

в раствор кремнефтористоводородной кислоты и интенсивности перемешивания реакционной смеси.

2. Условия промывки и сушки геля кремневой кислоты не оказывают заметного влияния на величину удельной поверхности двуокиси кремния.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, М., 356 (1956). — [2] Л. Д. Скрылев, ЖПХ, XXXIX, 58 (1966). — [3] Л. Д. Скрылев, ЖПХ, XXXIX, 305 (1966). — [4] С. С. Воюцкий. Курс коллоидной химии. Изд. «Химия», М., 251 (1964). — [5] М. Б. Зеликин, А. Н. Вишневский, Сб. тр. научно-исслед. инст. основной хим., 15, 3 (1963). — [6] М. Б. Зеликин, Л. В. Сытник, Н. П. Каменская, Сб. тр. научно-исслед. инст. основной хим., 15, 12 (1963). — [7] E. Padschus u. Suchu, Пат. ФРГ 1000793 от 27 VIII 1959. — [8] И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, Колл. ж., 15, 45 (1953). — [9] М. О. Хармадарьяни и С. Л. Копелевич, ЖФХ, 5, 165 (1934). — [10] М. В. Поляков и сотр., ЖФХ, 4, 454 (1933). — [11] И. Е. Неймарк, М. А. Ционтковская и И. Б. Слиянова, Колл. ж., 18, 61 (1956). — [12] А. В. Киселев, Колл. ж., 2, 17 (1936). — [13] О. Н. Джигит, А. В. Киселев и И. Е. Неймарк, ЖФХ, 28, 1805 (1954). — [14] В. С. Веселовский и И. А. Сеплев, ЖФХ, 6, 1171 (1935). — [15] И. Е. Неймарк и И. Б. Слиянова, Колл. ж., 18, 218 (1956). — [16] В. И. Парамонова, Почвоведение, 6, 65 (1940). — [17] В. Н. Крестинская и Н. Е. Натансон, Колл. ж., 2, 7 (1936). — [18] Б. П. Брунс и Р. Х. Бурштейн, ЖФХ, 11, 7 (1938).

Поступило в Редакцию
21 декабря 1965 г.

№ 1, 1968 г.

УДК 541.8 : 553.641 : 546.131—143+661.63

РОЛЬ РАСТВОРИМОСТИ АПАТИТА ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ ЕГО В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ

А. Л. Софронов и В. В. Печковский

В настоящее время получение хлоридов фосфора, нашедших достаточно широкое применение в промышленности, осуществляют посредством хлорирования элементарного фосфора, что обуславливает их высокую стоимость. Вместе с тем разработаны методы получения хлоридов фосфора непосредственно из фосфорных руд, минуя стадию производства элементарного фосфора [1-3]. Наибольшего внимания при этом заслуживает метод хлорирования фосфорсодержащих соединений элементарным хлором в присутствии восстановителя [3]. По данным Рождественского [4], процесс осуществляется с достаточной скоростью при температуре выше 700°. Однако полупромышленные испытания по хлорированию брикетов из хибинского апатита и кокса бурого угля, проведенные в ГДР [5], показали, что скорость процесса недостаточно высока даже при температуре выше 800°. Проведенные нами лабораторные исследования показали, что хлорирование фосфорных руд может осуществляться со значительно большей скоростью при ведении процесса в среде расплавленных хлоридов. Если, по данным Либига и Векнера [6], степень хлорирования апатита при температуре 800° достигала 93.3% за 7.25 часа, то в расплаве хлорида кальция при аналогичных условиях взаимодействие проходит практически полностью за 30 минут. Интенсификация процесса наблюдается также при хлорировании в расплаве ряда других соединений [6]. Роль расплавленной среды при этом в полной мере не

выяснена. Объяснение интенсифицирующей роли расплава участием во взаимодействии растворенных в расплаве реагентов [6] носит предположительный характер и экспериментально не доказано.

