

А. Н. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. П. КОСТИН

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИРОВАНИЯ ФОСФОРИТОВ

(ПЕРМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Применение местных фосфоритных руд в качестве сырья требует в большинстве случаев их обогащения. При обогащении апатито-нефелиновой руды широко применяется метод флотации, в то время как для фосфоритов этот метод еще только начинает применяться.

Возможно также химическое облагораживание природных фосфатов. К таким методам относят обработку последних слабой соляной кислотой [1], обработку фосфоритной муки водным соевым раствором с одновременным пропусканием углекислого газа и некоторые другие [2]. С целью очистки фосфоритных руд от железа предложена обработка измельченного сырья хлористым водородом при 350°—400°C [3].

Применение таких хлорирующих агентов, как хлористый водород и хлор, представляет интерес, поскольку в настоящее время большое количество их выбрасывается в атмосферу на титаномагниевого заводах. Так, отходящие газы из карналлитовых хлораторов содержат до 25,0% хлористого водорода. Улавливание хлора и хлористого водорода с одновременным переводом карбонатов кальция и магния в водорастворимые хлориды с целью получения обогащенного фосфорита является довольно интересной задачей.

Цель настоящей работы — изучить поведение фосфорита и его составляющих при хлорировании последнего хлористым водородом и хлором, а также хлором в присутствии восстановителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов была использована фосфоритная руда Кара-Тауского месторождения следующего состава (в %): P_2O_5 — 24,5, CaO — 46,5, MgO — 5,1, Fe_2O_3 — 2,0, CO_2 — 10,7. Кроме того, в опытах были использованы $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaCO_3$ марки «ч. д. а.», предварительно просушенные при 1000° и 450° соответственно.

Химический анализ фосфорита проводили по методу Розанова [4]. Кроме того, качественный состав руды Кара-Тау определяли с помощью инфракрасного спектрометра ИКС-12. Хлор брали из баллона, хлористый водород получали общепринятым методом [5]. В качестве восстановителя использовали древесный уголь марки БАУ, просушенный в атмосфере аргона при 800°.

Термографические исследования проводили на пирометре Курнакова ПК-52 по методике, описанной ранее [6]. Скорость нагрева печи составляла 12 град/мин. Навеска испытуемого вещества составляла 2—3 г. Количество хлорирующего агента, подаваемого в реакционный сосуд, было равно 3 л/час.

Изучение зависимости степени обогащения фосфорита от температуры, времени и вида хлорирующего агента проводили на установке, состоящей из горизонтальной трубчатой печи, в которую помещали квар-

цевую трубку диаметром 18 мм. В последнюю помещали лодочку с навеской фосфорита, равной во всех опытах 1,0 г.

После разогрева навески до заданной температуры в систему подавали хлорирующий агент со скоростью 10,0 л/час (1,1 см/сек). После опыта систему продували аргоном, а полученный продукт растворяли в воде, затем отфильтровывали. В аликвотной части определяли хлор, кальций, магний, а в нерастворимой части — CaO , MgO , Fe_2O_3 и P_2O_5 .

Результаты опытов представлены на рисунке и в таблице.

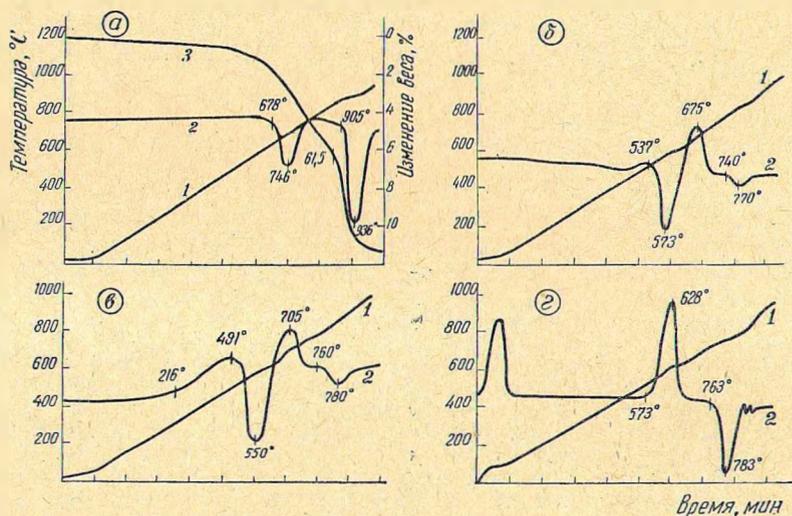


Рис. Термограммы систем:

а — фосфорит — воздух, б — фосфорит — хлор, в — фосфорит — хлористый водород, г — (фосфорит + углерод) — хлор.
1 — простая запись, 2 — дифференциальная запись, 3 — кривая изменения веса.

