

УДК 533.99:541.124:661

И. С. БУРОВ, В. В. БЫСЮК, А. Л. МОССЭ,
В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. И. ТЕТЕРЕВКОВ**О ДИССОЦИАЦИИ ФОСФАТОВ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

Проведена термодинамическая оценка процессов термической диссоциации трикальцийфосфата и фосфорного ангидрида в струе низкотемпературной плазмы. Экспериментально показана возможность термической диссоциации фосфатов кальция в струе низкотемпературной плазмы, описана экспериментальная установка. На основании расчетных и экспериментальных данных сделаны предварительные выводы о закономерностях диссоциации фосфатов с учетом особенностей плазмохимического процесса.

Исследование процесса диссоциации фосфатов привлекает внимание возможностью получения окислов фосфора в одну стадию с меньшими затратами, чем через стадию образования элементарного фосфора и последующего его окисления. Развитие данного направления особенно целесообразно в связи с тем, что в настоящее время более 80% элементарного фосфора перерабатывается в фосфорную кислоту.

Имеющиеся в литературе данные [1, 2] свидетельствуют лишь о принципиальной возможности разложения фосфатного сырья при высоких температурах; характер и закономерности протекающих при этом процессов не обсуждаются.

Ранее проведенные исследования показали, что равновесие реакции



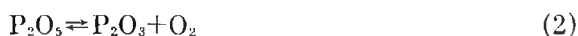
можно практически полностью сдвинуть вправо, если связывать CaO кремнеземом, который присутствует в природном фосфате и образует с окисью кальция довольно устойчивые соединения — силикаты кальция, а выделяющийся фосфорный ангидрид удалять в токе газа или проводить процесс в вакууме. Результаты выполненных в этом направлении исследований приведены в работах [3-8].

Следует отметить, что результаты исследований [3-8] относятся к нагреванию фосфатов и их смесей с кремнеземом в условиях неподвижного слоя.

При обработке дисперсных частиц в виде взвеси в струе низкотемпературной плазмы необходимо учитывать особенности осуществления плазмохимического процесса: большие градиенты температур и скоростей, малые времена контакта, изолированность частицы в объеме газа, разность в относительных скоростях движения плазмы и частицы, неравновесность условий процесса, вызываемую постоянным подводом реагентов и отводом продуктов диссоциации.

При термодинамическом анализе реакции (1) в интервале температур, характерных для низкотемпературной плазмы, с использованием данных

[⁹] были рассчитаны изменения ΔZ_T^0 для процессов диссоциации P_2O_5 и CaO при $p=1$ атм.



Полученные зависимости, представленные на рис. 1, показывают, что P_2O_5 , устойчивая до $2000^\circ K$, при более высоких температурах разлагается на P_2O_3 и O_2 . С повышением температуры и снижением давления в системе равновесное давление P_2O_5 будет уменьшаться, а с ростом давления и при введении в систему избыточного кислорода (например, при использовании воздушной плазмы) равновесное давление пятиоксида фосфора возрастает.

При рассмотрении равновесного состава газа не учитывали влияние PO_2 из-за отсутствия надежных термодинамических данных для высоких температур, хотя в окислительных условиях влияние PO_2 может оказаться значительным.

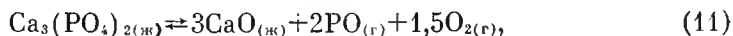
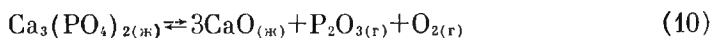
В интервале температур $3200-4000^\circ K$ в газовой фазе быстро нарастает равновесное содержание PO в результате диссоциации по уравнениям (4) и (5). Выше $4000^\circ K$ газовая фаза будет состоять в основном из PO , P и O , а концентрация P_2O_5 и O_2 будет незначительной.

Расчетным путем установлено, что появление в газовой фазе паров Ca и O_2 в результате диссоциации окиси кальция



мало вероятно, так как при температуре ниже точки плавления окиси кальция ΔZ_T^0 имеет положительный знак и значительную абсолютную величину. При температуре выше точки плавления CaO ($3123^\circ K$) в газовой фазе возможно появление незначительных количеств паров Ca .

