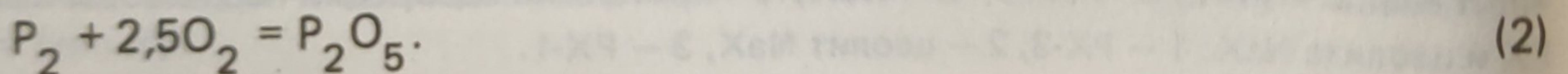
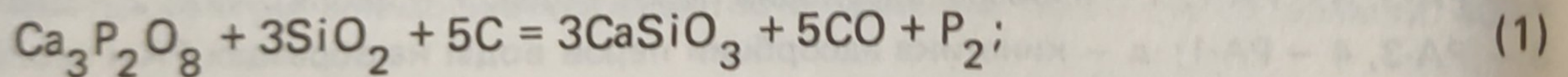


УДК 661.631.3

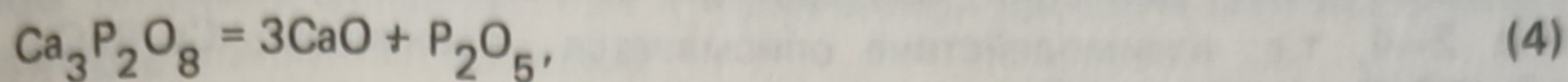
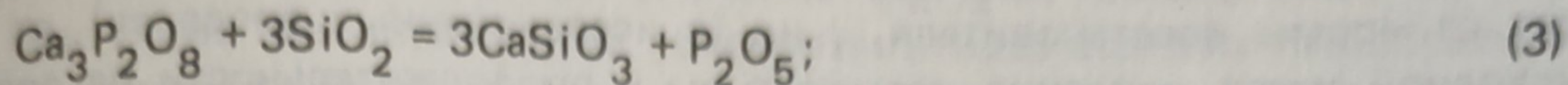
М.Т.СОКОЛОВ, канд. техн. наук,
В.В.ШЕПЕЛЕВА, Е.Д.ДЗЮБА,
канд. хим. наук (БТИ)

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА НЕПОЛНОЙ НОРМОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЯ (УГЛЕРОДА)

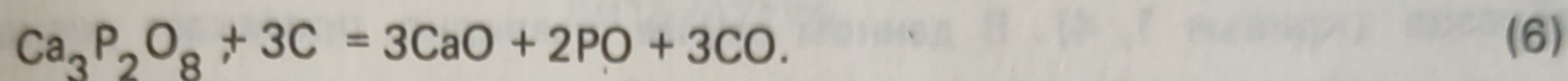
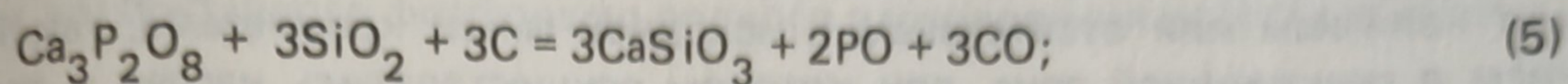
Как известно [1], около 90% элементарного фосфора, получаемого электротермическим восстановлением, затем окисляют до P_2O_5 с целью получения фосфорной кислоты. Данный процесс описывается уравнениями



Многостадийность и видимая нелогичность традиционной схемы (фосфор восстанавливают, а затем вновь окисляют) явились основанием для проведения ряда исследований, направленных на поиск путей непосредственного получения оксидов фосфора. Наряду с термической диссоциацией фосфата, формально описываемой уравнениями*



возможным способом прямого получения оксидов фосфора может оказаться взаимодействие его с неполной нормой восстановителя:



Помимо экономии восстановителя (до 40 %), реализация способа, очевидно, упростит стадию окисления, так как тепловой эффект реакции $2\text{PO} + 1,5 \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$ значительно ниже, чем реакции (2).

Термодинамический анализ реакций (5,6), выполненный в работе [2], указывает на высокую вероятность их протекания. Высказано предположение о возможности практического осуществления этих реакций.

Цель данной работы заключалась в экспериментальном исследовании возможности получения оксидов фосфора путем взаимодействия трикальций-фосфата (ТКФ) с неполной нормой восстановителя. Объектом исследования служил синтезированный ТКФ, на основе которого были приготовлены четыре различных состава шихты (табл. 1).