Целью настоящей работы является исследование роли расплава при хлорировании апатита в среде расплавленных хлоридов, а также выяснение влияния некоторых добавок на интенсификацию процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по хлорированию апатита в среде расплавленных хлоридов проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1. Газообразный хлор из газометра через осушительную систему и реометр подавали в реакционную трубку, обогреваемую с помощью шахтной электропечи. В реакционную трубку загружали в определенном соотношении хлориды калия или кальция и шихту, состоящую из смеси апатита и восстановителя. В качестве объекта исследования применяли хибинский апатитовый концентрат с содержанием 39.6% P_2O_5 ; добавками служили обезвоженные хлориды железа, меди и магния марки х. ч. Температуру замеряли с помощью платина-платинородиевой термопары, опущенной в расплав. Хлорирование проводили в среде расплавленных хлоридов калия или кальция марки х. ч. Перед началом опыта навеску апатита перемешивали в расплаве посредством подачи в реакционную трубку азота. За начало опыта принимали время подачи хлора в расплав. По окончании опыта плав охлаждали и растворяли в смеси разбавленных соляной и азотной кислот. Содержание фосфора в плаве [в пересчете на $Ca_3(PO_4)_2$] определяли calorиметрически.

В качестве восстановителя использовали березовый активированный уголь (БАУ) и нефтяной кокс фракции меньше 150 μ .

При определении растворимости расплав с помещенной в него навеской апатита перемешивали сухим азотом в течение 30 минут. После отстаивания в течение 1 часа из верхней части реакционного сосуда отбирали пробу и анализировали на содержание в ней фосфора по описанному выше методу.

Для выяснения роли расплава были проведены исследования зависимости степени хлорирования апатита в расплаве хлористого кальция от его первоначальной загрузки в расплав и от продолжительности опытов при температуре 850°. Количество хлористого кальция в этих опытах было равно 20 г; растворимость апатита [в пересчете на $Ca_3(PO_4)_2$], найденная по описанному выше методу, составляет 3.6%.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что кривые зависимости степени хлорирования от исходного содержания апатита в расплаве имеют ярко выраженный максимум. В то же время скорость процесса при увеличении первоначальной загрузки сначала возрастает, а затем остается постоянной; причем максимальная скорость достигается лишь тогда, когда первоначальная загрузка на всем протяжении опыта обеспечивает насыщение расплава растворенным апатитом.

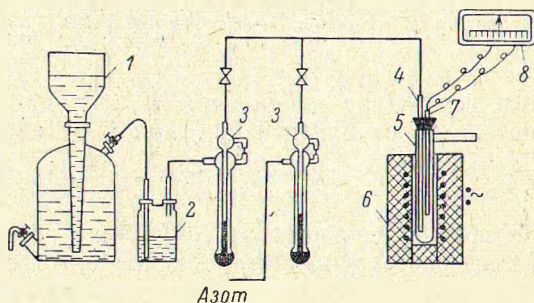


Рис. 1. Схема лабораторной установки.

1 — газометр с хлором, 2 — осушительная склянка с серной кислотой, 3 — реометры, 4 — барботажная трубка, 5 — реакционная трубка, 6 — лабораторная электропечь, 7 — термопара, 8 — гальванометр.

Представленная на рис. 3 кривая зависимости степени хлорирования от продолжительности опытов имеет «индукционный» период, а кривая скорости — максимум. Первоначальный рост скорости процесса объясняется увеличением количества растворенного в расплаве фосфата каль-

