

УДК 533.99

*Печковский В. В., Мосса А. Л., Тетеревков А. И., Челноков А. А.,  
Ершов В. А., Двинденко И. А.*

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОФОСФАТОВ

**В** настоящее время фосфориты перерабатываются в основном двумя способами — кислотным и термическим. Главными недостатками кислотного способа являются длительность процесса и жесткие требования, предъявляемые к качеству сырья: фосфаты не должны содержать больших количеств полуторных окислов, карбонатов и силикатов кальция и магния. Однако, большинство месторождений фосфоритов не удовлетворяют этим требованиям, поэтому бедные фосфоритные руды, содержащие большие количества примесей, необходимо подвергать предварительному обогащению, что заметно сказывается на себестоимости продукта.

Производство элементарного фосфора, обесфторенных плавленных фосфатов относится к термическому способу. Он позволяет перерабатывать бедные фосфориты со значительным количеством примесей, которые в ряде случаев оказывают даже благоприятное влияние на процесс. С ростом энергетической базы доля термического способа в общем объеме производства фосфорсодержащих веществ будет возрастать. Вместе с тем существующие способы производства вышеуказанных продуктов не лишены недостатков. Значительные капиталовложения, длительность и трудность контроля и автоматизации процессов, высокие требования к гранулометрическому составу сырья делают необходимым дальнейшее усовершенствование старых и изыскание новых способов переработки фосфорных руд.

В последние годы за рубежом появилось несколько работ, указывающих на возможность получения элементарного фосфора с использованием тепла низкотемпературной плазмы [1—3]. Папп показал, что термодинамически возможны реакции восстановления трикальцийфосфата водородом или окисью углерода при тем-

пературах выше  $2100^{\circ}\text{K}$  [1]. Беттель и Голдбергер использовали псевдооживленный плазмой слой для восстановления трикальций-фосфата углеродом до элементарного фосфора [2, 3].

Нами проводится исследование по выяснению возможности термической переработки фосфатов в струе низкотемпературной плазмы [6].

Опыты проводили на плазмохимической установке, включающей плазмотрон, закалочную камеру, фильтр и питатель. Средне-массовая температура достигала  $6000^{\circ}\text{K}$ . Стабилизацию дуги и транспортировку сырья производили азотом. Расход сырья составлял 8—10 г в минуту.

При смешении с плазменной струей шихта плавилась. Расплав поступал в закалочную камеру, где охлаждался водой. Продукт анализировали на  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , растворимую в 2%-ном растворе лимонной кислоты, калий и фтор по методикам [9—12]. Некоторые образцы исследовали с помощью рентгенофазного, электронно-микроскопического, дифференциально-термического анализов и метода ИКС.

Среднемассовую температуру плазменной струи рассчитывали из теплового баланса плазмотрона, а время пребывания частиц в зоне реакции по методике, описанной в работе [4]. Необходимый гранулометрический состав сырья был приближенно найден по методу Краснова и Шаривкера [5].

В качестве сырья использовали кингисеппскую фосфоритную муку ( $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ —28,8;  $\text{P}_2\text{O}_5$  л. р.—8,1;  $\text{CaO}$ —41,3;  $\text{SiO}_2$ —15,2;  $\text{F}_2$ —2,0;  $\text{CO}_2$ —7,3%), в котором фосфатное вещество представлено курскитом  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{O}_{22,8}\text{C}_{1,2}(\text{F}, \text{OH})_{3,2}$  и франколитом  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}(\text{OH})$  с примесями карбонатов, кремнезема и силикатов [7]; песок с содержанием основного вещества 99,8% и сульфаты кальция, магния и калия марки «ХЧ». Все компоненты просеивали через сито с отверстиями 0,25 мм и тщательно смешивали. Состав шихт показан в таблице.

Ранее была показана возможность получения обесфторенных плавеных фосфатов при обработке фосфатов в струе низкотемпературной плазмы [6]. Нагреванием фосфоритной муки без добавок достигается переход пятиоксида фосфора в усвояемую форму на 59% и степень обесфторивания 96%. При добавке к фосфоритной муке кремнезема степень обесфторивания продукта возрастает до 98%, а степень превращения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимоннорастворимую форму—до 97%. Рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы показали, что фазовый состав полученного продукта представлен высокотемпературной формой трикальцийфосфата, тетракальцийфосфатом и силикатным стеклом. Низкое содержание фтора (0,02%) и практически полная растворимость пятиоксида фосфора в 0,4%-ном растворе соляной кислоты позволяют рекомендовать его для использования в сельском хозяйстве.