В качестве восстановителя использовали уголь марки БАУ. Содержание (мас. %): основного вещества — 84,04; летучих — 4,11; влаги — 4,34; золы — 7,51. Кремнезем содержал основного вещества 99,3 мас. % (аморфный). Ингредиенты (кроме углерода) предварительно прокаливали в течение 2 ч при 900 °С, затем смешивали и тщательно перетирали. Навески исследуемых составов (~ 2 г) помещали в молибденовые тигли и нагревали до заданной температуры (в интервале 1500÷1700 °С) с постоянной скоростью (16 град/мин). Выдержка при температуре опыта составляла 15 и 30 мин, а в рабочей зоне печи либо поддерживали разрежение (13 Па), либо через нее пропускали аргон (0,3 л/мин). Степень превращения определяли по потере

Таблица 1

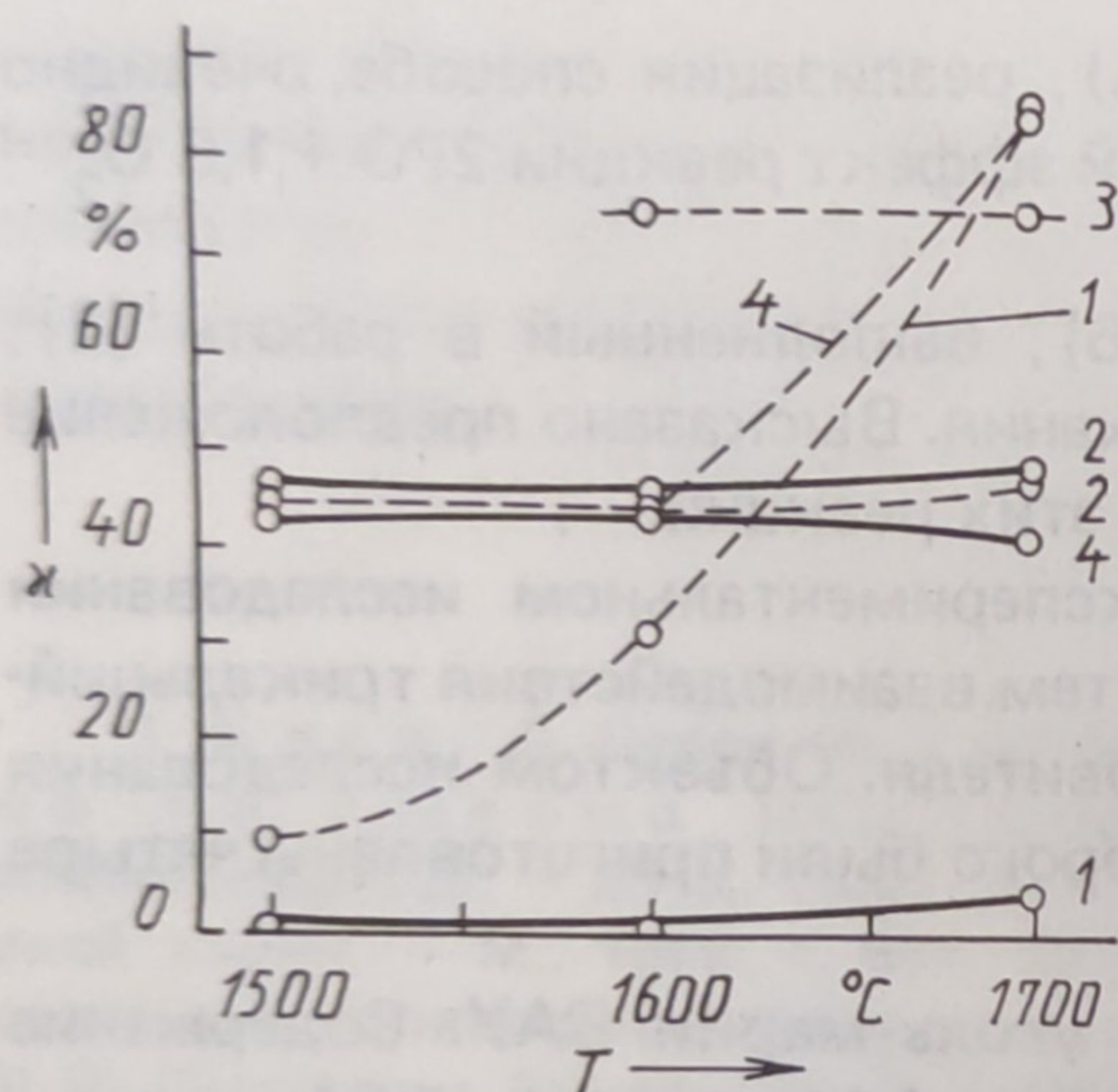
Состав исходных смесей

Номер шихты	Компоненты	Состав, мас. %			
		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	C
1	Ca ₃ P ₂ O ₈ + 3SiO ₂	29,11	34,18	36,71	—
2	Ca ₃ P ₂ O ₈ + 3C	41,26	48,43	—	10,31
3	Ca ₃ P ₂ O ₈ + 4,5C	39,24	46,06	—	14,70
4	Ca ₃ P ₂ O ₈ + 3SiO ₂ + 3C	27,14	31,86	35,15	6,85

массы образцом и по данным химического анализа твердого остатка. Результаты исследования представлены на рис. 1 в виде графической зависимости степени удаления P_2O_5 от температуры. Из приведенных данных можно заключить следующее.

