3 на прарагаваўшы ферафосфар, %; P — выхад фосфару ў выглядзе элементарнага і расход на ўтварэнне фасфідаў, %. Нумары крывых адпавядаюць нумару серыі (табл. 1)

фосфару, хлору і жалеза. Выхад троххларыстага фосфару вылічвалі як адносіны масы яго ў кандэнсате да яго колькасці, якая павінна ўтварацца па стэхіяметры ў адпаведнасці са змяншэннем ферафосфару за дослед. Умовы правядзення доследаў прыведзены ў табл. 1.

У інтэрвале 500—1000 °C змяненне скорасці хларыравання не перавышае 30% ад сярэдняга значэння (рыс. 2, крывыя v); крывыя залежнасці скорасці ад тэмпературы праходзяць праз мінімум пры 600 і 800—900 °C. Выхад хларыдаў фосфару мінімальны ў інтэрвале 600—700°, дасягае максімальнай велічыні пры 800° і зніжаецца пры далейшым павышэнні тэмпературы (рыс. 2, крывая 2η).

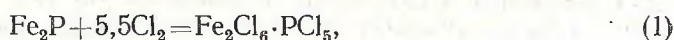
Такая складаная залежнасць скорасці хларыравання і выхаду троххларыстага фосфару ад тэмпературы тлумачыцца асаблівасцямі хімізму

Табліца 2

Залежнасць саставу расплаву, мас. % ад тэмпературы ў доследах серыі

°С	500	670	700	730	800	900	1000
FeCl ₃	46,20	35,62	24,90	1,58	2,00	2,48	0,39
PCl ₅	32,08	29,08	17,12	0,20	8,60	8,85	5,72
FeCl ₂ +MnCl ₂	21,72	35,30	57,98	98,22	89,40	88,67	93,89

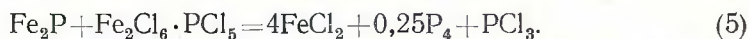
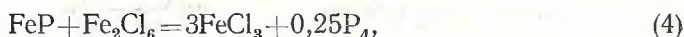
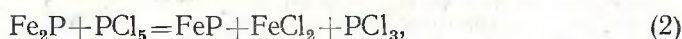
ўзаемадзеяння хлору з ферафосфарам. Паверхня ферафосфару пакрываецца слоём хларыдаў жалеза і фосфару, састаў якога залежыць ад тэмпературы: у інтэрвале 500—730 °С колькасць троххларыстага жалеза і пяціхларыстага фосфару ў плаве змяншаецца, а пры далейшым павышэнні тэмпературы зноў узрастае (табл. 2). Відаць, хларыраванне ферафосфару працякае з утварэннем хларыдаў фосфару, жалеза ці іх комплексных злучэнняў, напрыклад, па рэакцыі



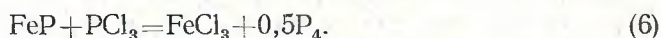
якія ў далейшым ўзаемадзейнічаюць з ферафосфарам. Канцэнтрацыя FeCl₃ і PCl₅ у плаве вызначаецца скорасцю іх ўзаемадзеяння з ферафосфарам, якая залежыць ад тэмпературы і паверхні кантакту фаз.

Пры тэмпературы 500° плаў складаецца галоўным чынам з комплексных хларыдаў фосфару і жалеза FeCl₃·PCl₅ і (FeCl₃)₂·PCl₅, якія з'яўляюцца пераносчыкамі хлору і хларыруючымі агентамі [3, 4]. Скорасць хларыравання ферафосфару пры гэтым значная, але назіраюцца вялікія страты фосфару з плавам у выглядзе пентахларыду (рыс. 2). З павышэннем тэмпературы павялічваецца ціск пары FeCl₃ і PCl₅ і канцэнтрацыя іх у плаве змяншаецца (табл. 2), што прыводзіць да прыкметнага памяншэння скорасці хларыравання. Адначасова павышэнне тэмпературы выклікае павелічэнне скорасці ўзаемадзеяння хларыруючых агентаў з ферафосфарам і скорасці дыфузійных працэсаў у плаве. Розная залежнасць узказаных працэсаў ад тэмпературы прыводзіць да паяўлення максімуму на крывых пры 700 °С (рыс. 2).

У інтэрвале 500—730° выхад PCl₃ не перавышае 55% з прычыны ўтварэння вышэйшых фасфідаў і элементарнага фосфару, якія ўтвараюцца, магчыма, па рэакцыях:

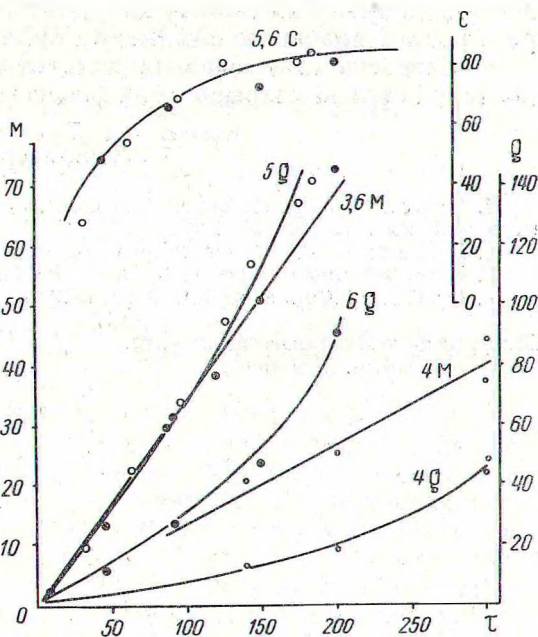


Пры 800° выхад PCl₃ максімальны: пры гэтай тэмпературы ў плаве мала пяціхларыстага фосфару (табл. 2) і, магчыма, нязначная скорасць утварэння элементарнага фосфару (рыс. 2, крывая 2P). Павышэнне тэмпературы да 1000° выклікае зніжэнне выхаду PCl₃ з-за павелічэння скорасці другасных рэакцый, што працякаюць з утварэннем элементарнага фосфару, напрыклад, па рэакцыі



