

фосфатных составов обладают хорошей адгезией к карбамиду. Краевой угол смачивания находится в пределах 11—20°. На его значение не оказывают существенного влияния температура и фазовый состав фосфатного покрытия. Введение добавок позволяет регулировать краевой угол. Капсулирующие составы на основе $MgNaPO_4$ и смеси $CaHPO_4$ и $MgHPO_4$ обеспечивают получение гранулированного карбамида пролонгированного действия с прочной, неотслаивающейся оболочкой.

ЛИТЕРАТУРА

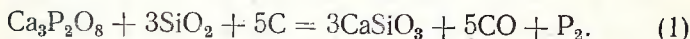
1. Голышко-Вольфсон С. Л. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий.— Л., 1968.— 191 с.
2. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание.— М., 1974.— 413 с.
3. Плышевский С. В., Кудрявцев А. И. О получении смешанного ортофосфата магния и натрия // Химия и хим. технология.— Минск, 1984.— Вып. 19.— С. 26—28.
4. Кудрявцев А. И., Плышевский С. В. Взаимодействие двойного суперфосфата с доломитом // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1983.— № 6.— С. 106—107.
5. ГОСТ 21560.2—82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул.— Взамен ГОСТ 21560.2—76; Введ. 01.01.83 до 01.01.89 // Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.0—82 и др.— М., 1982.— С. 12—16.
6. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий.— М., 1977.— 352 с.

УДК 541.1:536.7

М. Т. Соколов, С. А. Белов, К. В. Филипчик, Г. И. Салонец

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ФОСФОРИТ — КВАРЦИТ — КОКС

Реакцию восстановления фосфата кальция углеродом в присутствии кремнезема обычно описывают уравнением



Ускоряющее действие кремнезема на взаимодействие фосфата кальция с углеродом было установлено еще в 1826 г., но до настоящего времени нет единого мнения как о роли SiO_2 в механизме восстановления, так и его оптимальном содержании в исходной шихте.

Автор работы [1] считает, что первичным силикатом, образующимся в системе $Ca_3P_2O_8—SiO_2—C$, является

$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Другие силикаты, составляющие основную массу шлаковых продуктов, получаются в результате вторичных реакций, и поэтому введение в исходную шихту SiO_2 в большем количестве, чем требуется на образование $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($M_{\text{к}}^* = 0,714$), не только не обоснованно, но и вредно, так как SiO_2 будет возгоняться и загрязнять фосфор [2].

Согласно данным термодинамического анализа реакции (1) [3], конечное (равновесное) содержание P_2O_5 в шлаке определяется как температурой, так и модулем кислотности. При этом основной силикат, образующийся в пределах изменения $M_{\text{к}}$ от 0,8 до 1,0, CaSiO_3 [3].

Вычисленные [4] по опытным данным значения константы скорости реакции восстановления в зависимости от $M_{\text{к}}$ имеют четкий максимум при $M_{\text{к}} = 0,9 \div 1,0$. Этим же значениям $M_{\text{к}}$ соответствует минимальное значение остаточного содержания фосфора в шлаке [3]. Но вывод, который сделан на основании этих данных, не совсем понятен: «...за оптимальное значение $M_{\text{к}}$ следует рекомендовать область, лежащую несколько левее минимума» [3], т. е. $M_{\text{к}}$ должен быть ниже 1,0, но диапазон обоснованно рекомендуемых значений не приводится.

В работе [5] показано, что снижение $M_{\text{к}}$ ниже определенного значения приводит к резкому увеличению предельного остаточного содержания P_2O_5 в шлаке. Полученные данные объясняются [5] тем, что при небольших $M_{\text{к}}$ основным силикатом является Ca_2SiO_4 , который образует с имеющимся ортофосфатом кальция непрерывный ряд твердых растворов, вследствие чего степень восстановления последнего снижается.

Электротермическое получение фосфора относится к одним из самых энергоемких процессов неорганической технологии. Энергозатраты на производство 1 кг фосфора составляют 14—17 кВт·ч, или ~30—35% его себестоимости [6]. Наличие в исходной шихте кремнезема заметно сказывается на важнейших показателях процесса: степени извлечения и скорости реакции, а также удельных энергозатратах.

* $M_{\text{к}}$ — модуль кислотности, в общем случае это отношение суммы масс кислотных (SiO_2 , Al_2O_3) к сумме масс основных (CaO , MgO) оксидов.