Следовательно, в интервале температур $2000-3500^\circ K$ диссоциация трикальцийфосфата будет описываться уравнениями



а также, возможно,

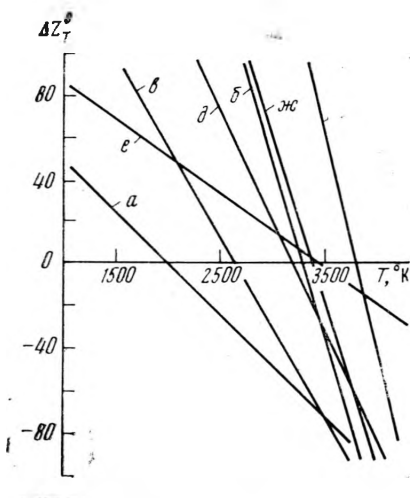
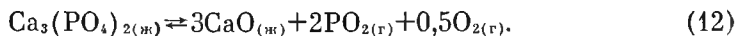


Рис. 1. Изменение свободной энергии ΔZ_T^0 (ккал) от температуры T ($^\circ K$) для реакций: а - (2), б - (3), в - (4), г - (5), д - (6), е - (7), ж - (8). Нумерация реакций в тексте

Расчеты показали, что в указанном интервале температур наиболее вероятна реакция (11).

Большой практический интерес представляет влияние добавок кремнезема на протекание процессов термического распада фосфатов. Термодинамические расчеты показали, что повышение температуры облегчает диссоциацию $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а при температуре выше 3200°K реакция протекает самопроизвольно с выделением в газовую фазу P_2O_5 и O_2 . Введение в реакционную смесь добавок кремнезема существенно облегчает диссоциацию даже с учетом появления в газовой фазе монооксида кремния вследствие диссоциации SiO_2 .

Однако при обработке двухфазной системы газ — твердые частицы в потоке низкотемпературной плазмы влияние добавок SiO_2 может оказаться незначительным, так как образование силикатов кальция протекает в расплаве, в то время как объемная концентрация дисперсного материала в потоке невелика, и это снижает вероятность столкновения расплавленных частиц фосфата и SiO_2 . Кроме того, время пребывания частиц в струе плазмы составляет $\sim 10^{-4}$ сек., что сопоставимо со временем реакций в расплаве.

Возможность диссоциации природных фосфатов в низкотемпературной плазме исследовали экспериментально для определения влияния различных тепловых и газодинамических параметров на степень термической диссоциации K_d в развитие работ [1, 2, 10].

Экспериментальные исследования проводили на плазмохимической установке мощностью до 50 квт. В электродуговом плазмотроне с медными охлаждаемыми электродами в качестве стабилизирующего и плазмообразующего газа использовали воздух в количестве 1,4–2,1 г/сек ($G_{\text{пл}}$). Среднемассовая температура плазменной струи на выходе из плазмотрона составляла $4000\text{--}6000^\circ\text{K}$ при $p \approx 1$ атм.

В качестве исходного сырья использовали кингисеппскую фосфоритную муку следующего состава (%): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ 28,7; CaO 41,3; SiO_2 15,2; CO_2 5,8; F 2,4; полуторные окислы 4; прочие посторонние примеси 2,6. Размер частиц фосфорита 100–200 мм. Сырье подавали с помощью порошкового питателя транспортирующим газом (воздух) на срез сопла плазмотрона перпендикулярно оси струи плазмы в количестве 0,05–0,6 г/сек (G_c) при расходе транспортирующего газа 0,2–0,4 г/сек ($G_{\text{тр}}$).

Струя плазмы смешивается с дисперсным материалом и истекает в водоохлаждаемый секционированный трубчатый реактор, который соединяется с закалочной камерой. Между концевой секцией реактора и закалочной камерой установлено закалочное кольцо для подачи воздуха на закалку через специальные отверстия, расположенные по периметру кольца. Расход закалочного газа 0,9–1,9 г/сек (G_z).

Параметр двухфазности потока, т. е. отношение весового расхода сырья к весовому расходу плазмообразующего (стабилизирующего) и транспортирующего газа, изменяли в интервале 0,03–0,24. При расчете степени двухфазности не учитывали закалочный газ, который использовали для осуществления одного из способов закалки.