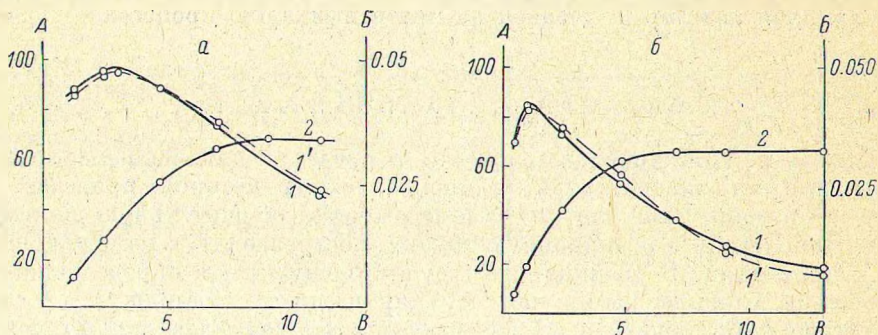
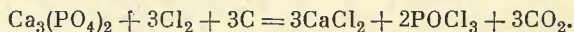


Рис. 2. Зависимость степени хлорирования (1) и скорости процесса (2) от исходного содержания апатита* в расплаве при температуре 850°.

А — степень хлорирования (%), Б — скорость хлорирования (г/мин.), В — загрузка апатита (%). Кривые: 1 — экспериментальная, 1' — расчетная. Продолжительность опытов (мин.): а — 30, б — 15.

ция вследствие добавления к расплаву хлористого кальция, образующегося по следующей суммарной реакции:



На всем протяжении этого участка кривой отношение скорости к количеству растворенного в расплаве апатита остается величиной постоянной, равной 0.0035 г/мин. Уменьшение скорости начинается с того момента, когда в расплаве не остается избыточного против величины максимальной растворимости апатита и концентрация его в расплаве начинает снижаться. Данные анализов показывают, что в момент достижения максимальной скорости в расплаве содержится 3.5% апатита [в пересчете на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$].

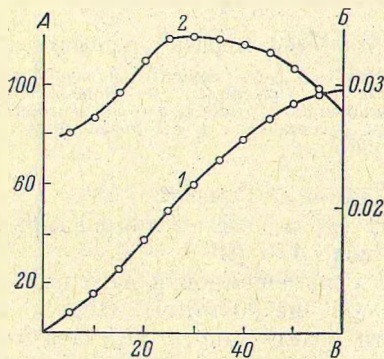


Рис. 3. Зависимость степени хлорирования (1) и скорости процесса (2) от продолжительности опытов при температуре 850°.

А — степень хлорирования (%), Б — скорость хлорирования (г/мин.), В — продолжительность опытов (мин.).

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что в процессе хлорирования участвует растворенный в расплаве апатит, а скорость процесса при прочих равных условиях зависит от концентрации растворенного в расплаве реагента. При условиях эксперимента (большой избыток хлора и восстановителя) скорость хлорирования при постоянной температуре должна, очевидно, лимитироваться только концентрацией растворенного в расплаве апатита. В этом случае должна существовать общая закономерность изменения степени хлорирования при изменении первоначальной загрузки апатита в расплав и продолжительности опытов.

* По всей статье количество апатита берется в пересчете на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

На рис. 4 представлена кривая, характеризующая зависимость количества прореагировавшего апатита от продолжительности опытов с момента начала снижения скорости хлорирования (точка максимума на рис. 3). Данная кривая удовлетворительно описывается следующим уравнением:

$$y = 39.816\tau - 0.587\tau^2 - 14.872,$$

где y — количество прореагировавшего апатита (г) за время τ (мин.).

По этому уравнению рассчитаны значения степени хлорирования для различных величин исходной загрузки апатита при продолжительности опытов 30 и 15 минут.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость степени хлорирования апатита от добавки в расплав хлоридов магния, железа и меди
Температура 850°, продолжительность опытов 30 минут, содержание добавки в расплаве 2.5%

Расплав	Степень хлорирования (%) с добавками			
	FeCl ₃	CuCl ₂	MgCl ₂	без добавок
KCl	90.5	89.0	90.0	83.5
CaCl ₂	59.0	93.5	91.3	59.0

Как видно из рис. 2, расчетные кривые достаточно хорошо совпадают с кривыми, построенными по экспериментальным данным. Вид кривых зависимости степени хлорирования от исходного содержания апатита в расплаве определяется характером зависимости скорости процесса от

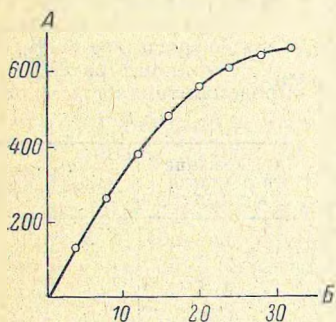


Рис. 4. Изменение количества прохлорированного фосфата кальция во времени.

