Казахский национальный технический
университет им. К. И. Сатпаева

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химических наук им. А. Б. Бектурова

Е. С. БУГЕНОВ, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРА ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ

Алматы
2005

УДК 378(075.8):544
ББК 24.125я73
Б 90

Рецензент
доктор технических наук, профессор *Ю. И. СУХАРНИКОВ*

Утверждено к печати ученым Советом
Института химических наук им. А. Б. Бектурова МОН РК

Бугенов Е. С., Джусипбеков У. Ж.
Б 90 Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов. Алматы, 2005. – 384 с.

ISBN 9965-9542-5-9

Учебник составлен на основании действующих учебных программ. В нем рассматриваются основные вопросы теории восстановления трикальцийфосфата различными восстановителями, причины шламообразования при производстве фосфора на основе современной теории стабилизации дисперсных систем и его подавления на основе управления поверхностными явлениями.

Уровень изложения материала соответствует современным достижениям науки и техники.

Книга составлена по материалам, опубликованным в советской и зарубежной печати, а также по исследованиям авторов. Она предназначена в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей ВУЗов, а также представляет интерес для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами химической технологии неорганических веществ.

Б $\frac{1704000000}{00(05)-05}$ ББК 24.125я73

ISBN 9965-6542-5-9

© Бугенов Е.С.,
Джусипбеков У.Ж., 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу учебника «Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов» положен курс лекций, читаемый авторами в течение многих лет студентам Казахского химико-технологического института, Казахского национального технического университета им. К. Сатпаева и Казахского национального университета им. аль-Фараби, а также материалы, опубликованные в советской и зарубежной печати, и собственные исследования авторов за период до 2003 г. включительно.

Учебник составлен на основании действующих учебных программ и соответствует им как по объему, так и по содержанию. В нем рассматриваются основные вопросы теории восстановления трикальцийфосфата различными восстановителями, причины шламообразования при производстве фосфора на основе современной теории стабилизации дисперсных систем и его подавления на основе управления поверхностными явлениями, возможные методы повышения качества фосфора и его производных и создание безотходного производства.

Огромный литературный материал, накопленный в последние годы, потребовал серьезной систематизации и отбора. К тому же, многие технологические методы возникли совсем недавно, и необходимо было оценить их эффективность и целесообразность. Освещение же физико-химических основ технологических процессов потребовало подбора необходимых физико-химических характеристик и часто термодинамических расчетов.

Авторы стремились осветить механизм процессов разложения исходного сырья при высокотемпературной обработке, при обработке растворами кислот и щелочей, при действии газообразных восстановителей и т.д. Изучение физико-химических основ этих процессов имеет большое значения для дальнейшего усовершенствования технологии и повышения степени извлечения ценных компонентов из комплексного сырья.

Главы I, III, VI, VII, VIII, IX, X написаны Е. С. Бугеновым, главы II, IV, V, XI, XII, XIII, XIV – совместно с У. Ж. Джусипбековым.

Авторы будут признательны за все пожелания, направленные на улучшение содержания данного учебника.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....8

Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ.....10

1.1. Анализ существующих теорий восстановления трикальцийфосфата.....10

1.2. Термодинамический расчет химических реакций восстановления трикальцийфосфата углеродом.....13

1.3. Влияние различных факторов на процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом.....22

1.3.1. Влияние температуры.....22

1 3.2 Влияние качества и количества углерода.....23

1.3.3. Влияние кремнекислоты.....24

1.3.4. Влияние глинозема.....25

1.3.5. Влияние алюмосиликатов.....26

1.3 6. Влияние щелочных солей.....27

1.4 Экспериментальные данные по исследованию первых стадий восстановительного процесса.....28

1.4.1. О термической диссоциации трикальцийфосфата.....28

1.4 2. Об образовании фосфида кальция при восстановлении трикальцийфосфата углеродом.....28

