

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, А. А. ЧЕЛНОКОВ,
А. Л. МОССЭ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТОВ В СТРУЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и внедрению в туковую промышленность термического способа переработки фосфатного сырья с целью получения элементарного фосфора, обесфторенных или плавленых фосфатов. Это можно объяснить следующими факторами: термический способ не требует затраты дефицитных кислот и щелочей, не требователен к химическому составу сырья, позволяет его комплексную переработку, отличается высокой культурой производства.

Существующие способы производства фосфора, обесфторенных и плавленых фосфатов громоздки, аппаратура несовершенна. Все это вызывает необходимость дальнейшего усовершенствования технологии и поиска принципиально новых путей организации таких производств.

В основе термического разложения фосфатов лежат эндотермические реакции. Следовательно, с повышением температуры скорости процесса будет резко возрастать. Наиболее совершенный источник температур выше 2300°K — это низкотемпературная плазма, которая может быть получена путем стабилизации электрической дуги струей газа. В плазме появляются высокоактивные атомы, радикалы и молекулы, находящиеся в различных колебательных и электронных состояниях. Наличие этих частиц обуславливает протекание таких химических реакций, осуществление которых при низких температурах затруднительно или совсем невозможно. Реализация некоторых химических процессов в промышленном масштабе свидетельствует об экономической эффективности новой технологии. В настоящее время с полным правом можно говорить о развитии нового направления в химии — плазмохимии.

Полак [1] утверждает, что преимуществами плазмохимических процессов являются: реализация высоких температур и энтальпий, высокие скорости процессов, возможность управления и оптимизации по основным параметрам процессов в очень простых схемах, высокая надежность, взаимозаменяемость и безопасность систем, возможность использования трудноперерабатываемых видов сырья (природный газ, воздух, вода, тугоплавкие соединения и т. д.), небольшие капитальные затраты.

В настоящее время тепловая энергия плазменной струи используется в металлургии для восстановления некоторых окислов, при сварке тугоплавких металлов, нанесении высокотемпературных покрытий; в химической технологии для получения ацетилена, гидразина, олефинов, тугоплавких карбидов, нитридов, боридов и т. д. Имеются также работы по восстановлению фосфатов в плазме. На основании термодинамических расчетов Пэпп [2] считает, что в плазменной струе можно восстановить фосфатную руду до элементарного фосфора.

Исследовались также псевдооживленный плазмой слой и его использование для проведения реакции между твердыми и газообразными

ми реагентами [3]. Для получения элементарного фосфора использовалась реакция между трикальцийфосфатом, углеродом и кремнеземом. В этом случае наряду с элементарным фосфором образуется карбид кальция, окись углерода и силикаты кальция.

Утверждается, что для некоторых плазмохимических реакций ожидается значительное увеличение экономичности по сравнению с процессами, проводимыми по обычной технологии [3].

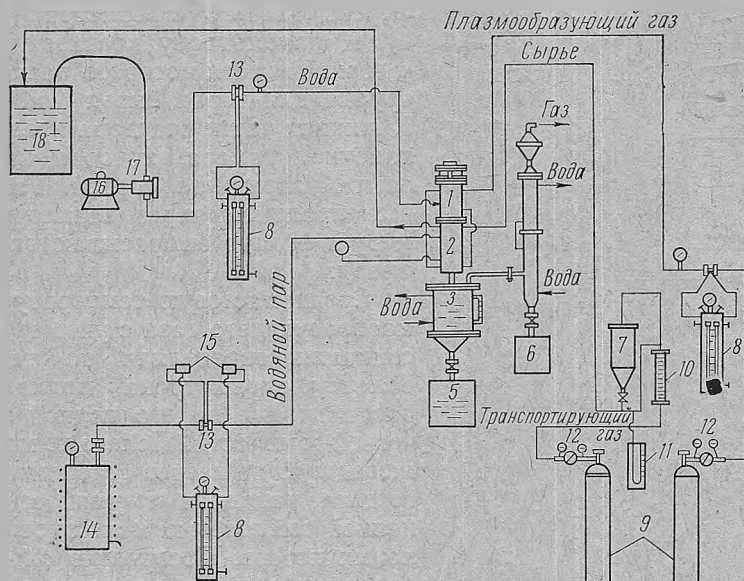


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной плазмохимической установки:

1 — плазмотрон; 2 — реактор; 3 — закалочная камера; 4 — фильтр; 5 — сосуд для сбора воды; 6 — сосуд для сбора фильтрата; 7 — питатель; 8 — дифференциальный манометр; 9 — баллоны с азотом; 10 — ротаметр; 11 — U-образный манометр; 12 — редуктор; 13 — дроссельная шайба; 14 — паровой котел; 15 — уравнительные сосуды; 16 — электродвигатель; 17 — насос; 18 — бак с водой.