Состав компонентов шихты

Исходное сырье	Массовая доля, %									
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C	CO ₂	H ₂ O	F
Фосфорит	21,34	31,79	3,29	26,80	0,52	1,15	—	3,59	0,48	1,83
Кварцит	4,57	8,19	0,69	79,80	0,56	1,28	—	2,34	0,13	0,50
Кокс	0,14	0,42	—	7,14	3,25	1,23	84,58	—	0,42	—

Целью данного исследования было с помощью термодинамического анализа системы фосфорит—кварцит—кокс установить влияние M_K на равновесный состав продуктов взаимодействия (с учетом всех силикатов кальция и магния, для которых имеются термодинамические данные), определить равновесную степень извлечения фосфора, рассчитать удельные энергозатраты.

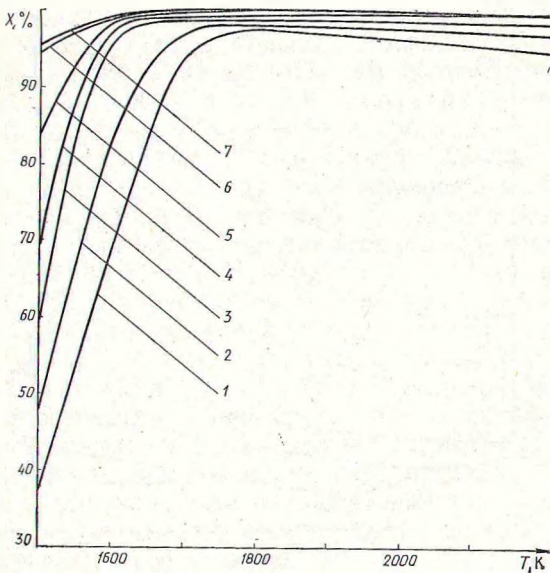


Рис. 1. Зависимость степени извлечения фосфора в газовую фазу от температуры при различных значениях модуля кислотности:

1—0,5; 2—0,6; 3—0,7; 4—0,8; 5—0,9; 6—1,0; 7—1,1 и 1,2

Расчеты проводились по программе «АСТРА-3» [7]. Исходными данными для расчета служили данные химического анализа фосфорита, кварцита и кокса (см. таблицу). При расчете учитывалось образование 20 веществ в конденсированном состоянии и 53 в газообразном. Термодинамические данные для веществ в конденсированном состоянии были взяты из работ [8—10], для веществ в газообразном — [11]. Количество кокса в исходной смеси определяли по методике, изложенной в работе [3].

Степень перехода фосфора в газовую фазу находили из отношения

$$X = \frac{G_r}{G_o} \cdot 100,$$

где X — равновесная степень извлечения фосфора, %; G_o — общее количество фосфора в шихте; G_r — общее

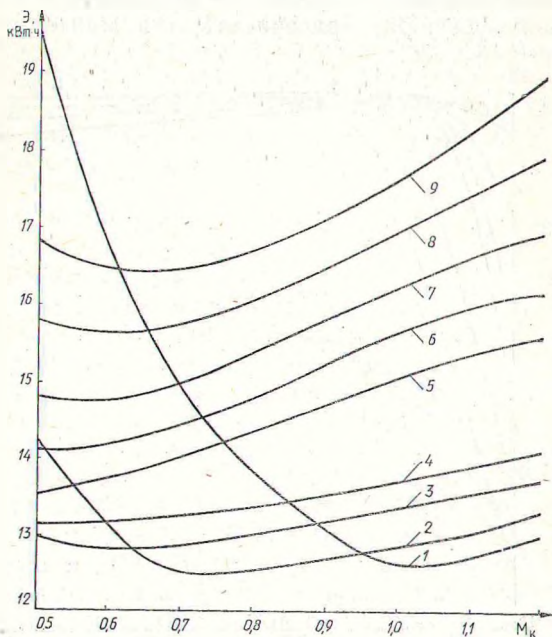


Рис. 2. Зависимость энергозатрат на извлечение 1 кг фосфора в газовую фазу от модуля кислотности при различных температурах: 1—1500 К; 2—1600 К; 3—1700 К; 4—1800 К; 5—1900 К; 6—2000 К; 7—2100 К; 8—2200 К; 9—2300 К

количество фосфора в газовой фазе. Удельные энергозатраты вычислялись по формуле

$$\Theta = \frac{H_T - H_{298}}{G_0} \cdot 4,873,$$

где Θ — удельные энергозатраты, кВт·ч/кг фосфора; $H_T - H_{298}$ — разность энтальпий системы при температуре T и 298 К, кДж/кг шихты; 4,873 — коэффициент пересчета.

