

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ

Хлориды фосфора находят широкое применение для производства фосфорсодержащих соединений [1, 2]. В частности, они могут быть переработаны в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. Процесс хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов изучался рядом исследователей [3—5], однако кинетика его изучена далеко не достаточно. Исследование процесса хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов представляет значительный теоретический интерес как пример сложного гетерогенного процесса, идущего с участием 4 фаз: исходного фосфата, твердого восстановителя, расплава и газа.

Хлорировали апатитовый концентрат, содержащий P_2O_5 39,4% вес., CaO 52,0, F 2,9, SO_3 0,3, SrO 2,7, $(TR)_2O_3$ 1,1% вес. Процесс проводили в расплаве хлоридов кальция или натрия при 850 °С. В качестве восстановителя использовали древесный уголь БАУ или каменный уголь следующего состава (% вес.): зола 9,2, летучие 2,7, S 1,4, R_2O_3 2,3.

В фарфоровый стакан диаметром 35 и высотой 300 мм, находящийся в тигельной электропечи, помещали 10 г фосфата, необходимое количество угля и 150 г хлоридов. Нагревали печь до необходимой температуры и начинали подачу хлора и отсчет времени хлорирования. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой, находящейся в реакционном сосуде, и поддерживали постоянной с помощью электронного потенциометра. По истечении заданного времени подачу хлора прекращали и расплав выливали на противень из нержавеющей стали. Измельченный плав анализировали на содержание пятиоксида фосфора колориметрическим методом и кальция — титрованием трилоном [6].

Для изучения состава расплава в процессе хлорирования в ряде опытов периодически через 20 мин отбирали пробы пробоотборником с фильтром из спеченного кварца. Отфильтрованный расплав не содержал суспендированных частиц фосфата и угля, благодаря чему можно было контролировать концентрацию фосфатов, растворенных в расплаве хлоридов. Условия проведения опытов приведены в таблице. Изменение состава расплава в процессе хлорирования иллюстрирует рис. 1.

Растворимость апатитового концентрата в расплаве NaCl или его смеси $CaCl_2$, содержащей 50% NaCl, равна в пересчете на P_2O_5 0,12%. При хлорировании в начальный период происходит образование хлорида и полифосфатов кальция. Последние хорошо растворимы в расплавленных хлоридах, что и обуславливает возрастание концентрации фосфатов в расплаве по сравнению с его первоначальным содержанием до процесса хлорирования. Точки максимума на кривых отвечают полному растворению фосфатов в расплаве хлоридов. Кривая 3 (рис. 1) идет выше кривой 2, что свидетельствует о большей скорости процесса в данном

**Хлорирование апатитового концентрата в расплаве хлоридов
(Температура 850 °С, загрузка 10 г апатитового концентрата)**

№ опыта	Состав исходного расплава, %		Подача хлора, мл/мин	Вид угля	Количество угля, г	Примечание
	CaCl ₂	NaCl				
1	100	—	135	БАУ	5}	С периодическим отбором проб расплава Температура 700 — 1000 °С
2	50	50	135	БАУ	5}	
3*	—	100	120	Каменный	10}	
4—9	50	50	135	БАУ	5}	Величина частиц 0,37 — 1,50 мм
10—12	—	100	135	Каменный	10}	
13—17	—	100	90	Каменный	2—10	Величина частиц 0,37 мм

* Загрузка апатитового концентрата 20 г.

опыте, чем в опыте 2*. Увеличение скорости процесса объясняется большей концентрацией восстановителя и фосфата в опыте 3.

Растворимость апатитового концентрата в хлориде кальция при 850 °С в пересчете на P₂O₅ равна 1,62%. Поэтому период нарастания концентрации фосфатов в расплаве при хлорировании в CaCl₂ значи-

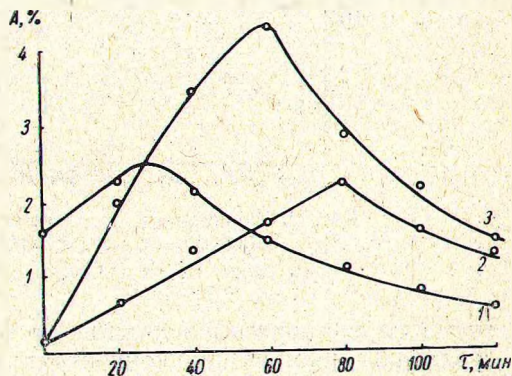


Рис. 1. Зависимость содержания фосфатов в расплаве от продолжительности хлорирования (А — концентрация фосфатов в расплаве в пересчете на P₂O₅%). 1, 2, 3 — номера опытов

тельно короче, чем в опыте 2, где процесс проводили в смеси хлоридов натрия и кальция (рис. 1, кривые 1 и 2).