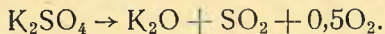
Добавки к фосфоритной муке малых количеств сульфата калия почти не повышают степень превращения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимонно-

## Результаты экспериментов, проведенных на плазмохимической установке

Добавки на 100 г фосфоритной муки, г			Время контакта, сек	Средне-массовая температур., °К	Состав продукта, вес %				
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> л. р.	степень превр.	K <sub>2</sub> O	F
без добавок			—	—	32,2	19,0	59,1	—	0,078
4,6	—	—	0,104	3110	30,0	15,7	55,0	0,78	0,037
9,2	—	—	—	—	29,1	15,1	55,0	2,10	—
13,8	—	—	—	—	28,5	19,0	66,7	—	0,035
18,4	—	—	0,092	4010	26,8	10,9	40,7	3,30	0,035
22,5	—	—	0,077	5000	27,3	14,1	51,5	6,00	—
50,6	—	—	0,088	3880	25,7	16,9	66,7	12,00	—
—	12,7	—	0,093	3400	30,8	24,1	78,2	—	—
—	16,0	—	0,074	4750	29,3	19,4	66,2	—	0,028
—	25,4	—	—	—	28,8	18,9	65,6	—	0,028
—	50,8	—	0,111	2520	28,9	18,4	63,4	—	—
—	—	17,5	0,097	3260	29,5	14,9	50,5	—	—
—	—	35,0	0,088	3350	27,9	14,2	51,0	—	—
—	—	70,0	0,071	5450	28,5	14,5	50,8	—	—
—	—	105,0	0,096	3630	24,3	17,9	48,9	—	—

\* Результаты, приведенные в таблице, являются средним арифметическим из данных двух—трех параллельных опытов.

растворимую форму (табл.). Это дополнительно свидетельствует о том, что реакция между фосфатами и сульфатом калия в отсутствии восстановителей не идет даже при высоких температурах [8]. Однако содержание калия в продукте увеличивается вместе с ростом содержания сульфата калия в шихте. Объясняется это следующим образом: при смешении шихты с плазменной струей сульфат калия испаряется и частично диссоциирует:



Некоторая часть окиси калия взаимодействует с расплавленной фосфоритной мукой, образуя, вероятно, силикаты калия. В продукт переходит около 50% калия от количества его в шихте. Несвязанный силикофосфатным стеклом калий осаждается в закалочной камере в виде сульфата калия, который можно выделить и возвратить в процесс.

Из-за краткого пребывания реагентов в зоне высоких температур образование калийсодержащих кристаллических фосфатов типа  $\text{CaKPO}_4$  не наблюдается.

По данным рентгенофазного анализа, основными кристаллическими фазами продукта являются тетра- и  $\alpha$ -трикальцийфосфат (рис., рентгенограмма 1).

В состав продукта входят и другие соединения, идентифицировать которые рентгенофазовым анализом не удастся. Изменение количества сульфата калия в шихте мало влияет на переход пятиокси фосфора в лимоннорастворимую форму (табл.).

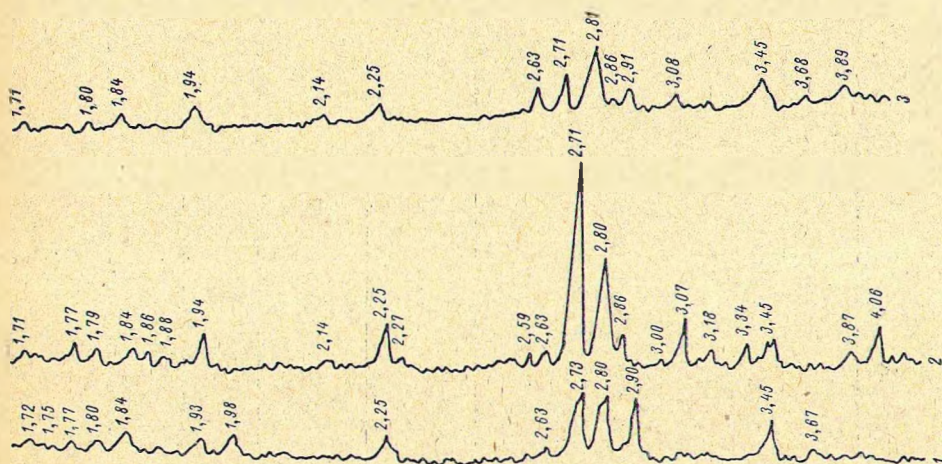
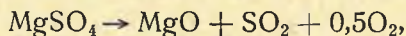
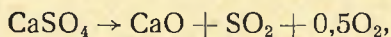


Рис. 1. Рентгенограмма

С ростом содержания окиси калия в продукте (до 12%) увеличивается количество стеклообразной фазы, а следовательно, и количество растворенного в ней фосфата, что приводит к незначительному возрастанию растворимости продукта в лимонной кислоте.

Добавки сульфатов кальция и магния к фосфоритной муке оказывают различное влияние на растворимость продукта в лимонной кислоте. Сульфаты при смешении с плазмой частично диссоциируют:



и фосфоритная мука взаимодействует с окислами. Продукт содержит незначительное количество сернистых соединений.

Введение сульфата кальция мало влияет на степень перехода в лимоннорастворимую форму (табл.).

Фазовый состав продукта представлен, вероятно, сложными соединениями переменного состава (рис., рентгенограмма 3).