Нами, совместно с Институтом тепло- и массообмена АН БССР, изучается термическое разложение фосфатов в плазменной струе. Цель работы — исследование возможности получения обесфторенных фосфатов, элементарного фосфора и фосфорного ангидрида из фосфорсодержащего сырья.

Для проведения исследований была создана плазмохимическая установка (рис. 1). Ее источником питания служит трехмашинный агрегат постоянного тока мощностью 100 квт. Система охлаждения плазмотрона и реактора, работающая по замкнутому контуру, включает в себя бак с водой и шестеренчатый насос с электродвигателем. Давление в системе охлаждения 15 ÷ 20 атм. обеспечивает максимальный перепад температур в охлаждаемых элементах до 25°. Основным элементом установки является узел, включающий в себя плазмотрон, реактор, закалочную камеру, фильтр. Плазмотрон (рис. 2) представляет собой дуговой плазменный генератор, дуга которого горит между вольфрамовым катодом и охлаждаемым водой соплом-анодом. Плазмобразующий газ вводится в плазмотрон через два тангенциальных отверстия в газовом кольце. Хорошая центровка электродов и полная симметричность ввода азота необходимы для стабильной работы плазмотрона. Катод крепит-

ся на специальном держателе (см. рис. 2), который связан с сердечником электромагнитной катушки. С помощью последней методом короткого замыкания проводили зажигание плазмотрона.

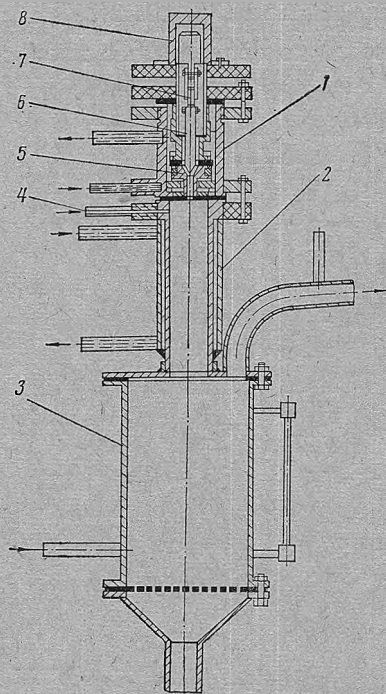


Рис. 2. Технологический узел плазмохимической установки:

1 — плазмотрон; 2 — реактор; 3 — закалочная камера; 4 — трубка для ввода сырья; 5 — сопло; 6 — катод; 7 — держатель; 8 — электромагнитная катушка.

определения проводили в стационарном режиме, который определяли по моменту установления постоянной температуры охлаждающей воды на выходе из плазмотрона. Мощность тепловых потерь рассчитывали по уравнению:

$$Q = 4,18 \cdot 10^3 \cdot C_b \cdot \Delta t \cdot G_b,$$

где Δt — разность температур воды на входе и выходе из плазмотрона, град.;

C_b — теплоемкость воды, кдж/кг · град.;

G_b — расход охлаждающей воды, кг.

Термический к. п. д. плазмотрона определяли как отношение полезной мощности струи к мощности, подводимой к плазмотрону:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{\Sigma Q}{UI},$$

где ΣQ — полезная мощность плазмотрона, кдж.;

U — напряжение дуги, в.;

I — сила тока дуги, а.

Газ-теплоноситель поступает в плазмотрон из баллона под давлением 3—4 атм. Расход газа контролируется с помощью дроссельной шайбы и дифференциального манометра (см. рис. 1). К плазмотрону крепится реактор, в верхней части которого расположена трубка для ввода сырья (см. рис. 2). К нижней части реактора крепится закалочная камера, которая на время опыта заполняется водой. Газообразные продукты через закалочную камеру и фильтр выбрасываются в атмосферу.

Среднемассовую температуру плазмообразующего газа с учетом его диссоциации определяли по тепловому балансу плазмотрона, приход тепла рассчитывали по его полной электрической мощности. Полезную мощность, пошедшую на нагрев стабилизирующего газа, находили по разности между полной мощностью и мощностью тепловых потерь. Последнюю определяли калориметрически по расходу воды и ее температуре на входе и выходе из плазмотрона и реактора. Температуру воды измеряли хромель-алюмелевыми термопарами, установленными дифференциально, и регистрировали самопишущим потенциометром ЭПП-09. Все