Как следует из рис. 1, начало перехода фосфора в газовую фазу термодинамически становится возможным при температурах выше 1400 К. При $M_K = 1,0 \div 1,2$ степень перехода фосфора уже при 1500 К составляет 95,6%. Для достижения такого же показателя при использовании смесей, имеющих $M_K < 1,0$, требуются более высокие температуры: при $M_K = 0,9$ $T = 1550$ К, 0,8—1580 К, 0,7—1600 К, 0,6—1660 К, 0,5—1710 К.

Основными компонентами конденсированной фазы в этих условиях являются силикаты кальция и магния, причем массовая доля CaSiO_3 составляет 70—80%. Наряду с метасиликатом кальция возможно образование Ca_2SiO_4 . Содержание Ca_2SiO_4 тем больше, чем ниже M_K . Так при 2000 К и $M_K = 0,5$ массовая доля Ca_2SiO_4 равна 45%, при этой же температуре и $M_K = 1,0$ —7%.

При температурах начала восстановления (1400—1500 К) фосфор в газовой фазе находится в виде P_2 и частично P_4 . Доля P_4 при 1500 К в общем количестве фосфора газовой фазы составляет 5—7% при $M_K = 0,5 \div 0,6$ и 17% при $M_K = 0,9 \div 1,2$. В конденсированной фазе фосфор входит полностью в состав $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

Минимальные значения удельных энергозатрат, как следует из рис. 2, имеют место при $M_K = 0,7$ и $M_K = 1,0$ и равны $\sim 12,7$ кВт·ч/кг при 1600 К и 1500 К соответственно. Энергозатраты при других исходных M_K заметно выше указанных. Из двух значений M_K (0,7 и 1,0) предпочтение, по нашему мнению, следует отдать второму, так как в данном случае равная и высокая равновесная степень восстановления может быть достигнута при температуре на 100 К ниже, чем при $M_K = 0,7$. Следствием этого могут явиться заметные кинетические преимущества при работе с высоким модулем, что и отмечено авторами работы [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Постников Н. Н.* Исследование процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом // Исследования по прикладной химии.— М.; Л., 1955.— С. 67—73.
2. *Постников Н. Н.* Исследования в области электровозгонки фосфора из фосфатных руд: Дис. ... д-ра техн. наук.— М., 1959.— 354 с.
3. *Белов В. Н., Большакова А. П., Данцис Я. Б.* и др. Технология фосфора.— Л., 1979.— 336 с.
4. *Позин М. Е., Копылев Б. А., Белов В. Н.* и др. Переработка фосфоритов Каратау.— Л., 1975.— 272 с.
5. *Гордеева Г. И., Дьякова Э. И., Колосов А. С.* и др. Минералообразование в шлаках при возгонке фосфора из шихт с низким модулем кислотности // Изв. Сибир. отд-ния. АН СССР. Сер. хим. наук.— 1979.— Вып. 1, № 2.— С. 101—107.
6. *Туров Ю. Я., Сотникова Е. В., Балашов В. В.* Производство фосфора и карбида кальция в СССР и за рубежом: Обзор. информ.— М., 1984.— 43 с.
7. *Синярев Г. Б., Трусов Б. Г., Слынько Л. Е.* Универсальная программа для определения состава многокомпонентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов // Тр. МВТУ.— 1973.— № 159.— С. 60.
8. *Кубашевский О., Олкокк С. Б.* Металлургическая термохимия.— М., 1982.— 390 с.
9. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М., 1975.— 535 с.
10. *Haas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S.* Thermodynamic Tabulations for Selected Phases in the System $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ at 1 Atm Between 273,15 and 1800 K // J. Phys. and Chem. Ref. Data.— 1981.— Vol. 10, N 3.— P. 575—669.
11. Термодинамические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М., 1976—1982.— Вып. 1—4.

УДК 678.742.2:678.049

В. Я. Полуянович .

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ОРГАНОВОЛОКНИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

При получении наполненного полиэтилена рекомендуется пластификация композиций с целью улучшения их перерабатываемости и эксплуатационных свойств [1—6].

В настоящей работе изложены результаты исследования пластификации органоволокнита на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020. Наполнителем явилось измельченное поливинилспиртовое волокно винол с длиной элементарных частиц 5—