

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Н. В. БОРИСОВА

НЕПРЕРЫВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В РАСПЛАВЕ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

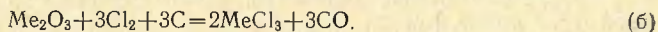
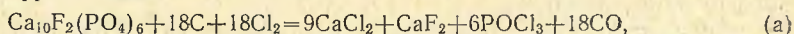
(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Хлориды фосфора в значительных количествах потребляются промышленностью органического синтеза [1]; они могут быть переработаны также на различные неорганические соединения фосфора и минеральные удобрения. Хлорированию природных фосфатов посвящен ряд работ [2—5], однако многие вопросы этого процесса недостаточно исследованы.

С целью изучения особенностей протекания хлорирования при непрерывном проведении процесса и выполнено настоящее исследование.

Хлорировали апатитовый концентрат (АК), содержащий (вес. %) P_2O_5 — 39,4; CaO — 52,0; F — 2,9; SO_3 — 0,3; SrO — 2,7, при $850^\circ C$. В качестве восстановителя использовали активированный уголь марок КАД и БАУ с величиной частиц $+0,25$ — $1,00$ мм, а в качестве расплава — безводный хлористый кальций. В фарфоровый стакан диаметром 35 и высотой 300 мм, находящийся в тигельной электропечи, помещали 30 г АК, 15 г угля и 150 г $CaCl_2$. После доведения температуры до $850^\circ C$ начинали подачу хлора и отмечали начало опыта. Через каждые 30 минут отбирали пробу расплава с помощью кварцевой пипетки и затем вносили определенное количество АК и угля (см. табл.). Длительность опытов достигала 5,5 часов.

Пробы плава анализировали на содержание фосфатов [6] и определяли их состав методом восходящей бумажной хроматографии [7]. Состав фосфатов изучали также методом ИК-спектроскопии на спектрометре ИКС, используя метод прессования таблеток с бромистым калием. Исследуемые пробы предварительно отмывали от водорастворимых солей. Количество хлора, вступившего в реакцию, вычисляли по результатам анализов расплава, считая, что фторапатит и другие компоненты АК хлорируются в соответствии с уравнениями:



Интенсивность хлорирования рассчитывали по формуле

$$I_m = \frac{m_{Cl_2}}{M\tau} \text{ кг } Cl_2/\text{кг расплава сек}, \quad (1)$$

где m_{Cl_2} — количество хлора, израсходованного на образование хлоридов, кг; M — общий вес суспензии, кг; τ — продолжительность хлорирования.

Ранее нами установлено, что скорость процесса в значительной мере определяется величиной поверхности угля [5]. Активность восстановителя определили по уравнению:

$$I_s = \frac{m_{Cl_2}}{S\tau} \text{ кг } Cl_2/\text{м}^2 \cdot \text{сек}. \quad (2)$$

Здесь S — внешняя поверхность восстановителя (м^2), которую рассчитывали по количеству угля и среднелогарифмическому диаметру частиц, принимая, что они имеют сферическую форму.

Зависимость содержания фосфатов в расплаве от продолжительности опыта приведена на рисунке. Во всех опытах, кроме опыта 3, закономерность изменения содержания фосфатов в расплаве (в пересчете на P_2O_5) в процессе хлорирования примерно одинакова. Концентрация фосфатов в расплаве в начале опыта возрастает, через 30—90 минут достигает максимальной величины, затем она снижается и в продолжение 1,5—2,0 часов сохраняется постоянной, после чего вновь возрастает. В начальный период, который длится 30—90 минут, происходит интенсивное хлорирование АК с образованием хлористого кальция и различных полифосфатов; выделение хлоридов фосфора практически еще не наблюдается, поэтому концентрация фосфатов в расплаве возрастает. Хроматографическим анализом установили, что при хлорировании орто-

фосфата образуется смесь пиро-, триполи-, тримета- и тетраметафосфатов и более сложных конденсированных фосфатов. Указанные фосфаты хорошо растворимы в расплавленных хлоридах, и начальный период хлорирования сопровождается увеличением концентрации фосфатов в расплаве. Следует заметить, что скорость образования различных полифосфатов значительно выше скорости дальнейшего их хлорирования с образованием хлоридов фосфора.