Среднемассовую энтальпию торможения плазменной струи находили по отношению мощности струи к расходу газа:

$$h_{\text{ср}} = \frac{UI}{G_{\tau}} \cdot \eta_{\tau}$$

По полученному значению энтальпии газа-теплоносителя определяли его среднемассовую температуру по диаграмме, построенной по данным [4]. На входе в реактор рассчитывали температуру смеси плазмообразующего газа со струей транспортирующего газа и мелкодисперсного сырья:

$$T_{\text{см}} = \frac{C_{p1} \cdot G_1 \cdot T_1 + C_{p2} \cdot G_2 \cdot T_2}{C_{p\text{см}} \cdot G_{\text{см}}}$$

Теплоемкость смеси (допуская при этом, что между ее составными частями не происходит химического взаимодействия) подчиняется закону аддитивности и подсчитывается по правилу смешения:

$$C_{p\text{см}} = \frac{1}{100} (C_{p1} \cdot G_1 + C_{p2} \cdot G_2 + \dots),$$

где G_1, G_2 — весовое содержание отдельных компонентов смеси, кг;
 C_{p1}, C_{p2} — соответствующие удельные теплоемкости компонентов при постоянном давлении, кдж/кг·град;
 T_1, T_2 — соответственно среднемассовая температура плазменной струи и начальная температура транспортирующего газа, °К.

Время пребывания частиц сырья в зоне реакции (время контакта) узнавали по скорости истечения плазменной струи с учетом расхода транспортирующего газа, поступающего в реактор с сырьем. При этом длина реактора во всех опытах сохранялась постоянной и составляла 100 мм.

Оптимальный размер исходных частиц сырья был приближенно рассчитан по методике, предложенной Красновым и Шаривкером [5]. За основу такого расчета берется уравнение теплопроводности Фурье в дифференциальном виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\lambda}{c\gamma} \left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right), \quad (1)$$

где $\frac{\lambda}{c\gamma} = a$ — коэффициент температуропроводности, м²/сек;

λ — коэффициент теплопроводности, Вт/м·град;

γ — удельный вес, кг/м³;

c — теплоемкость, кдж/кг·град;

τ — время нагревания, сек.

Для одномерного теплового поля уравнение (1) выражается в виде безразмерных критериальных уравнений, которые для случая плазменного нагревания имеют вид:

$$\frac{T_{\text{пз}} - T_1^n}{T_{\text{пз}} - T_2^n} = f_1(Bi, Fo), \quad (2)$$

$$\frac{T_{\text{пз}} - T_1}{T_{\text{пз}} - T_2} = f_2(Bi, Fo), \quad (3)$$

где $T_{пз}$ — температура плазмы, °К;
 T_2^n — конечная температура поверхности частицы;
 T_1 — начальная температура центра частицы;
 T_2 — конечная температура центра частицы;
 T_1^n — начальная температура поверхности частицы;
 Bi — критерий Био;
 Fo — критерий Фурье.

$$Fo = \frac{4a\tau}{r^2},$$

где r — радиус частицы, м.

В плазменной струе плотность теплового потока настолько велика, что частица мгновенно нагревается до плавления. В этом случае критерий Био, характеризующий отношение внутреннего теплового сопротивления тела к внешнему, можно опустить. Тогда решение уравнения (1) для одномерного теплового потока в критериальной форме примет вид:

$$\frac{T_{пз} - T_1}{T_{пз} - T_2} = f_3(Fo). \quad (4)$$

Критерии Фурье для случая мгновенного нагревания частиц представлены в номограммах Шака [6]. При нагревании центра сферической частицы до $0,9 T_{пл}$ получим $f_3(Fo) = 0,1$, что дает значение $Fo = 0,3$. Тогда размер частиц будет равен

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{4a\tau}{0,3}}.$$

В случае плавления фосфоритной муки принимаем следующие исходные расчетные данные: удельный вес фосфорита — 3000 кг/м^3 , теплоемкость апатитового концентрата — $0,783 \text{ кдж/кг-град}$ [7], теплопроводность — $0,348 \text{ вт/м-град}$, среднее время пребывания частиц в зоне реакции — $0,008 \text{ сек}$. Отсюда находим максимальный размер частиц сырья — $0,25 \text{ мм}$, которые могут полностью расплавиться в плазмохимическом реакторе.

В работе изучали влияние добавок кремнезема на обесфторивание фосфатов и переход пятиоксида фосфора в усвояемую форму. В качестве сырья использовали кингисеппскую фосфоритную муку (P_2O_5 общ. — $28,75\%$, P_2O_5 л. р. — $8,12\%$, CaO — $41,30\%$, SiO_2 — $15,20\%$) и песок Новоселковского месторождения с содержанием двуоксида кремния $99,8\%$. Сырье из питателя (7, рис. 1) пневмотранспортом вводится в реактор. Количество транспортирующего газа контролируется ротаметром (10, рис. 1). Расход сырья $8-9 \text{ г/мин}$. Продукт получался в виде стекловидных несслеживающихся гранул голубоватого цвета величиной до 4 мм , которые легко рассыпаются при надавливании. Получение продукта в гранулированном виде выгодно отличает этот метод от процессов получения подобных фосфатов в циклонных и во вращающихся печах, где необходимой операцией является измельчение продукта.