Хларыраванне ферафосфару — тыповы гетэрагенны працэс, скорасць якога, акрамя іншых фактараў, залежыць ад паверхні кантакту фаз, якая змяняецца ў працэсе хларыравання. У сувязі з гэтым цікавымі

з'яўляюцца даныя аб залежнасці скорасці працэсу і саставу хларыдаў ад працягласці доследу. Колькасць прарэагаваўшага ферафосфару прапарцыянальна працягласці хларыравання, што сведчыць аб пастаянстве скорасці працэсу ў часе (рыс. 3, крывыя *M*). Канцэнтрацыя PCl_3 узрастае з часам і ў канцы доследу дасягае максімальнага значэння (рыс. 3, крывая *C*). Колькасць атрымліваемых хларыдаў фосфару і крэмнію (крывыя *g*) павялічваецца ў большай ступені, чым колькасць прарэагаваўшага ферафосфару. Змяненне саставу і колькасці вадкіх хларыдаў у часе сведчыць аб нераўнамерным хларыраванні кампанентаў ферафосфару. У састаў ферафосфару, акрамя фасфідаў, уваходзяць сіліцыды жалеза $FeSi$ і Fe_3Si_2 , якія хларыруюцца ў першую чаргу, і кандэнсат у пачатку доследу складаецца галоўным чынам з $SiCl_4$. Аналізы пацвердзілі, што лішак ферафосфару пасля доследу змя-



Рыс. 3. Залежнасць паказчыкаў працэсу ад працягласці хларыравання: *M* — колькасць прарэагаваўшага ферафосфару, *g*; *g* — колькасць хларыдаў фосфару і крэмнію, *g*; *C* — канцэнтрацыя PCl_3 , мас. %; *τ* — працягласць доследу, *min*. Нумары крывых адпавядаюць нумару серыі (табл. 1)

шчае менш крэмнію і больш фосфару, чым зыходны ферафосфар. Паслядоўнае хларыраванне кампанентаў ферафосфару прыводзіць да яго рассяпання і ўтварэння парашку. Самаздабненне ферафосфару павялічвае паверхню кантакту з хларыруючымі агентамі, дзякуючы чаму скорасць хларыравання ферафосфару ў часе захоўваецца пастаяннай (рыс. 3, крывыя *M*). Выхад троххларыстага фосфару η , % і ступень хларыравання ферафосфару X , % звязаны суадносінамі $\eta = 5,31 \cdot X^{0,65}$.

Максімальнае адхіленне разліковых даных ад эксперыментальных складае $\pm 13\%$, а сярэдняе $\pm 9\%$. Пры раўнамерным хларыраванні ўсіх кампанентаў канцэнтрацыя PCl_3 і выхад яго павінны захоўвацца пастаяннымі. Нізкі выхад троххларыстага фосфару ў пачатку доследу ўказвае на пераважнае хларыраванне сіліцыдаў жалеза



Зусім магчыма адначасовае ўтварэнне вышэйшых фасфідаў па рэакцыях (2), (3). Па меры расходавання крэмнію і павелічэння канцэнтрацыі фосфару ў цвёрдай фазе ўзрастаюць скорасць утварэння, канцэнтрацыя і выхад троххларыстага фосфару.

Такім чынам, састаў расплаву і кандэнсату залежаць ад тэмпературы і ступені хларыравання ферафосфару. Усе доследы працякалі з практычна поўным выкарыстаннем хлору.

Вывады

1. Вывучан уплыў тэмпературы і працягласці доследу на скорасць хларыравання ферафосфару і састаў прадуктаў.
2. Павышэнне тэмпературы ў інтэрвале 500—1000 °С аказвае нязначны уплыў на скорасць хларыравання ферафосфару. Максімальная скорасць і найбольшы выхад троххларыстага фосфару назіраецца пры 800 °С.
3. Сіліцыды жалеза рэагуюць з хлорам у першую чаргу, што прыводзіць да змянення саставу хларыдаў і выхаду троххларыстага фосфару з ростам працягласці доследу і ступені хларыравання ферафосфару.
4. Скорасць хларыравання практычна не залежыць ад працягласці доследу і ступені хларыравання ферафосфару.

Літаратура

1. Стрельцов А. Н. Труды Всесоюзного отраслевого совещания работников фосфорной промышленности. Л., 1968, стр. 11.
2. Ковель В. Е. Сб. «Фосфорная промышленность», вып. 1, 3, 1969.
3. Barth-Wehrenalp G., Kowalski A. Пат. США, № 2797980, 1957.
4. Gall I. F., Kowalski A., Barth-Wehrenalp G. Пат. ФРГ, № 1040516, 1959.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
25.III 1971