

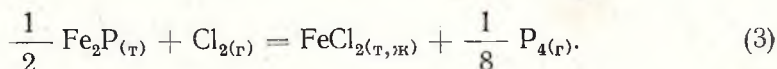
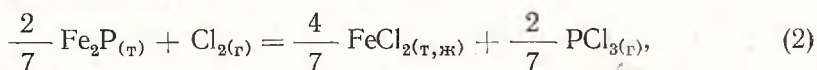
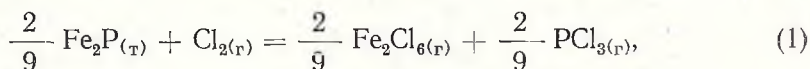
А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИРОВАНИЯ ФЕРРОФОСФОРА

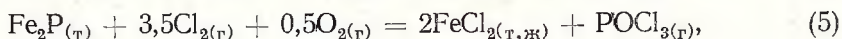
Феррофосфор является побочным продуктом производства элементарного фосфора и обычно содержит 20—28% фосфора. В связи со значительным расширением выпуска фосфора в нашей стране возникает избыток феррофосфора, но вопрос о методах использования его до сих пор не решен [1, 2]. Одним из способов переработки феррофосфора может быть хлорирование с целью получения хлоридов фосфора, которые пока получают путем взаимодействия дорогого элементарного фосфора с хлором.

В ряде патентов предлагается хлорировать феррофосфор различными хлорирующими агентами для получения хлоридов фосфора [3,4] или элементарного фосфора [5,6], однако детально процесс хлорирования не изучался, и в литературе такие данные отсутствуют. Не проведен и термодинамический анализ процесса хлорирования.

Термодинамические расчеты для процесса хлорирования феррофосфора выполнены для интервала температур 298—1299 °К. Принято, что основным соединением феррофосфора является фосфид железа состава Fe_2P , теплота образования которого $\Delta H_{298}^0 = -38$ ккал/моль [7]. Стандартная энтропия и теплоемкость фосфида железа рассчитаны по правилу аддитивности, они равны $S_{298}^0 = 18,44$ э.е. и $C_p = 13,10 + 15,74 \times 10^{-3} T$ кал/моль · град. Результаты расчетов изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры для различных реакций приведены на рис. 1.



Для удобства сравнения реакции хлорирования (1)—(3) записаны на 1 моль хлора. Реакции хлорирования фосфида железа в присутствии кислорода рассчитаны на 1 моль фосфида:



Расчетные данные свидетельствуют, что наиболее вероятным процессом при хлорировании феррофосфора является реакция (3), сопро-

вождающаяся образованием хлористого железа и элементарного фосфора. Вероятность образования элементарного фосфора по сравнению с другими реакциями заметно увеличивается при температурах выше точки плавления хлористого железа (рис. 1, кривая 3).

Хлор, получаемый при электролизе расплавов солей, часто содержит примесь воздуха, поэтому термодинамический анализ процессов хлорирования с участием кислорода представляет определенный интерес. Сопоставление изменения энергии Гиббса для реакций (3) — (6) показывает, что наиболее вероятно образование фосфата железа (реакция (6)). Однако если сопоставить значения свободной энтальпии на 1 моль кислорода, то выясняется, что наиболее вероятно образование хлорокси фосфора (реакция (5)).

Все реакции хлорирования феррофосфора сопровождаются значительным уменьшением энергии Гиббса, что свидетель-

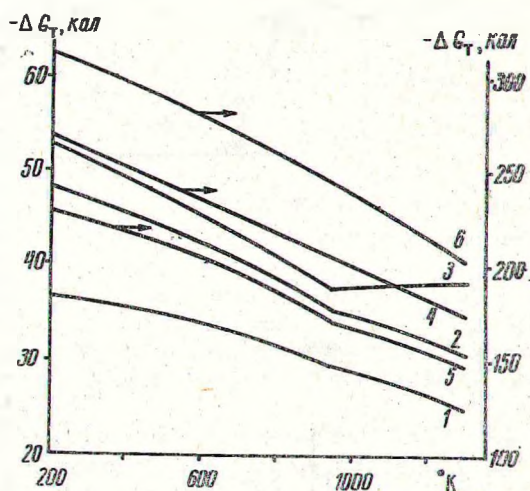


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG_T от температуры. Номера кривых соответствуют номерам реакций

ствует об их практической необратимости и возможности полного использования хлора.

Целью настоящей работы было изучение влияния температуры, продолжительности опыта и концентрации хлора на скорость и полноту хлорирования феррофосфора.