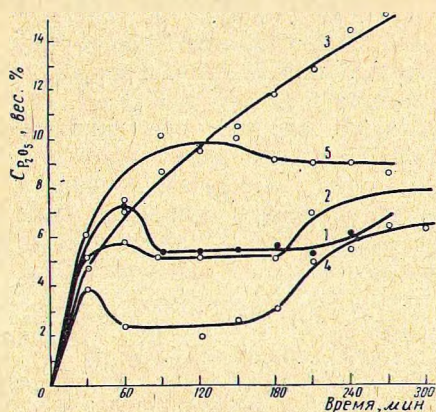


Рис. Зависимость содержания фосфатов в расплаве ($\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}$) при непрерывном хлорировании от продолжительности опыта. (Условия опытов 1—5 см. в таблице).

После превращения исходного ортофосфата в полифосфаты наблюдается интенсивное выделение хлоридов фосфора в газовую фазу. Постоянство содержания фосфатов в расплаве свидетельствует, что весь загружаемый АК за 30 минут (время между загрузками) полностью превращается в хлориды кальция и фосфора. Данные периода относительно постоянного режима хлорирования ($\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} \approx \text{const}$) были обработаны для их сопоставления (см. табл.).

Таблица
Влияние скорости подачи хлора и апатитового концентрата на показатели процесса хлорирования

№ опыта	1	2	3	4	5
Первоначальное количество угля, г	15	15	15	30	15*
Расход хлора, л/час	8,4	12,6	16,8	16,8	8,4
Загрузка, г/час	апатитовый концентрат				
		14	26	40	14
	уголь	2	4	8	2
Концентрация фосфатов в расплаве, вес. % P_2O_5	5,4	5,1	4,8—14,9	2,5	9,0
Использование хлора, %	66,3	82,5	53,7	95,0	66,3
Интенсивность хлорирования, $I_m \cdot 10^{-6}$, кг Cl_2 /кг расплава, сек.	24,5	45,6	25,6	71,8	24,5
Активность восстановителя $I_s \cdot 10^{-6}$, кг Cl_2 /м ² · сек.	42,8	53,2	44,8	41,9	42,8

* В опыте 5 в качестве восстановителя использовали активированный уголь марки БАУ.

Увеличение концентрации фосфатов в расплаве, свидетельствующее о снижении скорости хлорирования фосфатов, вызвано, по-видимому, уменьшением химической активности восстановителя. В опыте 3 (рис., кр. 3) концентрация фосфатов в расплаве непрерывно возрастала вследствие того, что скорость загрузки АК была больше скорости его хлори-

рования, хлориды фосфора выделялись в незначительном количестве, и происходило накопление фосфатов.

Изучение состава фосфатов, растворенных в расплаве (опыт 3), методами восходящей бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии показало, что в процессе накопления фосфатов состав их остается практически постоянным. ИК-спектры отобранных проб через 30 и 270 минут после начала опыта идентичны. Полосы поглощения на спектрах можно отнести к следующим колебаниям групп [8, 9]: 735, 915—965 см^{-1} — к связям P—O—P ; 998 и 1026 — к группе P_2O_5 ; 1041, 1100, 1146 — к валентным колебаниям групп PO_3 и P_4O_{13} . Из вышеизложенного следует, что формы конденсированных фосфатов, обнаруженные хроматографией, подтвердились и методом ИК-спектроскопии.

С ростом расхода хлора и загрузки АК при постоянном количестве угля в суспензии использование хлора и интенсивность хлорирования первоначально возрастают (таблица, опыт 2), затем уменьшаются (опыт 3). Увеличение количества восстановителя в суспензии приводит к значительному увеличению интенсивности хлорирования и использования хлора. Для сопоставления проведен опыт 5, в котором применяли уголь БАУ: использование хлора и интенсивность хлорирования оставались на том же уровне, что и в опыте 1. Однако концентрация фосфатов в расплаве в опыте 5 значительно выше (рис., кр. 5 и 1).

Значительный интерес представляет тот факт, что поверхностная активность восстановителя (I_s) в различных опытах изменяется незначительно (см. табл.).