Процесс гранулирования частиц можно выразить следующей схемой. Струя плазмы со среднемассовой температурой $3000-6000^\circ\text{К}$ истекает из дуговой камеры плазмотрона в реактор. Она характеризуется большим градиентом температур как по длине, так и по радиусу струи.

В верхнюю часть реактора вводится шихта в пылевидном состоянии. Материал, попавший в плазменную струю, мгновенно плавится, причем более мелкие частицы плавятся быстрее крупных. При наличии градиента температуры и скорости движения частиц благодаря их неодинаковым массам расплавленные мелкие частицы сливаются с крупными. Сфероидизация частиц, по представлениям Петруничева, Кудинова и Кулагина [8], происходит следующим образом. Сначала частицы материала движутся в струе газа, температура которой значительно превышает температуру плавления этих частиц. В этот период под действием силы поверхностного натяжения происходит их округление. На формирование гранул благоприятно сказывается малое отношение скорости газа в струе к скорости самой частицы. Эти скорости в конце участка разгона частицы становятся одинаковыми, и начало затвердевания частиц приходится на область, где частицы почти не испытывают лобового сопротивления, которое могло бы их деформировать. Время пребывания частиц должно быть достаточным для того, чтобы все они приняли форму шариков. Это время зависит от длины плазменной струи, скорости движения частиц, их гранулометрического состава, т. е. в конечном счете определяется режимом работы плазмотрона. Сформировавшиеся гранулы попадают в закалочную камеру, где закаляются водой.

Процессы плавления и обесфторивания в струе низкотемпературной плазмы протекают очень интенсивно вследствие высоких температур и непрерывного отвода диффундирующего фтора. Время пребывания сырья в зоне реакции не превышает 0,002—0,015 сек. Температура реакции не менее 2000°K. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние добавки кремнезема на состав и степень обесфторивания продуктов

Опыты	$\dot{h}_{\text{ср.}}$, кдж/кг \times $\times 10^3$	Среднемас- совая тем- пература плазменной струи, °K	Температу- ра смеси, °K	Добав- ка SiO ₂ , вес. %	Состав продуктов, вес. %			Степень превраще- ния в ли- моннораст- воримую форму, %	Степень обесфтори- вания, %
					P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ л. р.	F		
33	4,543	3430	2810	0	32,2	19,0	0,078	59,1	96,6
120	4,158	3400	2780	6	27,0	20,8	0,049	77,1	97,7
122	5,623	4500	3720	12	27,3	16,9	0,029	62,2	98,7
124	5,656	4540	3760	18	25,5	19,6	0,035	76,7	98,2
126	4,079	3350	2620	24	23,8	20,1	0,022	84,5	98,8
128	5,334	4130	3260	30	23,5	22,7	0,027	96,6	98,4

Проведенное исследование показало возможность получения обесфторенных плавленых фосфатов в струе низкотемпературной плазмы. При переработке кингисеппской фосфоритной муки на плазмохимической установке получили продукт со степенью обесфторивания более 96%. При добавке к фосфоритной муке 12% кремнезема степень обесфторивания возрастает до 98—99%. Практически вся пятиокись фосфора в полученном продукте растворяется в 0,4%-ном растворе соляной кислоты.

Выводы

1. Показана целесообразность проведения исследований по термической переработке фосфатного сырья в низкотемпературной плазме. Предложена методика исследования термического разложения фосфа-

тов на плазмохимической установке и методика определения некоторых параметров процесса.

2. Опыты с фосфоритной мукой показали, что практически вся пятиокись фосфора в продукте растворяется в 0,4%-ном растворе соляной кислоты. Степень обесфторивания продукта достигает 98—99%, что позволяет рекомендовать его в качестве подкормки для скота.

Литература

- [1] Л. С. Полак. В кн.: Низкотемпературная плазма. М., 1967. [2] С. А. Papp. Chem. Eng. Prog., 59, 6, 51 (1953). [3] Battile. Phosphorus and Potassium, 17, 17 (1965). [4] Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963. [5] А. Н. Краснов, С. Ю. Шаривкер. В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., 1967. [6] А. Шак. Промышленная теплопередача. М., 1961. [7] М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Л., 1961. [8] В. А. Петруничев, В. В. Кудинов, И. Д. Кулагин. Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 2, 88 (1965).