1.4.3. Об образовании карбида кальция в процессе восстановления трикальцийфосфата углеродом.....31

1.4.4. Восстановление трикальцийфосфата оксидом углерода.....33

1.5. Исследования вторых стадий восстановления трикальцийфосфата...34

1.5.1. Восстановление фосфорного ангидрида углеродом.....35

1.5.2. Взаимодействие трикальцийфосфата с фосфидом кальция.....35

1.5.3. Восстановление углекислоты углеродом.....38

1.5.4. Восстановление фосфорного ангидрида водородом и оксидом углерода.....40

1.6. Восстановление трикальцийфосфата другими восстановителями.....41

1 6.1. Восстановление трикальцийфосфата магнием.....41

1.6.2. Восстановление трикальцийфосфата водородом, метаном и оксидом углерода.....42

Глава II АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ТЕОРИЙ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ.....47

2.1. Вероятность теории Обертена и Боблике.....47

2.2. Вероятность теории Нильсена.....48

2 3 Вероятность теории Джекоба и Рейнольдса.....50

2.4. Вероятность теории Франка и Фольднера.....52

2.5. О восстановлении трикальцийфосфата оксидом углерода, как основной реакции восстановительного механизма.....54

2.6. Вероятность процесса восстановления трикальцийфосфата кремнием 56
2.7. Расчет ΔG_T, $\ell g K_P$ и $\ell g P$ реакции восстановления кремнезема углеродом 57

Глава III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ 59
3.1. Кинетика восстановления трикальцийфосфата углеродом 59
3.2. Кинетика термической диссоциации карбоната кальция 60
3.3. Диффузия реагентов 61
3.4. Характер процесса в присутствии кремнезема 61
3.5. О величине «энергии активации» 62
3.6. Соображения о химизме восстановления трикальцийфосфата углеродом 63

Глава IV ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЛОЖЕННОЙ ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ К ВОПРОСАМ ПРАКТИКИ 67
4.1. Влияние количества, качества и фазового состава 67
4.2. Влияние фазового состава и количество кремнезема 67
4.3. Влияние количества и качества глинозема 68
4.4 Влияние алюмосиликатов 68
4.5. Восстановление газами (водородом, оксидом углерода и т.д.) 69
4.6. Восстановление трикальцийфосфата карбидом и фосфидом кальция 69
4.7 Восстановление фосфатов алюминием, магнием, железом 69
4.8. Пути рационализации возгонки фосфора 70
4.9. Возгонка фосфора из брикетированных шихт с получением основных силикатных шлаков 70
4.10. Возгонка фосфора с получением глиноземистых шлаков путем замены кварцита бокситом 71
4.11. Возгонка фосфора с получением глиноземистых шлаков путем замены кварцита алюмосиликатами 72
4.12. Возгонка фосфора с получением карбида кальция путем плавления апатитовых или фосфоритовых концентратов без введения в шихту флюсующих добавок 72

Глава V. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЭЛЕКТРОПЕЧИ ПРИ ВОЗГОНКЕ ФОСФОРА ИЗ ФОСФАТНЫХ РУД 73
5.1. Возгонка фтора при электровозгонке фосфора 73
5.2. Возгонка щелочей 74
5.3. Разложение карбонатов 75
5.4. К вопросу о поведении сульфатов и сульфидов 76
5.5. Фосфор–углекислота–вода 77
5.6. Восстановление оксидов кремния, железа, марганца и ванадия 79

Глава VI. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЯВЛЕНИЙ В ФОСФОРНОЙ ПЕЧИ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ТЕХНОЛОГИИ ФОСФОРА.....82

Глава VII. АНАЛИЗ ПРИЧИН ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРА.....90
7.1. Основные элементы современного фосфорного производства.....91
7.2. Состав и свойства фосфорных шламов.....97
7.3. Технические решения по повышению выхода фосфора и утилизации шламов.....98
7.4. О роли поверхностных явлений в шламообразовании фосфора...101