Более подробно плазмохимическая установка и методика проведения эксперимента описаны в [2].

Необходимым условием определения истинной степени диссоциации K_d является полное улавливание фосфорного ангидрида из отбираемой газовой пробы. Тогда K_d можно определить из соотношения $K_d = G_r^{\text{P}_2\text{O}_5} / G_c^{\text{P}_2\text{O}_5}$, где $G_r^{\text{P}_2\text{O}_5}$ — содержание P_2O_5 в газе за опыт, г; $G_c^{\text{P}_2\text{O}_5}$ — содержание P_2O_5 в исходном фосфате за опыт, г.

При рассмотрении реакции (1) с учетом данных [11] можно предположить, что при переходе высокотемпературного газового потока, несущего газообразные окислы фосфора и $\text{CaO}_{(\text{ж})}$ или $\text{CaO}_{(\text{тв})}$, из зоны высоких тем-

ператур происходит обратное взаимодействие окиси кальция и пятиокиси фосфора, которая образуется при температурах ниже 2000°K в результате доокисления промежуточных окислов фосфора. Протекание обратного взаимодействия в системе $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{г})} - \text{CaO}_{(\text{тв})}$ сопровождается образованием более концентрированных (конденсированных) фосфатов по сравнению с трикальцийфосфатом. В результате концентрация P_2O_5 в отходящем газе значительно снижается, хотя результаты химического анализа шлаков свидетельствуют о том, что фосфорный ангидрид выделяется из исходного фосфата в заметных количествах.

Для оценки погрешности экспериментов проводили расчеты материального баланса по сырью и основным компонентам. Сходимость материального баланса по сырью 1–9%, по P_2O_5 1–10%, по CaO 6–12%.

Предотвращение протекания нежелательных обратных реакций, как известно, достигается путем закалки образующихся продуктов разложе-

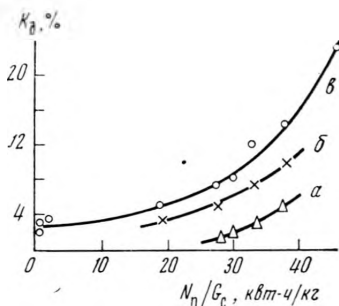


Рис. 2. Изменение степени диссоциации $K_{\text{д}}$ (%) от величины удельных энергозатрат $N_{\text{п}}/G_{\text{с}}$ (квт·ч/кг) при расходе закалочного газа $G_{\text{з}}$: 0,57 (а), 1,2 (б) и 1,8 г/сек (в)

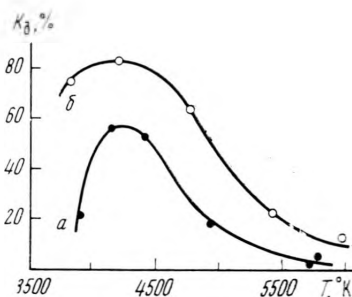


Рис. 3. Изменение степени диссоциации $K_{\text{д}}$ (%) от среднemasовой температуры плазменной струи $T_{\text{срм}}$ (°К) при удельных энергозатратах $N_{\text{п}}/G_{\text{с}}$: 11 (а) и 29 квт·ч/кг (б)

ния. Следовательно, полное улавливание P_2O_5 из газового потока, а значит, и определение истинного значения $K_{\text{д}}$ зависят в первую очередь от скорости процесса закалки.

Экспериментально установлено, что с увеличением расхода закалочного газа значение $K_{\text{д}}$ возрастает. Зависимость $K_{\text{д}}$ от величины удельных энергозатрат¹ для отдельной серии экспериментов приведена на рис. 2.

Из изложенного выше следует, что в данном процессе важную роль играет способ отбора газообразных проб. В экспериментальных исследованиях использовали медный водоохлаждаемый отборник, выполненный в виде зонда, который вводили в высокотемпературный поток в исследуемом сечении реакционной зоны. Пробоотборник соединяли с рядом последовательно установленных дрекселей, наполненных водой, в которых происходит поглощение остаточных количеств P_2O_5 , не сконденсировавшейся в пробоотборнике.