Ранее проведенными опытами было установлено, что суммарная скорость процесса зависит от многих факторов: в частности, она пропорциональна поверхности угля и концентрации фосфатов в расплаве [5] и обратно пропорциональна вязкости и поверхностному натяжению расплава. Вязкость метафосфатов значительно больше вязкости хлоридов [10, 11], поэтому вязкость расплава при хлорировании определяется концентрацией фосфатов. Таким образом, содержание фосфатов в расплаве влияет на процесс двояко: вследствие возрастания вязкости уменьшается скорость диффузионных процессов и величина поверхности контакта фаз газ — расплав, что приводит к снижению скорости хлорирования; с другой стороны, увеличение концентрации фосфатов в расплаве ускоряет взаимодействие их с хлором и углеродом. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при возрастании концентрации фосфатов интенсивность хлорирования незначительно увеличивается.

Поверхностная активность восстановителя (I_s) практически не зависит от расхода хлора, содержания фосфатов и вязкости расплава (см. таблицу). Из экспериментальных данных вытекает, что стадией, лимитирующей интенсивность процесса, являются реакции на поверхности восстановителя: интенсивность процесса и использование хлора зависят в основном от величины поверхности уголь — расплав. При достаточно развитой поверхности угля (1 $\text{м}^2/\text{кг}$ расплава) процесс протекает с большой интенсивностью при высоком использовании хлора. Для активированных углей марки КАД и БАУ активность восстановителя при хлорировании фосфатов составляет $43 \cdot 10^{-6} \text{ кг Cl}_2/\text{м}^2\text{сек}$.

Используя предельную величину I_s и уравнения (1) и (2), получили формулу для расчета оптимального расхода хлора по количеству восстановителя в суспензии.

$$G_{\text{Cl}_2} = I_s \frac{6M_{\text{г}}}{\rho d \eta} - \text{кг Cl}_2/\text{сек}, \quad (3)$$

где $M_{\text{г}}$ — количество угля в суспензии, кг; ρ — плотность угля, $\text{кг}/\text{м}^3$; d — средняя величина частиц угля, м; η — использование хлора, в долях.

По удельному расходу хлора на полное хлорирование 1 кг АК (G_{Cl_2} , кг/кг АК) можно определить допустимый расход хлорируемого фосфата:

$$G_{\phi} = I_S \frac{6M_{\phi}}{\rho d G_{\text{Cl}_2}} \text{ кг фосфата/сек.} \quad (4)$$

Текущий расход угля при этом необходимо рассчитывать по стехиометрическим уравнениям (а, б) хлорирования всех компонентов фосфата. Анализами установлено, что отходящий газ содержит 19—25% CO_2 и остальное CO ; поэтому при расчетах можно принять, что уголь окисляется до окиси углерода.

ВЫВОДЫ

При непрерывном хлорировании апатитового концентрата в расплаве хлористого кальция скорость процесса и использование хлора определяются поверхностью восстановителя и расходом хлора. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие фосфата и хлора на поверхности угля.

Предложено уравнение для расчета расхода хлора и хлорируемого фосфата по количеству угля в суспензии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические полимеры. (Сб. переводов). Изд. ин. лит., М., 1961; Неорганические полимеры. (Сб. переводов). Изд. «Мир», М., 1965.
2. I. Libig, G. Wehner, H. Krausepескер, K. Schwalzm. Chem. Technik, 12, 254 (1960).
3. В. В. Печковский, А. Л. Софронов. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 9, 280 (1966).
4. В. В. Печковский, А. Л. Софронов. Ж. прикл. химии, 39, 1225 (1966).
5. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова. Изв. АН БССР. Серия «Химия», № 3, 54 (1969).
6. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», М., 1965.
7. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова. Докл. АН БССР, 11, 816 (1967).
8. W. Buу, H. W. Gehrke. Z. anorgan. und allgem. Chem., 288, 291 (1956).
9. D. E. Corbrigg, E. G. Lowe. J. Chem. Soc., 493 (1954).
10. Справочник химика. Т. 1. Госхимиздат, 1962, стр. 984.
11. В. П. Кочергин, З. А. Шеврина, И. В. Мордиророва. Неорг. материалы, 4, 436 (1968).

Кафедра технологии
неорганических веществ
и минеральных удобрений

Поступила в редакцию
29 апреля 1969 года