

УДК 533.9

**А. Л. Моссэ, В. В. Печковский, В. А. Менх,
И. А. Двинденко**

О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТОВ В СТРУЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Показана перспективность использования плазменных струй в технологии производства фосфорсодержащих веществ. Описаны лабораторная установка, методика работы и предварительные экспериментальные данные процесса разложения фосфоритов в плазменной струе.

В технологии фосфорсодержащих веществ существенное место принадлежит процессам, происходящим в этих веществах при их термической обработке. Плавление природных фосфатов или спекание их с различными добавками приводит к разрушению устойчивой решетки фторапатита — соединения, нерастворимого в лимонной кислоте. При быстром охлаждении расплава фторапатит не успевает выкристаллизоваться, а образующиеся соединения на основе $\alpha\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ являются растворимыми и содержат от 20 до 35% P_2O_5 , причем усвояемая часть составляет 90—98% от общего количества P_2O_5 .

Интерес к изучению этих процессов в настоящее время значительно возрос в связи с большими успехами в области высокотемпературных процессов и аппаратов и, в частности, с перспективами использования низкотемпературной плазмы в качестве источника тепла для нагревания фосфорсодержащих веществ.

С использованием плазменных струй, помимо процесса плавления, значительный интерес представляет исследование возможности и целесообразности непосредственной диссоциации природных фосфатов в условиях высоких температур с целью получения фосфорного ангидрида. При этом можно исключить стадии восстановления фосфатов углеродом, возгонку фосфора и его окисление. Несомненные преимущества такого процесса в его одностадийности и отсутствии потребности в восстановителе, что должно сказаться на улучшении экономики.

Имеющиеся в зарубежной литературе весьма ограниченные данные по термической обработке трикальцийфосфата в плазме [1] с целью получения фосфора позволяют, по мнению авторов, сделать выводы, что промышленное использование этого метода даст возможность снизить капиталовложения и прочие расходы на проведение процесса в 5—6 раз.

В Институте тепло- и массообмена АН БССР совместно с Белорусским технологическим институтом им. С. М. Кирова начаты и проводятся в настоящее время исследования с целью выявления возможности применения низкотемпературной плазмы в технологии фосфорсодержащих веществ и выявления оптимальных условий ведения процесса термического разложения фосфатов.

Для изучения термодимических превращений фосфатов использовалась обычная для плазмохимических процессов экспериментальная уста-

новка, включающая источник питания постоянного тока (трехмашинный агрегат с генератором П1101 мощностью 90 квт), системы охлаждения и подачи исходного мелкодисперсного сырья. Конструкция основного узла установки показана на рис. 1.

В опытах применяли линейный плазматрон с вольфрамовым катодом и охлаждаемым медным соплом-анодом. При стабилизации дуги азотом напряжение изменялось от 50 до 160 в, ток — в пределах 25—100 а. Расход азота на стабилизацию дуги 0,3—0,5 г/сек. Максимальная мощность, подводимая к плазматрону, до 8 квт.

Исходное фосфатное сырье или предварительно приготовленная шихта из питателя подавалась в смеситель, откуда струей транспортирующего газа-азота, поступающего из баллона, вводилась в реактор. При смешении с плазменной струей исходный продукт нагревался до соответствующей температуры, плавился и частично диссоциировал, после чего поступал в закалочную камеру, где осуществлялась закалка твердой фазы водой. Время пребывания продуктов в зоне реакции (время контакта) 0,002—0,015 сек. Газообразные продукты выбрасывались в атмосферу. Определялся состав образующихся после закалки твердых продуктов типа термофосфатов: P_2O_5 общ., P_2O_5 л. р. (лимоннорастворимое) и CaO (вес. %). P_2O_5 общ. и P_2O_5 л. р. определялись фотоколориметрическим методом, CaO — оксалатным методом. Погрешность анализа $\pm 3\%$ (относительных).

Определялась также степень разложения исходного фосфатного сырья η , как отношение разности количества подведенного в реактор сырья и полученного термофосфата к количеству подведенного сырья.

Среднемассовая температура плазменной струи определялась из теплового баланса плазматрона и в проведенных опытах варьировалась от 2000 до 6000 °К. На входе в реактор рассчитывалась температура смеси плазмообразующего газа со струей мелкодисперсного исходного сырья. За температуру проведения реакции принималась температура смеси плазмообразующего газа с учетом тепловых потерь в реакторе.

В качестве исходного сырья использовалась стандартная кингисеппская фосфоритная мука следующего исходного состава: P_2O_5 общ. = 28,75%, P_2O_5 л. р. = 8,12%, CaO = 41,3%, SiO_2 примерно до 5%. Размер фракций от 0 до 160 мкм и от 0 до 250 мкм.