А — количество прохлорированного фосфата кальция (мг), Б — время (мин.).

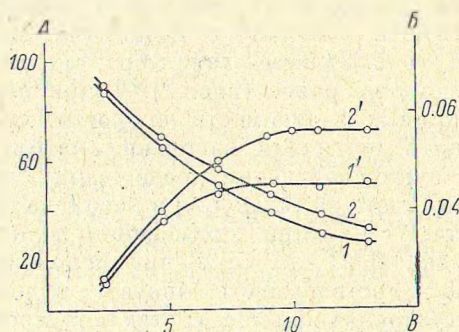


Рис. 5. Зависимость степени хлорирования (1, 2) и скорости процесса (1', 2') от исходной загрузки апатита в расплав.

Температура 850°, продолжительность опытов 15 минут, содержание добавок в расплаве 2.5%. А — степень хлорирования (%), Б — скорость хлорирования (г/мин.), В — загрузка апатита (%). Хлорирование с добавками: 1 и 1' — MgCl₂, 2 и 2' — CuCl₂.

концентрации растворенного в расплаве реагента. Наличие максимума (рис. 2) объясняется отставанием роста скорости хлорирования от роста исходной навески апатита. Выяснение роли растворимости при хлорировании апатита в расплаве позволяет объяснить влияние добавок на интенсификацию процесса.

В литературе [6] имеются сведения об увеличении скорости хлорирования окислов при введении в расплав хлоридов некоторых металлов

(FeCl_3 , AlCl_3), причем указанные хлориды рассматриваются как сорбенты «активного» хлора.

В табл. 1 приведены данные, показывающие влияние добавок хлоридов железа, меди и магния на скорость процесса. Как видно, хлорид магния, не являющийся хлоридом металла перемной валентности, ускоряет процесс аналогично хлоридам железа и меди.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость растворимости апатита в расплаве от содержания в расплаве хлоридов магния и меди
Температура 850°

Количество добавок (%)	Растворимость (%) апатита [в пересчете на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]	
	MgCl_2	CuCl_2
2.5	5.1	6.0
4.8	6.3	8.2
6.7	6.7	9.3
9.1	6.8	
11.1	6.8	11.7

Для выяснения роли добавок было проведено исследование растворимости и скорости хлорирования апатита в расплаве хлористого кальция с добавками CuCl_2 и MgCl_2 . Проведение исследований по хлорированию в расплаве хлористого калия затруднено тем, что образующийся в ходе реакции хлористый кальций оказывает на растворимость апатита в расплаве существенное влияние.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что даже незначительные количества MgCl_2 и CuCl_2 приводят к существенному увеличению растворимости апатита в расплаве. Степень хлорирования апатита при

увеличении количества добавляемого в расплав хлористого магния (табл. 3) сначала возрастает, а затем остается практически неизменной. Рост степени хлорирования продолжается до тех пор, пока увеличение загрузки хлористого магния вызывает соответствующее увеличение растворимости апатита в расплаве. В данных опытах количество апатита составляло 2 г, CaCl_2 — 20 г.