На рис. а представлена термограмма системы фосфорит — хлор. На этой термограмме зарегистрировано два эндотермических эффекта: при 678° — 746° и при 905° — 936° . Судя по виду кривой изменения веса, уменьшение навески к концу первого эффекта составляет 6,1%, а после второго — 11,7%, т. е. каждому термическому эффекту соответствует примерно одинаковая степень изменения веса.

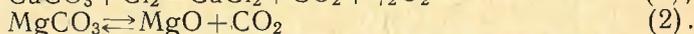
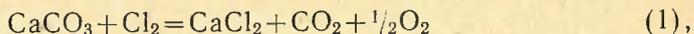
При анализе исходного фосфорита методом поглощения инфракрасных спектров были зарегистрированы следующие полосы поглощения с частотами (в интервале 750 — 1500 см^{-1}): 776, 798, 865, 880, 963, 1030, 1092 и 1470 см^{-1} . Согласно литературным данным [7, 8], полосы поглощения 962, 1030 и 1092 см^{-1} соответствуют прикальцийфосфату, а наличие остальных полос поглощения обусловлено присутствием карбонатов магния и кальция.

При анализе продуктов разложения после эндотермического эффекта 678° — 746° полосы поглощения, соответствующие частотам 776 и 798 см^{-1} , исчезают, что обусловлено разложением MgCO_3 , а после эффекта 905° — 936° исчезают полосы поглощения с частотой 880 и 1470 см^{-1} . Следовательно, второй эффект обусловлен диссоциацией карбоната кальция. Сравнивая количества выделившегося углекислого газа после первого и второго термических эффектов, можно прийти к выводу, что карбонаты магния и кальция находятся в эквивалентных количествах, а температуры зарегистрированных эффектов совпадают с литературными данными по разложению доломита [9].

По результатам кривой изменения веса можно с достаточной точностью определить количества карбонатов магния и кальция в данном фосфорите. В нашем случае фосфорит содержит в виде карбонатов 4,9% MgO и 7,0% CaO.

На рис. 6 представлена термограмма исследуемого фосфорита. На дифференциальной кривой зарегистрирован эндотермический эффект при 537°—573°, переходящий затем в экзотермический.

Химическим анализом было установлено, что при 550° твердые продукты хлорирования содержат в своем составе хлористый кальций. Специально поставленными опытами было доказано, что карбонат кальция начинает хлорироваться при 525° и этот процесс сопровождается незначительным выделением тепла. Наличие же на термограмме эндотермического эффекта можно объяснить одновременным протеканием реакций:



Известно, что окись магния в отсутствие восстановителей хлором практически не хлорируется.

Выше 600° эндотермический эффект переходит в экзотермический, что можно объяснить окончанием реакции (2) и дальнейшим протеканием реакции хлорирования CaCO₃, которая, как уже указывалось, протекает с выделением тепла. Эндотермический эффект при 740°—770° соответствует плавлению образовавшегося хлористого кальция.

Необходимо отметить, что наряду с протеканием реакций хлорирования CaCO₃ и диссоциации MgCO₃ происходит и хлорирование содержащейся в фосфорите окиси железа. Так, при 600° степень хлорирования Fe₂O₃ составила 68,0%. Однако, ввиду малого содержания в фосфорите окислов железа, зарегистрировать эффект хлорирования Fe₂O₃ и возгонки его хлоридов не удалось.

На рис. 8 представлена термограмма системы фосфорит — хлористый водород. На дифференциальной кривой зарегистрировано 3 эффекта: экзотермический при 216—491° и два эндотермических эффекта при 491—550° и при 760—780°.

Анализ продуктов хлорирования, взятых при 350°, показал наличие в водорастворимой части только хлоридов железа. Следовательно, эффект 216—491° обусловлен хлорированием окислов железа.

Эндотермический эффект при 491—550°, переходящий затем в экзотермический, обусловлен, как и при хлорировании фосфорита хлором, взаимодействием карбоната кальция с хлористым водородом с образованием хлорида кальция и одновременной диссоциацией MgCO₃. Эффект при 760—780° вызван плавлением CaCl₂.