После полного растворения фосфатов наблюдается интенсивное выделение хлоридов фосфора, и концентрация фосфатов в расплаве уменьшается (рис. 1). По изменению концентрации фосфатов во времени можно определить зависимость скорости процесса хлорирования от содержания P₂O₅ в расплаве. Скорость образования хлоридов фосфора вычисляли по изменению содержания фосфатов в расплаве за время между отбором проб (рис. 1) и пересчитывали ее на килограмм расплава:

$$v = \Delta c_{P_2O_5} \cdot 1000 / m \tau \cdot 100 \text{ г}_{P_2O_5} / \text{кг} \cdot \text{сек}, \quad (1)$$

где $\Delta c_{P_2O_5}$ — изменение концентрации P₂O₅, % вес.; m — вес суспензии, г; τ — время, сек. Концентрацию P₂O₅ вычисляли как среднеарифметическое за время τ .

Зависимость скорости хлорирования от концентрации P₂O₅ в расплаве в логарифмических координатах является линейной (рис. 2). Тангенс угла наклона прямых равен в среднем единице. Прямая 3 находится выше прямых 1 и 2 (рис. 2), что объясняется большим количеством

* Здесь и далее номера опытов см. в таблице.

восстановителя в опыте 3. Из опытных данных вытекает, что скорость образования хлоридов фосфора пропорциональна концентрации пятиокси фосфора в расплаве в степени, равной единице.

Значительный интерес представляют данные о влиянии температуры на скорость образования хлоридов фосфора. В данной серии опытов (4—9) хлорирование вели в смеси хлоридов кальция и натрия, обладающей более низкой температурой плавления. Скорость образования

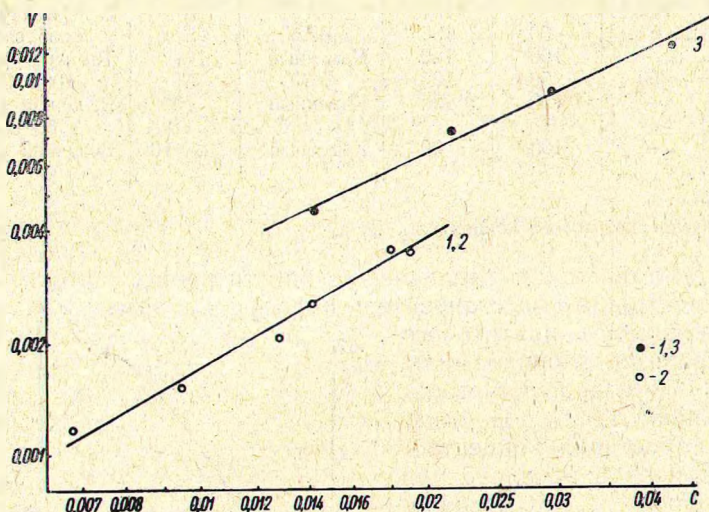


Рис. 2. Зависимость скорости образования хлоридов фосфора v , г P_2O_5 /кг·сек от концентрации фосфатов в расплаве $c_{P_2O_5}$ (в пересчете на P_2O_5), кг/кг. Обозначения см. рис. 1

хлоридов фосфора вычисляли по уравнению (2), в котором учитывалась среднелогарифмическая концентрация пятиокси фосфора в расплаве

$$v_{\text{п}} = \Delta c_{P_2O_5} \cdot 1000/100 \text{ мтс } \bar{c}_{P_2O_5} / \text{кг·сек·кг/кг}. \quad (2)$$

Здесь \bar{c} — среднелогарифмическая концентрация P_2O_5 в расплаве за время опыта, кг P_2O_5 /кг расплава. Скорость образования хлоридов фосфора незначительно увеличивается с повышением температуры. По графику в координатах $\lg v_{\text{п}} - 1/T$ (рис. 3) нашли кажущуюся энергию активации процесса, которая равна 14500 дж/моль. Повышение температуры увеличивает скорость химического взаимодействия, приводит к увеличению скорости диффузионных процессов вследствие уменьшения вязкости и роста растворимости фосфатов в расплаве. В то же время повышение температуры значительно уменьшает степень адсорбции хлора углем, что приводит к резкому снижению скорости хлорирования. Одновременное действие указанных факторов приводит к незначительному влиянию температуры на скорость образования хлоридов фосфора.

Значительное влияние на скорость процесса хлорирования оказывает количество и величина частиц угля в суспензии. Уголь в расплавах хлоридов не растворяется, поэтому процесс хлорирования проходит на его поверхности. Для выяснения зависимости скорости процесса от величины поверхности угля проведено две серии опытов: в одной изменяли величину частиц угля при постоянном его количестве (опыты 10—12), в другой — количество угля при постоянной величине частиц (опыты 13—

17). Поверхность угля вычисляли в предположении, что частицы имеют шарообразную форму. Скорость образования хлоридов вычисляли по уравнению (2).