1. Степень удаления P_2O_5 до температуры $1600^\circ C$ (включительно) зависит от нормы восстановителя, а не (в исследованных пределах) от состава исходной смеси, давления, температуры и продолжительности нагрева (кривые 2-4, т.е. взаимодействие описывается уравнением: $Ca_3P_2O_8 + nC = 3n/5CaO + n/5P_2 + nCO$).

2. При температурах выше $1600^\circ C$ степень удаления P_2O_5 обусловлена как наличием или отсутствием в исходной смеси кремнезема, так и давлением в реакционной зоне, при котором осуществлялись нагрев и выдержка образца (кривые 1, 4). В данном случае, очевидно, протекает реакция (3).



Как следует из приведенных на рис. 1 результатов, высокой степени извлечения P_2O_5 можно достичь двумя путями: 1) увеличением норм восста-

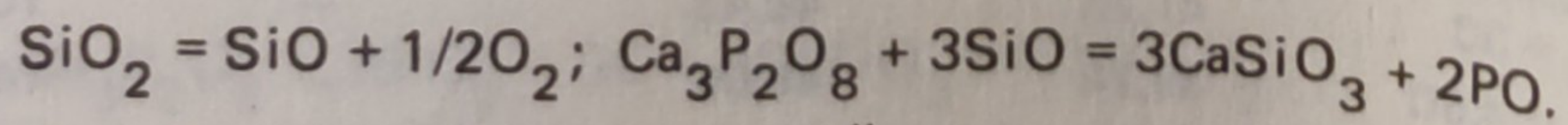
Рис. 1. Степень удаления P_2O_5 в зависимости от температуры, состава исходной смеси и условий проведения опыта (номера кривых соответствуют номерам исходных шихт в табл. 1):

— — — вакуум (13 Па); ————— ток аргона (0,3 л/мин).

новителя, либо (в отсутствие восстановителя) повышением температуры ($>1600^\circ C$) и 2) поддержанием в реакционной зоне разрежения.

В отсутствие восстановителя лимитирующим фактором, вероятно, является внешняя диффузия газообразных продуктов диссоциации (PO , PO_2 , O_2) из зоны реакции. На это указывает существенное различие степени удаления P_2O_5 в газовую фазу при осуществлении нагрева образцов в условиях вакуума и в токе аргона (кривые 4). В последнем случае скорость отвода газообразных продуктов мала и система находится, по-видимому, в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. Напротив, в условиях вакуума непрерывный отвод газообразных продуктов смещает протекание реакции (4) вправо — до достижения равновесия, но уже при высокой степени извлечения.

Вторым возможным объяснением ускоряющего действия вакуума в шихтах № 1 и 4 может быть то, что внешнее давление оказывает лимитирующее действие на процесс диссоциации SiO_2 до SiO . При этом предполагается определенная последовательность взаимодействий:



С целью подтверждения указанной схемы взаимодействия были проведены опыты с пространственно разделенными $Ca_3P_2O_8$ и SiO_2 . Условия опы-

тов были идентичны ранее описанным. При времени выдержки 60 мин степень удаления P_2O_5 в вакууме достигала 11–13 %. В токе аргона взаимодействие пространственно разделенных реагентов наблюдалось в значительно меньшей степени и при прочих аналогичных условиях не превышало 1 %.

Таким образом, ускоряющее действие вакуума объясняется, на наш взгляд, как более благоприятными условиями отвода целевых газообразных продуктов (оксидов фосфора), так и термической диссоциацией кремнезема с образованием монооксида кремния.

Введение в систему $Ca_3P_2O_8-SiO_2$ неполной нормы восстановителя (углерода) не приводит к образованию оксидов фосфора. Процесс идет с образованием элементарного фосфора до полного расходования восстановителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. — М., 1970. — 340 с.
2. Войчак В.П., Мессерле В.Е., Сакипов З.Б. Термодинамика процессов образования фосфора и его соединений при высоких температурах. — В кн.: Высокотемпературные энерготехнологические процессы и аппараты (лабораторные разработки). — М., 1980, с. 106–120.