В работе применяли феррофосфор состава, вес. %: P — 25,51; Fe — 70,47; Mn — 2,06; V — 0,27; Si — 1,40; S — 0,23. Хлорирование осуществляли газообразным хлором или смесями его с воздухом при температурах 600—900 °C.

Навеску феррофосфора, равную 5 г, в фарфоровой лодочке помещали в реакционную трубку, находящуюся в трубчатой печи. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой и поддерживали на заданном уровне электронным потенциометром. После достижения необходимой температуры начинали подачу хлора (расход 100 мл/мин) или смеси его с воздухом и отсчет продолжительности хлорирования. Газ, выходящий из реакционной трубки, проходил конденсатор и поглотители, заполненные четыреххлористым углеродом и раствором йодистого калия для улавливания хлоридов фосфора и непрореагировавшего хлора. По истечении заданного времени подачу хлора или хлоровоздушной смеси прекращали, систему продували азотом с целью вытеснения хлора и хлоридов фосфора. Непрореагировавший феррофосфор отмывали от водорастворимых соединений, сушили и взвешивали. Процесс контролировали по остатку феррофосфора и количеству непрореагировавшего хлора. Результаты опытов приведены на рис. 2 и в таблице.

Температура оказывает незначительное влияние на скорость и полноту хлорирования феррофосфора — при 600 и 900 °C достигнута практически одинаковая степень хлорирования (рис. 2, кривые 1 и 4). При

700 и 800° скорость хлорирования уменьшается со временем, при 900° сохраняется фактически постоянной (рис. 2, кривые 2', 3' и 4').

Такую зависимость степени и скорости хлорирования от температуры можно объяснить значительным влиянием на процесс хлорирования пленки хлористого железа, образующегося по реакциям (2) и (3). При температурах ниже точки плавления FeCl_2 (600 °C) слой образуется рыхлым вследствие выделения газообразных продуктов — хлоридов

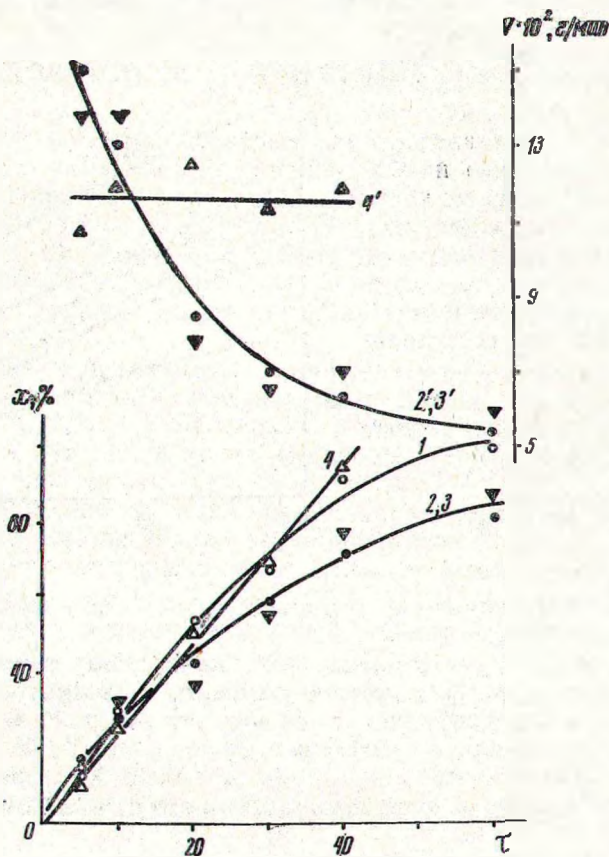


Рис. 2. Зависимость степени x и скорости V хлорирования феррофосфора от продолжительности опыта и температуры: 1—4 — степень хлорирования при температурах, °C: 1—600; 2—700; 3—800; 4—900; 2'—4' — скорость хлорирования при температурах, °C: 2'—700; 3'—800; 4'—900

фосфора и кремния, он не препятствует диффузии хлора к поверхности феррофосфора. Жидкий дихлорид железа, образующийся при 700 и 800°, покрывает поверхность феррофосфора пленкой, которая несколько затрудняет диффузию хлора в зону реакции, вследствие чего степень и скорость хлорирования при прочих равных условиях уменьшаются. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению упругости пара хлористого железа [8], вследствие чего толщина пленки расплава резко уменьшается и скорость процесса сохраняется постоянной.