Таким образом, при хлорировании фосфоритной руды хлором и хлористым водородом в отсутствие восстановителей возможно образование хлоридов железа и кальция. Окись магния, образующаяся при диссоциации MgCO₃, при этом не хлорируется. Известно, что MgO хорошо хлорируется в присутствии восстановителя. В связи с этим была изучена возможность перевода MgCO₃ в MgCl₂ методом хлорирования в присутствии древесного активированного угля. Однако в этом случае было замечено выделение хлоридов фосфора, что вызвано хлорированием Ca₃(PO₄)₂.

Действительно, при термографическом изучении системы [Ca₃(PO₄)₂ + C] — Cl₂ (рис. 2) был зарегистрирован эффект при 573—628°, который, как было установлено, отвечает хлорированию трикальцийфосфата до CaCl₂ и хлоридов фосфора. (Состав хлоридов фосфора не определялся). Эндотермический эффект при 763—783° обусловлен плавлением хлористого кальция.

Зависимость степени хлорирования окислов кальция и железа, входящих в состав фосфорита Кара-Тау, от температуры и времени

Температура, °С	Время, мин	Степень хлорирования СаО, %	Степень хлорирования Fe ₂ O ₃ , %	Содержание P ₂ O ₅ после хлорирования, %
Фосфорит—хлор				
600	10	28,3	70,2	30,1
"	20	30,0	70,1	31,0
"	40	37,3	76,0	31,2
"	60	37,5	76,0	31,5
750	10	42,5	83,4	32,9
"	20	44,0	92,0	33,0
"	40	44,4	91,0	33,4
"	60	46,2	94,0	34,2
850	10	63,6	89,0	33,4
"	20	67,6	91,0	33,0
"	40	69,3	97,0	34,0
"	60	70,0	98,0	35,0
Фосфорит-хлористый водород				
750	10	40,0	85,5	31,8
"	20	43,0	88,6	31,8
"	40	48,1	91,0	31,9
"	60	50,0	93,5	32,5
850	10	63,0	88,2	30,4
"	20	76,0	90,0	32,5
"	40	82,5	91,5	33,0
"	60	85,5	91,0	35,5

Как видно из приведенных в таблице данных, степень хлорирования СаО увеличивается с повышением температуры. С наибольшей интенсивностью процесс хлорирования протекает в первые 15—20 минут. Хлористый водород является лучшим хлорирующим агентом по сравнению с хлором.

Лучшие результаты по хлорированию окислов железа получены при 750—850°, независимо от вида применяемого хлорирующего агента. При 850° за 60 минут окислы железа практически полностью превращаются в соответствующие хлориды и возгоняются.

В результате хлорирования природного фосфорита карбонат кальция превращается в водорастворимый хлорид кальция, окислы железа возгоняются в виде хлоридов железа, и, кроме того, происходит разложение карбоната магния. После выщелачивания образовавшегося хлористого кальция содержание P₂O₅ в фосфорите возрастает. Согласно данным, приведенным в таблице, максимальное содержание P₂O₅ против начального увеличивается на 9,0—10,0%. Примерно такое же обогащение фосфорита достигается, если в качестве хлорирующего агента использовать хлор.

ВЫВОДЫ

1. Проведено термографическое исследование хлорирования Кара-тауского фосфорита хлором и хлористым водородом. Изучены химические превращения, протекающие при хлорировании фосфорита, и определены температуры начала термических процессов.

2. Установлено, что при хлорировании фосфорита хлором и хлористым водородом карбонат кальция и окислы железа переходят в водорастворимые хлориды. Содержание P_2O_5 в фосфорите после выщелачивания указанных хлоридов увеличивается на 9,0—10,0%.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вольфович. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 6, 661 (1957).
2. Э. Б. Штернина, Е. В. Фролова. Ж. прикл. химии, **35**, 751 (1962).
3. Пат. США 2629650 (1953); РЖХим., 1954, 16945П.
4. С. Н. Розанов. Краткое руководство по анализу фосфоритов и апатитов. Госхимиздат, Л., 1933.
5. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М., 1955.
6. В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Ж. прикл. химии, **33**, 1719 (1960).
7. Л. Белами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. ин. лит., М., 1963.
8. F. A. Miller, C. H. Wilkins. *Analyt. Chem.*, **24**, 1253 (1952).
9. Л. Г. Берг. Введение в термографию. Изд. АН СССР, 1961.

Кафедра технологии
неорганических веществ

Поступила в редакцию
24 июня 1964 года