При отборе газа после стадии закалки, когда температура газа близка к температуре конденсации P_2O_5 , окончательная закалка его происходит непосредственно в пробоотборнике. Экспериментально установлено, что оптимальная скорость отбора газа (при внутреннем диаметре заборной трубки пробоотборника 2 мм, длине 400 мм) составляет $\sim 0,3$ л/мин.

Следовательно, при наличии обратных реакций система и способ отбора могут вносить погрешность в определение $K_{\text{д}}$, если предварительно не проведена закалка продуктов разложения с достаточной скоростью.

¹ Параметр «удельные энергозатраты» представляет собой отношение полезно затраченной мощности потока $N_{\text{п}}$ (квт) к весовому расходу сырья $G_{\text{с}}$ (кг/час) и наиболее полно отражает взаимосвязь тепловых и газодинамических режимов работы установки и теплофизических свойств материала.

На основании экспериментальных исследований получена зависимость K_d от среднemasсовой температуры¹ при различных удельных энергозатратах (рис. 3)². Степень диссоциации максимальна при $T_{срм}=4000-4500^\circ\text{K}$. Существование максимума можно объяснить, по-видимому, следующим образом. Если при $T_{срм}<4000^\circ\text{K}$ (при определенном времени пребывания частицы в плазме) может иметь место недогрев сырья, то при $T_{срм}>4500^\circ\text{K}$ происходит диссоциация окислов фосфора до атомарных P и O (см. рис. 1). Тогда при неизменности всех других условий проведения эксперимента отбор проб осуществляется из различных температурных зон реагирующей системы, имеющей различный химический состав в одном и том же сечении при разных $T_{срм}$.

Полученные зависимости, относящиеся к данной конструкции плазмохимической установки и определенным тепловым и газодинамическим режимам ее работы, могут быть использованы при определении оптимального температурного интервала ведения процесса.

При степени двухфазности потока около 0,06 достигнута степень диссоциации $K_d=84,5\%$. Совпадение величин степени диссоциации фосфата, рассчитанных по результатам анализа газовой фазы (84,5%) и шлака (79%), указывает на достаточную точность эксперимента и свидетельствует о возможности достижения оптимальной скорости закалки продуктов плазмохимического разложения фосфатов кальция.

Институт тепло- и массообмена
Академии наук БССР
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
26 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мосса, В. В. Печковский, В. А. Менз, И. А. Двинденко, *Инж.-физ. ж.*, 15, 1041 (1968).
2. В. В. Печковский, А. И. Тетеревков, А. А. Челноков, А. Л. Мосса, В сб.: *Общая и прикладная химия*, Минск, «Высшая школа», вып. 3, 1970, стр. 20.
3. П. В. Гельд, О. А. Есин, *Процессы высокотемпературного восстановления*, Свердловск, *Металлургиздат*, 1957, стр. 640.
4. Н. И. Постников, В сб.: *Исследования по прикладной химии*, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 67.
5. Р. Г. Азиев, В сб.: *Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов солей*, М., «Наука», 1966, стр. 23.
6. С. И. Вольфович, Р. Г. Азиев, *Докл. АН СССР*, 162, 1310 (1965).
7. С. И. Вольфович, Р. Г. Азиев, Л. Т. Бугаенко, Н. И. Ерпулёв, *Докл. АН СССР*, 195, 662 (1970).
8. С. И. Вольфович, Р. Г. Азиев, *Вестн. МГУ, «Химия»*, № 5, 53 (1967).
9. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, под ред. В. П. Глушко, М., Изд-во АН СССР, 1962.
10. Н. С. Буров, А. Л. Мосса, В. В. Печковский, А. А. Челноков, Сб.: *Физика, техника и применение низкотемпературной плазмы*. Алма-Ата, 1970, стр. 613.
11. С. И. Калмыков, К. В. Хон, А. Е. Люц, В сб.: *Химия и технология конденсированных фосфатов*, Алма-Ата, «Наука», 1970, стр. 122.

¹ Принято допущение, что $T_{срм}$ равна температуре реагирующей системы.

² Данные, приведенные на рис. 2 и 3, относятся к различным сериям экспериментов.