Зависимость степени хлорирования и скорости процесса от исходного содержания апатита в расплаве с добавками MgCl_2 и CuCl_2 (рис. 5) имеет характер, аналогичный описанному ранее (рис. 2). Точки перегиба на кривых зависимости скорости хлорирования от исходной загрузки апатита соответствуют следующему содержанию апатита [в пересчете на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] в расплаве в конце опыта: 4.9% при применении в качестве добавки MgCl_2 и 5.9% при использовании CuCl_2 . Растворимость апатита в расплаве при условиях опытов составляет соответственно 5.1 и 6.0%. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что увеличение скорости хлорирования апатита при добавлении в расплав хлоридов магния и меди обусловлено соответствующим увеличением растворимости апатита в расплаве.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость степени хлорирования апатита от загрузки в расплав хлористого магния
Содержание апатита в расплаве 9.1%, температура 850° , продолжительность опытов 15 минут

Содержание в расплаве MgCl_2 (%)	Степень хлорирования
2.5	40.7
4.8	52.1
6.7	65.2
9.1	65.4
11.1	65.8

Выводы

1. При исследовании процесса хлорирования апатитового концентрата в среде расплавленных хлоридов в присутствии восстановителя показано, что в процессе хлорирования участвует растворенный в расплаве апатит, а скорость хлорирования при прочих равных условиях зависит от его концентрации в расплаве.

2. Добавка в расплав хлористого кальция, хлоридов магния и меди увеличивает скорость процесса соответственно с увеличением растворимости апатита в расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Reasock, Герм. пат. 27604 (1928). — [2] C. Miner, Ам. пат. 1688503. — [3] H. Gelissen, Франц. пат. 664850. — [4] Б. А. Рождественский, Тр. ГИПХ, 20, 47 (1934). — [5] J. Liebig, G. Wehner, H. Krausepnesker, K. Schwalz, 12, 5, 254 (1960). — [6] А. Б. Безукладников и Я. Е. Вильнянский, ЖПХ, XXXIV, 1, 49 (1961).

Поступило в Редакцию
29 ноября 1965 г.

№ 1, 1968 г.

УДК 66.06 : 546.41/.42'776/78

ОЧИСТКА СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА,
МОЛИБДЕНА, КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

*М. В. Мохосов, И. А. Тарковская, В. И. Кривобок,
М. П. Дубинина, Г. Я. Самсонова и Г. А. Жарникова*

Донецкий государственный университет

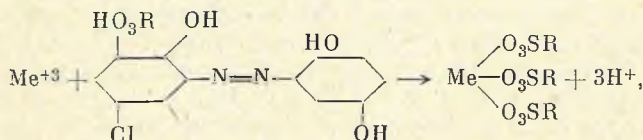
В последнее время широкое применение нашли вольфраматы и молибдаты кальция и стронция, используемые как сырье для получения монокристаллов, применяемых в оптических квантовых генераторах. Качество монокристаллов зависит от чистоты исходного сырья. Поэтому очистка соединений вольфрама, молибдена, кальция и стронция представляет большой интерес.

Мы изучали очистку вольфрамата и молибдата аммония и нитратов кальция и стронция от примесей железа, меди, кобальта, никеля, марганца и хрома.

Очистка люмогаллионом ИРЕА* на примере
кобальта и меди

Очистку растворов от примесей кобальта и меди, а также железа, никеля, хрома, марганца проводили с помощью люмогаллиона ИРЕА с последующей сорбцией образовавшихся комплексов на угле. Согласно литературным данным, люмогаллион образует с указанными примесями комплексы в области $\text{pH}=5-7.5$ [1]. Исходные растворы очищались при $\text{pH}=6.8-7$; в этой области значений pH комплексообразователь не образует комплексов с молибденом и вольфрамом [1].

Очистка люмогаллионом ИРЕА проводилась методом добавок в следующих условиях: в исходный 0.6 н. раствор нитрата кальция вводились примеси кобальта в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ вес. % и меди $1 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Затем устанавливалось значение pH исходного раствора 6.8—7-водным раствором аммиака. Люмогаллион вводился в виде 0.1%-го раствора. Количество люмогаллиона бралось из расчета 10-кратного избытка от теоретического количества на сумму примесей, рассчитанного по реакциям, подобным реакции



где R — кислотный остаток.

* ИРЕА — Всесоюзный научно-исследовательский институт химреактивов и особо чистых химических веществ.