Глава VIII. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ В СИСТЕМАХ ГАЗ–ТВЕРДОЕ И ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ.....115
8.1. Коагуляция дисперсных частиц и образование шламовых структур.....115
8.2 Влияние компонентов пыли печного газа на шламообразование фосфора.....137
8.3. Установление роли геля SiO_2 в стабилизации структуры шлама...140
8.4. Изучение влияния органических веществ на стабилизацию шлама.....155

Глава IX. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.....177
9.1. Реологические свойства фосфорных шламов и их связь с агрегативной устойчивостью фосфорных эмульсий.....177
9.2. Влияние дисперсности частиц фосфора на агрегативную устойчивость фосфорных эмульсий.....188
9.3. Влияние на агрегативную устойчивость фосфорных эмульсий состава стабилизирующих пленок.....192

Глава X. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДАВЛЕНИЯ ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ ФОСФОРА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЫЛИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.....203
10.1 Исследование активности пыли как стабилизатора фосфорных эмульсий.....203
10.2. Исследование адсорбционных свойств пыли печного газа.....208
10.3. Подавление шламообразования фосфора модифицированием поверхности пыли парафином.....216
10.4. Промышленные испытания.....220

Глава XI. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....223
11.1. Деэмульгаторы фосфорных эмульсий.....223

11.2. Физико-химические закономерности стабилизации и разрушения фосфорных эмульсий с помощью ПАВ.....228
11.3. Исследование смачиваемости твердых частиц фосфором в присутствии ПАВ и выбор деэмульгатора фосфорной эмульсии.....236
11.4. Разрушение фосфорных эмульсий с помощью поверхностно-активных веществ и их композиций.....247
11.5 Промышленные испытания.....256

Глава XII ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ФОСФОРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.....259
12.1. Разрушение фосфорных эмульсий и очистка фосфора от примесей с помощью хлорированных углеводородов.....259
12.2. Разрушение фосфорных эмульсий с помощью парафина и его производных.....264
12.3. Разрушение фосфорных эмульсий с помощью сорбентов.....274
12.4. Повышение качества фосфорной кислоты путем сжигания шлама в присутствии поверхностно-активных веществ.....280
12.5. Повышение качества агломерата с помощью поверхностно-активных веществ.....282
12.6. Очистка фосфора и его соединений от примесей мышьяка и ионов тяжелых металлов с помощью поверхностно-активных веществ.....285

Глава XIII ПУТИ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТАННЫХ СПОСОБОВ ПОДАВЛЕНИЯ ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРА ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ.....294

Глава XIV. ПЕРЕРАБОТКА ОБЕСФОСФОРЕННОГО ОСТАТКА НА СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ.....312
14.1. Существующие способы переработки отходов фосфорного производства на удобрения.....312
14.2. Общая характеристика объектов исследования и методика экспериментов.....315
14.3. Исследование степени разложения обесфосфоренных шламов кислотами.....315
14.4. Получение экстракционной пульпы и на ее основе удобрений...324

ЛИТЕРАТУРА.....330

ПРИЛОЖЕНИЕ.....357

ВВЕДЕНИЕ

С тех пор как человечеству стало ясно, какое важное значение в жизни растительного и животного мира имеют фосфаты, их экстенсивная роль, выражающаяся в общеизвестном круговороте фосфора в природе, активизируется человеком.

Урожаи выносят из почвы соли фосфорной кислоты, а человек возобновляет активный запас фосфорных питательных веществ в почве, внося фосфорные удобрения, для получения которых он обрабатывает соответствующим образом фосфатные руды. Организовав промышленность удобрений, человек интенсифицировал свою сельскохозяйственную деятельность, повысил производительность сельскохозяйственного труда. Интенсифицированное сельское хозяйство из года в год увеличивало и увеличивает количество потребляемых им фосфорных удобрений.

