

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

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПОДАЧИ ХЛОРА НА ХЛОРИРОВАНИЕ
АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В РАСПЛАВЕ

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

Скорость подачи хлора определяет интенсивность процесса и использование хлора при хлорировании окислов и минералов. Скорость хлорирования возрастает с увеличением скорости потока хлора, что объясняется как ростом поверхности контакта фаз газ — расплав, так и усилением перемешивания расплава газом, что улучшает массоперемешивание [1].

С целью исследования влияния скорости потока хлора на интенсивность процесса проведены опыты по хлорированию апатитового концентрата в расплаве хлоридов в присутствии угля.

Апатитовый концентрат хлорировали при 850°C в расплаве хлористого натрия [2]. В качестве восстановителя применяли каменный уголь с величиной частиц +0,25—1,00 мм, содержащий (вес. %): золы — 9,2; летучих — 2,7; серы — 1,4; полуторных окислов — 2,3. Расход хлора в различных опытах оставался постоянным, так как продолжительность хлорирования изменяли обратно пропорционально скорости подачи хлора. Условия опытов приведены в таблице.

Таблица

Влияние скорости подачи хлора на степень и интенсивность хлорирования апатитового концентрата

№ опыта	Объемная скорость хлора, мл/мин	Продолжительность опыта, мин	Исходная концентрация, вес. %		Степень хлорирования, %		Интенсивность хлорирования, 10^3 вес. Cl ₂ /кг распл. сек
			P ₂ O ₅	угля	CaO	P ₂ O ₅	
1	200	50	4,15	10,52	92,6	10,6	22,2
2	300	33	"	"	73,1	0	25,2
3	400	25	"	"	59,5	0	27,6
4	500	20	"	"	47,4	0	27,2
5	75	200	4,92	10,00	95,0	58,9	12,2
6	100	150	"	"	95,0	46,0	15,0
7	150	100	"	"	90,0	23,9	18,4
8	200	75	"	"	85,0	13,7	21,4
9	300	50	"	"	70,0	0	23,1
10	120	60	2,46	5,88			

После окончания опыта расплав выливали на противень из нержавеющей стали. Охлажденный плав измельчали и анализировали на содержание пятиокиси фосфора и водорастворимых соединений кальция [3].

Степень хлорирования фосфата вычисляли по уменьшению концентрации P₂O₅ в расплаве.

$$X = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100, \% \quad (1)$$

Здесь C_n — начальная концентрация P₂O₅ в расплаве (вес. %) вычислялась по количеству загруженного фосфата, хлористого натрия и угля; C_k — конечная концентрация P₂O₅ в расплаве.

Интенсивность процесса вычисляли с учетом расхода хлора на хлорирование всех компонентов фосфата, считая, что прохлорированный фосфор образует хлорокись.

$$I_{Cl_2} = \frac{\sum m_{Cl_2}}{\sum M_T}, \text{ кг Cl}_2/\text{кг расплава} \cdot \text{сек} \quad (2)$$

Здесь Σm_{Cl_2} — суммарное количество хлора, вступившего в реакцию за время опыта, кг; ΣM — общий вес расплава, апатитового концентрата и угля; кг; τ — продолжительность хлорирования, сек.

Из данных таблицы видно, что в опытах 2—5 и 9 образования хлоридов фосфора не было обнаружено, несмотря на значительную скорость подачи хлора. Одновременно значительная часть окиси кальция из состава фосфата превращалась в хлористый кальций. Образование хлоридов фосфора наблюдается при длительном хлорировании (более 50 минут). С увеличением продолжительности опыта степень хлорирования P_2O_5 возрастает (опыты 5—8). Такая закономерность объясняется особенностями химизма хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. На первой стадии процесса происходит образование хлорида и полифосфатов кальция, а хлориды фосфора не выделяются. Методом восходящей бумажной хроматографии [4] в расплаве были обнаружены различные конденсированные фосфаты.

Для определения содержания различных конденсированных фосфатов в расплаве проведен опыт 10, в котором периодически отбирали пробы расплава кварцевым пробоборником с фильтром [2]. Охлажденный плав растворяли в воде и отмывали полифосфаты кальция от водорастворимых солей. Полифосфаты переводили в водорастворимые соли с помощью катионита в натриевой форме и определяли их содержание методом количественной хроматографии [4].

Данные хроматографического анализа фосфатов в расплаве, вес. %

Время отбора проб, мин	PO_3-4	P_2O_4-7	P_3O_5-10	P_4O_6-13	Фосфаты:		
					три-мега-	тетра-мета-	поли-
10	8,4	32,0	20,1	11,9	14,6	13,4	0,0
20	0,0	8,9	5,7	8,9	12,7	12,0	51,8
60	0,0	1,5	1,2	*	0,0	0,0	97,3

* Тетраполифосфат был обнаружен, но его трудно было отделить от полифосфатов.

Через десять минут после начала хлорирования в расплаве обнаружено шесть различных форм фосфатов; в наибольших количествах содержатся пиро- и триполифосфат. В последующем наблюдается заметное убывание содержания простых полифосфатов и резкий рост концентрации сложных конденсированных фосфатов. ИК-спектры подтвердили результаты хроматографического анализа.

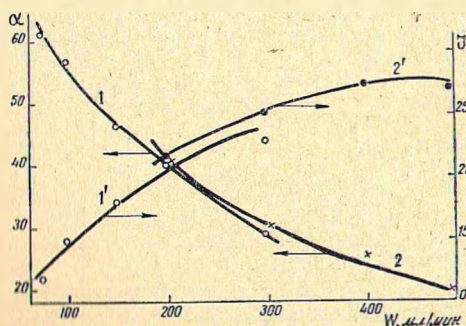


Рис. Влияние скорости подачи хлора на интенсивность хлорирования (I' , $2'$) и полноту использования хлора (I , 2). α — степень использования хлора, %; I — интенсивность хлорирования по хлору, 10^{-6} кг Cl_2 /кг расплава·сек; W — объемная скорость подачи хлора, мл/мин.