Исследовалось влияние на качество получаемого термофосфата следующих факторов: температуры и времени контакта процесса, способа закалки, геометрических размеров сопла плазматрона и реактора — отношение d/D (где d — диаметр сопла плазматрона, D — диаметр реактора), влияние добавок SiO_2 . Выбор геометрического параметра d/D объясняется особенностью протекания процесса — образованием гарнисажа на стенках реактора, толщина которого на некоторых режимах с увеличением продолжительности опыта значительно возрастала. Уменьшение d/D , т. е. увеличение D , не привело к желаемым результатам, так как ввиду неравномерности прогрева сырья по сечению реактора снижалась общая степень превращения.

Результаты опытов на некоторых режимах при разложении исходного сырья без добавок приведены на рис. 2 (а, б, в) в виде зависимости процентного содержания P_2O_5 общ. и P_2O_5 л. р. от среднемассовой температуры плазменной струи для различных значений отношения d/D . Расход сырья во всех опытах ~ 9 г/мин. Очевидно, увеличение содержания P_2O_5 л. р. с ростом температуры по аналогии с другими термическими методами следует отнести за счет разрушения устойчивой решетки фторапатита. Незначительное изменение содержания P_2O_5 общ. можно объяснить возгонкой некоторых легкоиспаряющихся примесей.

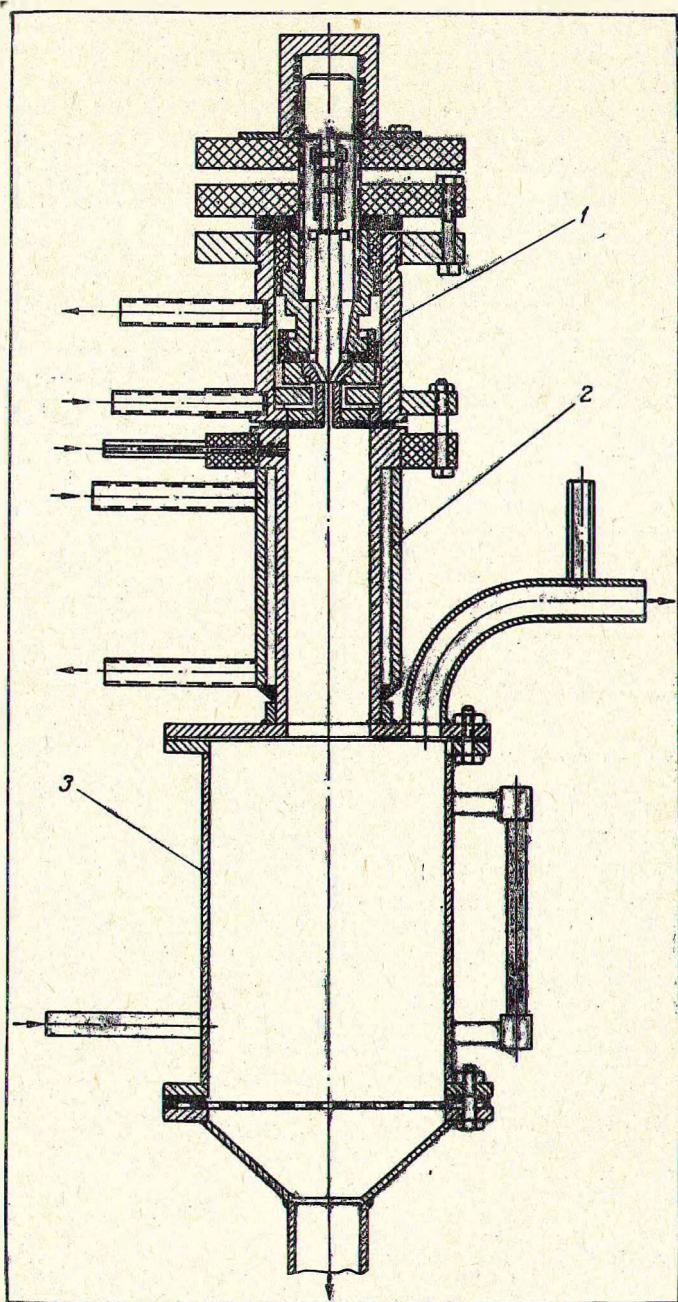


Рис. 1. Схема основного узла экспериментальной установки:
1 — плазматрон; 2 — плазмохимический реактор; 3 — закалочная камера

Для каждого из определенных значений d/D , представленных на рис. 2, течение процесса характеризуется увеличением степени превращения $n = P_2O_5 \text{ л.р.} / P_2O_5 \text{ общ.}$ с ростом температуры и при примерно равном времени контакта. Снижение или увеличение температуры плазменной струи приводит соответственно к снижению или увеличению эффективности процесса. Из трех рассмотренных случаев отношения d/D оптимальным по степени превращения ($n=69,4$) и минимальным по температуре является $d/D=6/15$, что отвечает наибольшему заполнению реактора плазменной струей. Влияние времени контакта учитывалось изменением отношения d/D .