С течением времени фосфаты в деятельности человека занимают все большее место, становятся многограннее. Возросший спрос городов на мясные и молочные продукты вызвал интенсификацию животноводства, что было достигнуто применением фосфатов в кормовом рационе.

Значительное количество фосфатов используется современной пищевой промышленности: в сыроварении, при приготовлении искусственного молока, искусственных дрожжей, в пивоварении, в производстве газированных вод и т.д. Фармацевтическая промышленность выпускает многочисленные препараты, содержащие фосфор и потребляемые человеком как для лечения, так и для профилактики. Исключительную роль фосфаты играют в производстве таких препаратов, как пенициллин и т.д.

Далее человек стал широко применять фосфаты как предохраняющие средства, позволяющие сберегать труд и продукты труда. Особого внимания заслуживает применение фосфатов в качестве водо-

умягчающих и моющих средств. Для целей водоумягчения ежегодно производятся сотни тысяч тонн различных фосфатов: ди- и тринатрий фосфаты, натриевые полифосфаты, пирофосфаты, гексаметафосфаты и т.д. Применение фосфатов для этих целей позволяет достичь значительной экономии в парокотельных установках промышленности и транспорта, в различных прачечных, мойках и т.д.

Изделия металлообрабатывающей промышленности и машиностроения предохраняются от коррозии также с помощью фосфатов (мажеф, дигофат и т.д.), потребность в которых исчисляется тысячами тонн.

С целью придания огнестойкости дереву, бумаге, материи применяются фосфорная кислота, фосфаты аммония и т.д.

Кроме того, фосфаты применяются в текстильной, стекольной, фарфоровой, металлургической, нефтяной и других отраслях промышленности.

Необходимо отметить особую роль фосфора и его сернистых соединений в производстве спичек, а хлорпроизводных фосфора в органическом синтезе. Эфиры фосфорной кислоты, производство которых потребляет тысячи тонн хлорпроизводных фосфора, сыграли исключительную роль в синтезе разнообразных пластических масс.

Непрерывно растет потребление фосфора в производстве ядохимикатов – средств для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и в быту.

Наконец, нельзя не подчеркнуть чрезвычайно важную роль фосфора в военном деле. В военной технике фосфор, благодаря своим специфическим химическим и физическим свойствам, находит широчайшее применение как непосредственно, так и в форме различных соединений и в качестве зажигательного вещества, так как самовоспламеняется на воздухе, и в качестве индикатора, и в качестве маскирующего вещества, так как по густоте и устойчивости тумана, который образуется при сжигании, фосфор является наилучшим туманообразователем.

Изложенное, даже если оно и не является исчерпывающим, достаточно ярко характеризует ту многогранную роль, которую фосфор и фосфаты играют в сложной деятельности человека.

Глава I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

1.1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕОРИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

В 1826 г. Бертье [1] впервые восстановил трикальцийфосфат углеродом, а в 1829 г. Велер [2] первым получил элементарный фосфор восстановлением трикальцийфосфата углеродом. Но ни тот, ни другой не предложили механизма восстановления.

В 1868 г. Обертен и Боблике [3] высказали предположение, что процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом связан с вытеснением фосфорного ангидрида кремнеземом. Они считали, что процесс протекает в две стадии: первой – кремнезем вытесняет фосфорный ангидрид из трикальцийфосфата, причем образуется силикат кальция, а фосфорный ангидрид во второй стадии восстанавливается углеродом до элементарного фосфора.

Процесс можно иллюстрировать следующими уравнениями:

$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$ I стадия (1.1)

$P2O5 + 5C = P2 + 5CO$ II стадия (1.2)

$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 + 5C = 3Ca\ SiO_3 + P_2 + 5CO$ суммарно (1.3)

Эта теория восстановительного процесса долгое время была всеми признана, и ею обычно пользовались при описании процесса получения фосфора в учебной и справочной литературе, опубликованной до второй четверти прошлого столетия, но и в современных научно-технических кругах теория еще находит себе признание. Так, к ней присоединились Е.Е.Бабкин, К.Е. Загвоздкин и Ю.М. Рабинович [4], исследовавшие кинетику и механизм восстановления фосфора из фосфоритов.