По графику $\lg v_{\text{п}} - \lg S$ (рис. 4) нашли, что скорость образования хлоридов фосфора пропорциональна поверхности восстановителя. Дан-

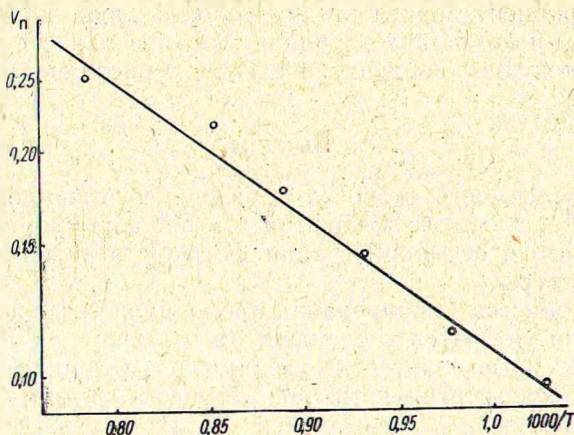


Рис. 3. Влияние температуры на скорость образования хлоридов фосфора $v_{\text{п}}$, г $\text{P}_2\text{O}_5/\text{сек} \cdot \text{кг} \cdot \text{кг}/\text{кг}$

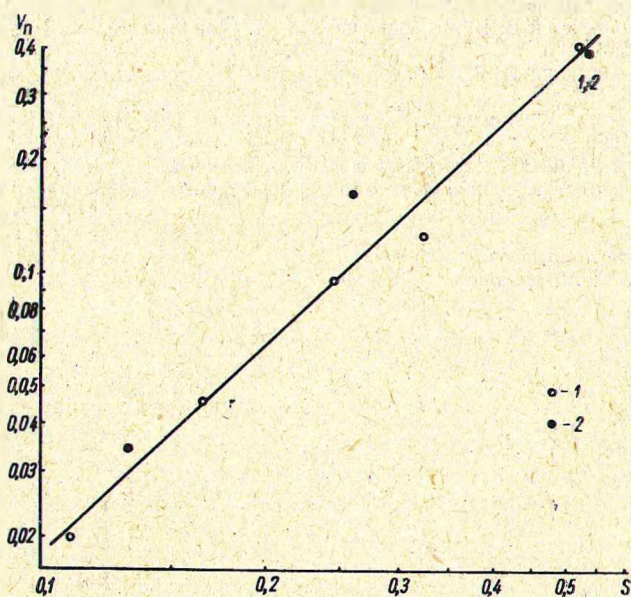


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости образования хлоридов $v_{\text{п}}$, г $\text{P}_2\text{O}_5/\text{кг} \cdot \text{сек} \cdot \text{кг}/\text{кг}$ от поверхности угля S , м^2 :

1 — опыты 10—12, 2—13—17

ные всех опытов удовлетворительно описываются линейной зависимостью, тангенс угла наклона прямой равен единице. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что скорость образования хлоридов зависит как от концентрации фосфатов в расплаве, так и от поверхности восстановителя.

Зависимость скорости образования хлоридов фосфора от исследованных факторов может быть выражена уравнением

$$v = K S c_{P_2O_5} e^{-\frac{14500}{RT}}, \quad (3)$$

где K — коэффициент, зависящий от скорости хлора, конструкции и размера хлоратора и от состава расплава; S — поверхность восстановителя, m^2/kg ; $c_{P_2O_5}$ — текущая концентрация P_2O_5 в расплаве, kg/kg ; R — газовая постоянная.

Выводы

Изучена зависимость скорости образования хлоридов фосфора при хлорировании апатитового концентрата в расплаве хлоридов в присутствии восстановителя от концентрации фосфата в расплаве, поверхности угля и температуры.

Скорость процесса хлорирования пропорциональна поверхности угля и концентрации фосфатов в расплаве (в пересчете на P_2O_5) в степени, равной единице, и незначительно увеличивается с повышением температуры. Кажущаяся энергия активации процесса равна 14500 *дж/моль*.

Литература

1. Сб. «Неорганические полимеры». (Переводы). ИЛ, 1961.
2. Сб. «Неорганические полимеры». Под редакцией Ф. Стауна и В. Грэхма. М., 1965.
3. Печковский В. В., Софронов А. Л. Известия ВУЗов. Химия и хим. технол., 9, № 2, 280, 1966.
4. Печковский В. В., Софронов А. Л. Журн. прикладн. хим., 39, № 6, 1225, 1966.
5. Liebig I., Wekuer G., Krausehesker H., Schwalm K. Chem. Techn., 12, № 5, 254, 1960.
6. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат, 1963, стр. 278.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 5.VII 1968