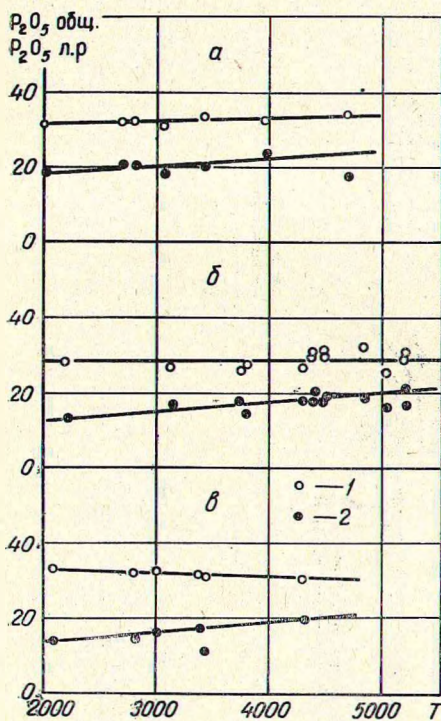


Рис. 2. Зависимость содержания P_2O_5 общ. и P_2O_5 л.р. в % в твердой фазе от среднemasовой температуры плазменной струи T ($^{\circ}K$) для различных значений d/D :

$a - d/D=6/15$; $б - 4/15$; $в - 6/30$; 1 — P_2O_5 общ.; 2 — P_2O_5 л.р.

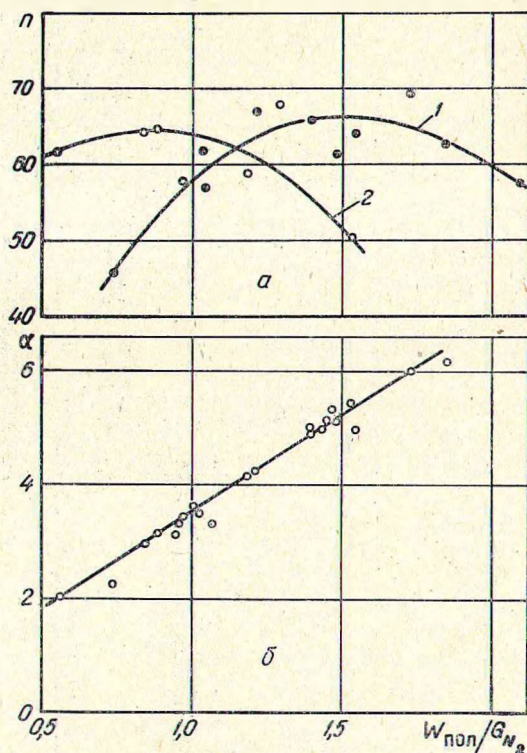


Рис. 3. Зависимость степени превращения в лимоннорастворимую форму n , % (а) (1 — $d/D=4/15$; 2 — $d/D=6/15$) и удельных энергозатрат α (квт·ч/кг) (б) от удельной энергии азотной плазмы $W_{\text{пол}}/G_{N_2}$ (квт·ч/мм³)

Одной из задач работы являлось изучение влияния способа закалки. В связи с этим исследовалось два способа закалки: затопливание холодным газом и закалка водой. Наиболее эффективным оказался способ закалки водой, позволяющий, помимо некоторого увеличения степени превращения в л.р. форму, получить гранулированный целевой продукт почти правильной сферической формы с диаметром гранул 3—4 мм.