Как показано в ряде работ [9—11], скорость взаимодействия хлорирующих агентов с металлами, сплавами и окислами в значительной мере зависит от свойств образующихся хлоридов. В случае накопления хлоридов на поверхности хлорируемого материала скорость процесса

Влияние концентрации хлора в смеси с воздухом на степень хлорирования феррофосфора и использование хлора (температура 700 °С, продолжительность опыта 40 мин, расход хлора 100 мл/мин)

Расход воздуха, мл/мин	Концентрация, %		Степень хлорирования, %	Использование хлора, %	Скорость хлорирования $V \cdot 10^2$, г/мин
	хлор	кислород			
0	100	0	71,5	80,3	8,9
20	83,3	3,5	83,9	94,5	10,5
40	71,5	6,0	83,9	94,5	10,5
60	62,5	7,9	83,8	94,0	10,4
80	55,6	9,3	78,6	88,6	9,8
100	50,0	10,5	69,6	78,3	8,7

убывает со временем вследствие увеличения диффузионного сопротивления [9, 10]. При образовании летучих продуктов диффузионное сопротивление не изменяется и скорость хлорирования сохраняется постоянной [9, 11].

Важно отметить, что при 900° в газообразных продуктах хлорирования найден элементарный фосфор, что согласуется с данными термодинамических расчетов (рис. 1). При более низких температурах фосфор не образуется, вероятно, вследствие малой скорости реакции (3) по сравнению с реакциями (1) и (2).

Разбавление хлора воздухом до концентрации в газовой смеси 60—70% хлора вызывает увеличение скорости и степени хлорирования феррофосфора и использования хлора (см. таблицу). Дальнейшее уменьшение концентрации хлора приводит к снижению как степени хлорирования, так и использования хлора. В продуктах реакции появляются хлорокись фосфора и пятихлористый фосфор, которые конденсируются на выходе из реакционной трубки и в конденсаторе в виде их соединений с хлорным железом [12, 13].

В конденсаторе выделен продукт, близкий по составу к соединению $FeCl_3 \cdot 2POCl_3$.

Вероятно, при низких концентрациях кислорода в хлорирующем газе идет образование хлорокиси фосфора в соответствии с реакцией (5). Наличие азота ускоряет испарение хлоридов железа, что способствует увеличению скорости и степени хлорирования феррофосфора. При значительной концентрации кислорода происходит частичное образование фосфата железа по реакции (6), что вызывает уменьшение скорости процесса, степени хлорирования феррофосфора и использования хлора. Образование фосфатов железа доказано химическими анализами и методами ИК-спектроскопии. Очевидно, нерационально применять для хлорирования феррофосфора хлор с высоким содержанием кислорода.

Процесс хлорирования феррофосфора протекает с высоким использованием хлора, достигающим 70—90%.

Выводы

1. Рассмотрена термодинамика взаимодействия фосфида железа Fe_2P с хлором и со смесью его с кислородом.

2. Температура в интервале 700—900 °С мало влияет на скорость хлорирования феррофосфора. Пленка хлоридов железа при 700 и 800 °С несколько замедляет процесс. При 900° в продуктах хлорирования обнаружен элементарный фосфор.

3. Разбавление хлора воздухом до 60—70% Cl_2 увеличивает скорость хлорирования, дальнейшее снижение концентрации хлора вызывает уменьшение скорости взаимодействия. При действии на феррофосфор 50% хлора в продуктах содержатся помимо хлорокиси и треххлористого фосфора пятихлористый фосфор и комплексные соединения хлоридов фосфора и железа.

Литература

1. Стрельцов А. Н., Самоед Б. С., Смирнов В. А., Розенблат В. М. Химическая промышленность, № 1, 43, 1969.
2. Коваль В. Е. Сб. «Фосфорная промышленность», вып. 1, 3, 1969.
3. Barth-Wehrenalp G. Пат. США № 2797980.
4. Gall J. F., Kowalski A., Barth-Wehrenalp G. Пат. ФРГ, № 1040516.
5. Gall J. F., Barth-Wehrenalp G. Пат. США № 2838372.
6. Bills P. M., Hoyll G., Lowe E. J. Пат. Англ., № 971343.
7. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., 1963.
8. Справочник химика, т. 1. Л.—М., 1962, стр. 607.
9. Кетов А. Н., Печковский В. В., Колесов И. М. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 9, № 4, 570, 1966.
10. Тетеревков А. И., Вильнянский Я. Е. Работы по технологии соединенный хрома. Тр. УНИХИМ, вып. 16. Л., 1967, стр. 52.
11. Звездин А. Г., Печковский В. В., Кетов А. Н. Химия и химич. технол. Научн. тр. Пермск. политехнич. ин-та, сб. 29, 78, 1968.
12. Фиалков Я. А., Бурьнов Я. Б. ЖОХ, 25, № 13, 2391, 1955.
13. Kistenmacher T. J., Suck G. D. Inorgan. Chem., 7, № 10, 2150, 1968.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 5.VI 1970