В 1913 г. Нильсен [5] высказал предположение, что при нагревании смеси фосфата кальция, углерода и кремнезема процессу восстановления предшествует образование силикофосфатов кальция, которые в дальнейшем и взаимодействуют с углеродом, давая фосфор, окись углерода и силикаты кальция. Это предположение, однако, не нашло себе признания.

В 1928 г. Джекоб и Рейнольдс [6] выступили с доказательствами, что механизм восстановления трикальцийфосфата углеродом, как в отсутствие кремнезема, так и в его присутствии [7] состоит в том, что фосфат кальция при высокой температуре диссоциирует на оксид кальция и фосфорный ангидрид – первой стадии. Во второй стадии фосфорный ангидрид восстанавливается углеродом с образованием оксида углерода и фосфора.

I стадия $Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5$ (1.4)

II стадия P2O5 + 5C = P2 + 5CO (1.2)

Суммарно $Ca_3(PO_4)_2 + 5C = P_2 + 5CO + 3CaO$ (1.5)

При наличии в реагирующей смеси кремнезема он реагирует с образующимся в первой стадии оксидом кальция с образованием силикатов, выводит ее, таким образом, из сферы реакции и тем самым сдвигает равновесие реакции (4) вправо. Эту теорию поддерживает А.П. Любан [8].

В 1932 г. Франк и Фюльднер (9) опубликовали новую теорию восстановления трикальцийфосфата углеродом, которая также предполагает, что процесс протекает в две стадии, но в первой стадии фосфат восстанавливается углеродом до фосфида кальция, а во второй фосфид реагирует с фосфатом с образованием оксида кальция и фосфора.

I стадия: $5Ca_3(PO_4)_2 + 40C = 5Ca_3P_2 + 40CO$ (1.6)

II стадия: 3Ca3(PO4)2 + 5Ca3P2 = 24CaO + 8P2 (1.7)

Суммарно $Ca_3(PO_4)_2 + 5C = P_2 + 5CO + 3CaO$ (1.5)

К этой теории присоединились К. Загвоздкин, П.М. Лукьянов и Марковский Л.Я., Пестов Н. и А.И. Шерешевский [8].

Заметим, что в изложенных схемах механизмов первые стадии процесса являются, по мнению их авторов, наиболее медленными, следовательно, определяющими скорость процесса в целом.

К.Ф. Павлов и И.И. Палее в «Очерках по химической технологии» высказывают предположение, что «при работе фосфорной печи практически восстановителем фосфора из пентоксида является кремний, восстанавливающийся в условиях кислой плавки из SiO_2 углеродом». Авторы предполагают, что первичным актом восстановительного процесса является выделение из трикальцийфосфата фосфорного ангидрида, а вторичным – взаимодействие его с кремнием.

П.В. Гельд, В.Г. Власов и Н.Н. Серебренников [10] предложили новую теорию процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом, которая трактует восстановительный процесс, как процесс, состоящий, по крайней мере, из двух стадий.

В первой стадии фосфат восстанавливается оксидом углерода до фосфора, при этом оксид углерода окисляется до углекислоты, а во второй стадии углекислота восстанавливается углеродом до оксида углерода.

I стадия $Ca_3(PO_4)_2 + 5CO = 3CaO + P_2 + 5CO_2$ (1.8)

II стадия $5CO2 + 5C = 10\ CO$ (1.9)

$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3CaO + P_2 + 5CO$ (1.5)

В этой схеме, по мнению П.В.Гельда, В.Г. Власова и Н.Н. Серебренникова, наиболее медленной стадией является вторая.