В области исследованных температур и времен контакта степень разложения в газообразную фазу не превышала 40—50%. Исследовалась зависимость степени превращения в лимоннорастворимую форму n от удельной энергии $W_{\text{пол}}/G_{N_2}$. Из приведенной на рис. 3, а зависимости

видно, что максимальная степень превращения ($\sim 66\%$) при отношении $d/D=4/15$ наблюдается при удельной энергии $\sim 1,4-1,6$ квт \cdot ч/ m^3 . При $d/D=6/15$ удельная энергия снижается до $0,8$ квт \cdot ч/ m^3 при сохранении, как и в первом случае, максимально достигаемой степени превращения $n=66\%$. Очевидно, что при большей интенсификации процесса за счет лучшей организации смешения плазменной струи с исходным мелкодисперсным сырьем можно ожидать еще большего снижения значений удельной энергии. Зависимость удельных энергозатрат α от удельной энергии

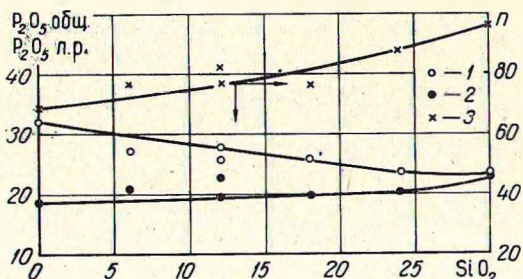


Рис. 4. Зависимость выхода P_2O_5 общ., P_2O_5 л. р. (%) и степени превращения n (%) от содержания SiO_2 (вес. %) в шихте:

1 — P_2O_5 общ.; 2 — P_2O_5 л. р.; 3 — n

азотной плазмы $W_{пол}/G_{N_2}$ представлена на рис. 3, б. Полученный в опытах минимальный расход электроэнергии на 1 т исходного фосфатного сырья составляет примерно 3150 квт \cdot ч, максимальный — 6850 квт \cdot ч.

Во второй серии опытов были исследованы смеси кингисеппской фосфоритной муки и кремнезема с содержанием SiO_2 меньше стехиометрического состава. Количество SiO_2 в различных опытах варьировалось от 6 до 30 вес. % по отношению к фосфатному сырью. Среднемассовая температура плазменной струи поддерживалась по возможности постоянной и при отношении $d/D=6/15$ оптимальное значение ее составляло $\sim 3500-4500$ °К. Расход N_2 на стабилизацию дуги $0,36$ г/сек, расход N_2 на подачу фосфата $0,165$ г/сек. Производительность по исходному сырью также ~ 9 г/мин. Как и в первой серии опытов, определялся состав образующихся после закалки термофосфатов. Полученные результаты в виде зависимости выхода P_2O_5 общ. и P_2O_5 л. р. в вес. % от процентного содержания SiO_2 в смеси представлены на рис. 4. Там же показано изменение степени превращения в растворимую форму n (%) от содержания SiO_2 в исходной смеси. Максимальное превращение ($n=96,5\%$) при $T=4130$ °К получено в смеси с содержанием $SiO_2=30\%$.

Таким образом, экспериментально установлена возможность использования низкотемпературной плазмы для термической переработки фосфатного сырья. Очевидна необходимость дальнейшей интенсификации процессов за счет лучшей организации смешения струй плазмы и мелкодисперсного фосфатного сырья.

Figure Captions

Fig. 1. Scheme of main unit of experimental installation: 1, plasma generator; 2, plasma-chemical reactor; 3, chamber of hardening.

Fig. 2. Content of P_2O_5 total and P_2O_5 lemon-soluble, in solid phase versus mean-mass temperature of plasma jet T (°K) for various values of d/D , %: а, $d/D=6/15$; б, $4/15$; в, $6/30$; 1, P_2O_5 total; 2, P_2O_5 , lemon-soluble.

Fig. 3. Degree of conversion into lemon-soluble form n , % (а) (1, $d/D=4/15$; 2, $d/D=6/15$) and specific energy expences α (кВт \cdot hr/kg) (б) versus specific energy of nitrogen plasma $W_{пол}/G_{N_2}$ (кВт \cdot hr/ Nm^3).

Fig. 4. Output P_2O_5 , total, P_2O_5 , lemon-soluble (%) and degree of conversion n (%) versus content SiO_2 (%) in charge: 1, P_2O_5 , total; 2, P_2O_5 , lemon-sol.; 3, n .

Summary

The possibility of application of plasma jets for thermal treatment of phosphate raw material is shown experimentally. Within the temperature range of 2000 to 6000 °K and time-constant range 0.002 to 0.015 sec the degree of transition into the gaseous phase did not exceed 40 to 50 per cent. The solid phase obtained after hardening with water was product of thermophosphate type with the degree of transformation into the lemon-soluble form not more than 70 per cent. When additions SiO_2 are used up to 30 per cent, the degree of transformation increase up to 96–98 per cent. The necessity of further intensification of the process due to arrangement of better mixing of plasma jets and fine-disperse phosphate raw material is obvious.

Литература

1. Chemical Engineering News, 21, Des., № 51, p. 30, 1964.

[26.X 1967 г.]

*Институт тепло- и массообмена АН БССР,
г. Минск*