После превращения ортофосфата в полифосфаты начинается выделение хлоридов фосфора.

Эти данные подтверждают предположение, что выделение хлоридов фосфора происходит только после превращения ортофосфата в конденсированные формы.

Использование хлора уменьшается с ростом его объемной скорости (рис., кр. 1, 2). Интенсивность процесса для опытов 1—4 мало зависит от скорости подачи хлора и в целом уменьшается со снижением последней (опыты 5—9, кр. 1' и 2').

Уменьшение степени использования хлора с ростом подачи его можно объяснить постоянством поверхности угля, которая определяет скорость процесса хлорирования [2]. Из сопоставления интенсивностей процесса и использования хлора при одинаковых объемных скоростях (опыты 2 и 9) следует, что увеличение загрузки апатитового концентрата приводит к незначительному снижению как степени использования хлора, так и интенсивности хлорирования.

Скорость процесса, в числе прочих факторов, зависит от скорости растворения фосфатов в расплаве и скорости других диффузионных процессов. Скорость последних в первом приближении обратно пропорциональна вязкости среды. С ростом концентрации растворенных полифосфатов в расплаве увеличивается вязкость среды [6, 7], что приводит к замедлению скорости диффузионных процессов. Очевидно, увеличение вязкости системы при росте содержания апатитового концентрата в суспензии оказывает на скорость процесса большее влияние, чем концентрация фосфата при данных гидродинамических условиях.

Интенсивность процесса при постоянных скорости подачи хлора и температуре пропорциональна концентрации фосфатов в расплаве (в пересчете на P_2O_5) и поверхности угля [2]. Зависимость коэффициента массопередачи (α следовательно, и интенсивности процесса) при хлорировании окислов от скорости хлора учитывается критерием газового потока $\eta v / \delta$ [5, 8], который можно использовать и в данном случае.

Вязкость расплавленных метафосфатов более чем в 100 раз больше, чем соответствующих хлоридов [6, 7], поэтому вязкость расплава, содержащего конденсированные фосфаты, будет в основном определяться их концентрацией. Так как вязкость расплавов системы $NaCl-CaCl_2-(CaP_2O_6)_n$ неизвестна, можно принять в первом приближении $\eta = A \cdot C_{P_2O_5}$, где A — постоянная. С учетом изложенного получим:

$$I = K \left(A \frac{C_{P_2O_5} \cdot v}{\sigma} \right)^n \cdot C_{P_2O_5} \cdot S, \quad (3)$$

где η — вязкость расплава, $n/m \cdot \text{сек}$; δ — поверхностное натяжение, n/m^2 ; v — линейная скорость подачи газа в свободном сечении хлоратора, $m/\text{сек}$; $C_{P_2O_5}$ — концентрация фосфатов в пересчете на P_2O_5 , kg/kg расплава; S — поверхность угля, m^2/kg расплава; K — постоянная, зависящая от конструкции хлоратора, вида угля и температуры процесса, $kg Cl_2/m^2 \cdot \text{сек}$. Обработкой экспериментальных данных (таблица) нашли, что показатель степени в уравнении (3) равен в среднем 0,18.

При хлорировании окиси магния в расплаве хлоридов интенсивность процесса пропорциональна критерию газового потока и степени 0,75 [5], а при хлорировании двуокиси титана — в степени 0,83 [8]. В наших опытах интенсивность процесса мало зависит от скорости подачи хлора. Такое значительное расхождение объясняется различием в механизме процесса.

При хлорировании окислов стабильной, определяющей скорость процесса в целом, является растворение хлора [8, 5], поэтому скорость подачи хлора сильно влияет на интенсивность процесса. При хлорирова-

нии фосфатов переносчиками хлора являются хлориды фосфора, концентрация которых в расплаве значительна, и абсорбция хлора протекает с большой скоростью. Лимитирующей стадией является взаимодействие хлора, сорбированного на поверхности угля, с фосфатом, поэтому скорость подачи хлора мало влияет на интенсивность процесса.

ВЫВОДЫ

1. Хлорирование природных фосфатов в расплаве хлорида натрия сопровождается образованием конденсированных фосфатов, состав которых усложняется с увеличением длительности опыта.

2. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие хлора, сорбированного на поверхности угля, с фосфатом.

3. Предложено уравнение для расчета интенсивности процесса. Интенсивность хлорирования пропорциональна скорости подачи хлора в степени, равной в среднем 0,18.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Тетеревков, Я. Е. Вильнянский. Тр. Уральского политехн. ин-та, **71**, 144 (1959).
2. А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова. Изв. АН БССР. Серия хим., № 3, 53 (1969).
3. А. И. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», М., 1965.
4. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова. Докл. АН БССР, **11**, 816 (1967).
5. А. И. Тетеревков, Я. Е. Вильнянский. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, **6**, 874 (1963).
6. Справочник химика. Т. 1. Госхимиздат, М., 1962.
7. В. П. Кочергин, З. А. Шеврина, И. В. Мардиросова. Изв. АН СССР. Неорган. мат., **4**, 436 (1968).
8. А. Б. Безукладников. Канд. диссертация (Березники, 1963).

Кафедра технологии
неорганических веществ
и минеральных удобрений

Поступила в редакцию
17 марта 1969 года