При введении в шихту малых количеств сульфата магния наблюдается заметное повышение степени перехода  $P_2O_5$  в лимоннорастворимую форму. Небольшие количества магния (до 12,7%), вероятно, замещают кальций в решетке фосфатов, переводя последние в более растворимую форму. Большие количества окиси магния увеличивают вязкость силикатного стекла и, по-видимому, уменьшают растворимость фосфатов в стеклообразной фазе, вследствие чего уменьшается растворимость пятиокси фосфора в лимонной кислоте.

В присутствии окиси магния образуется силикофосфатная фаза переменного состава, нерастворимая в лимонной кислоте (рис., рентгенограмма 2). Состав и строение этой фазы методами рентгенофазового, химического и ИКС не удалось определить.

Процессы образования лимоннорастворимых магниевокальциевых фосфатов не успевают пройти из-за высокой вязкости расплава и малого времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне.

Некоторые образцы исследовали с помощью бумажной хроматографии. Хроматографический анализ показал, что фосфор в продуктах находится в ортоформе.

Во всех случаях продукт получали в виде стекловидных неслеживающихся гранул голубоватого цвета величиной от 2 до 4 мм. Получение продукта в гранулированном виде выгодно отличает этот процесс от процессов получения подобных фосфатов в циклонных и вращающихся печах, где необходимой операцией является измельчение продукта. Процесс получения плавящихся обесфторенных фосфатов, вероятно, можно выразить следующей схемой.

Струя плазмы со среднемассовой температурой 3000—6000° К истекает из дуговой камеры плазмотрона в реактор. В верхнюю часть реактора вводится шихта в пылевидном состоянии. Материал, попавший в плазменную струю, плавится, причем более мелкие частицы плавятся быстрее крупных.

При наличии градиента температуры и скорости движения частиц, благодаря их неодинаковым массам, расплавленные мелкие частички сливаются с более крупными. Под действием силы поверхностного натяжения происходит округление частиц. Далее частицы затвердевают и в виде гранул собираются в закалочной камере.

Гранулометрический состав продукта зависит от среднемассовой температуры плазменной струи, скорости движения плазмообразующего газа, величины частиц сырья и их физико-химических свойств.

Нами проведен приближенный расчет теплового баланса плазмохимического реактора с учетом теплот основных реакций процесса. При этом отдельно оценивали количество тепла, переда-

ваемого от плазменной струи к частицам исходного материала через конвекцию и излучение. Время контакта определялось по скорости движения частиц, которую, в свою очередь, рассчитывали по отношению величины истинной концентрации к расчетной [4].

Сравнительная оценка количества тепла, передаваемого от плазменной струи частицам через конвекцию и излучение, показала, что доля тепла, приходящаяся на конвекцию, составляет несколько процентов от тепла, передаваемого излучением. Это объясняется малым временем контакта частиц с плазменной струей.

### Выводы

1. При обработке азотной плазмой фосфоритной муки с добавкой сульфата калия получен термофосфат, содержащий 10—12%  $K_2O$  и 25—27%  $P_2O_5$ , из которой 60—70% растворимо в 2%-ном растворе лимонной кислоты.

2. Небольшие количества  $MgSO_4$  (12,7 вес. % по отношению к фосфоритной муке) повышают степень превращения  $P_2O_5$  до 78%. Дальнейшее увеличение содержания  $MgSO_4$  приводит к снижению перевода  $P_2O_5$  в усвояемую форму.

3. Добавка сульфата кальция при исследуемых параметрах не влияет на степень перехода  $P_2O_5$  в лимоннорастворимую форму.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Papp C. A. Chem. Eng. Prog., 59, 6, 51—53, 1963.
2. Goldberger W. M. Brit. Chem. Eng., 8, 9, 610—615, 1963.
3. Battile. Phosphorus and Potassium, № 17, 17, 1965.
4. Хитрин Л. Н., Моссэ А. Л. Инженерно-физический журнал, 8, № 4, 432—438, 1965.
5. Краснов А. Н., Шаривкер С. Ю. Сб. «Высокотемпературные покрытия», «Наука», М.—Л., 1967.
6. Печковский В. В., Моссэ А. Л., Двинденко И. А., Менх В. А. Инженерно-физический журнал, т. 14, № 6, 1968.
7. Озеров Р. П., Гриншпан Л. Б., Бушинский Г. И., Куперман М. Е. Журнал прикладной химии, 37, 4, 1964.
8. Бронников А. Х. Изв. вузов «Химия и химическая технология», № 3, 86, 1958.
9. Кельман Ф., Бруцкус Е., Ошерович Р. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, Госхимиздат, М., 1963.
10. Ансо Я. Я., Вейдерма М. А., Касесалу С. П. Химическая промышленность, № 7, 537—539, 1962.
11. Полуэктов Н. Методы анализа по фотометрии пламени, Госхимиздат, 1959.
12. Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений, Химия, 1966.