Многочисленность предложенных и взаимно исключающих друг друга теорий восстановительного процесса подчеркивает его сложность. Отсутствие однозначных, добытых непосредственно опытом, доказательств реальности любой из вышеприведенных теорий объясняется исключительными экспериментальными трудностями, с которыми приходится встречаться при исследовании такого высокотемпературного процесса, как восстановление трикальцийфосфата углеродом.

Как видно, авторы описанных выше теорий, пытались осветить только одну сторону процесса – его химизм и совершенно не уделяли внимания элементарным физическим процессам, которые в сумме с химическими и составляют процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом. Этот односторонний подход к решению теоретической проблемы привел к созданию недолговечных противоречивых и односторонних теорий, которые не выдерживали испытаний на практике.

Все описанные выше схемы трактуют восстановительный процесс как процесс, состоящий из двух последовательно протекающих реакций. Почти во всех схемах первые стадии процесса являются реакциями, которые в интересующем нас интервале температур протекают медленнее, чем реакции вторых стадий и, следовательно, их скорость определяет скорость суммарного процесса. Исключение составляет первая стадия схемы П.В. Гельда, В.Г. Власова и Н.Н. Серебренникова [10].

Для обоснования предложенных теорий, точнее, для обоснования реальности первых стадий предложенных схем восстановления трикальцийфосфата углеродом их авторы пользовались преимущественно

косвенными аргументами. Что касается вторых стадий процесса, то они непосредственно подтверждаются опытными данными.

Чтобы ориентироваться в условиях течения вышеуказанных элементарных и суммарных реакций восстановительного процесса, Н.Н. Постников [8] с помощью энтропийных уравнений рассчитал изменения термодинамического потенциала и равновесные упругости реакций этих стадий.

1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

Расчет изменения термодинамического потенциала производился по методу М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана.

$$\Delta G^0_{т} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T[Mo\Delta a + M_1\Delta в + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c^{-}], \quad (1.10)$$

где ΔH^0_{298} – стандартный тепловой эффект реакции; ΔS^0_{298} – стандартное изменение энтропии; многочлен в скобках выражает зависимость теплоемкости от температуры. Уравнение изменения изобарного потенциала, записанное в такой форме, отличаясь высокой точностью, значительно упрощает расчеты, так как коэффициенты многочлена (Mo, M_1 и т.д.) рассчитаны и имеются в таблицах.

В тех случаях, когда отсутствовали достоверные данные по теплоте образования, теплоемкости и энтропии, расчет производили по приближенному уравнению:

$$\Delta G^0_{т} = DH^0_{298} - T\Delta S^0_{298}. \quad (1.11)$$

Упругости реакций рассчитывали по уравнению

$$\ell g\, Kp = \ell g^{pn} = -\frac{\Delta G^0_{т}}{4{,}575\, T} \quad (1.12)$$

полагая, что жидкие и твердые реагенты взаимно нерастворимы, а равновесные давления меньше или равны стандартным. В тех случаях, когда для этого имелись необходимые данные, при расчете изменения изобарного потенциала были учтены фазовые превращения и связанные с ними изменения ΔH^0 и ΔS^0.

I. Расчет ΔG^0 и ℓgP для реакции вытеснения кремнеземом фосфорного ангидрида из трикальцийфосфата:

$$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5(газ). \quad (1.1)$$

Расчет был произведен по приближенному уравнению, так как отсутствуют надежные данные по термическим константам для P_2O_5. В связи с этим не учитывались эффекты фазовых превращений в твердом состоянии в кремнеземе, но $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в трикальцийфосфате при 1373К: $\Delta H^0 = 4{,}5$ ккал, а $\Delta S^0 = 3{,}28$ э.е. учтено. Также учитываются эффекты плавления, причем плавление кремнезема как плавление кварца: $\Delta H^0 = 3{,}4$ ккал при 1983 К, $\Delta S^0 = 1{,}7$ э.е.; плавление метасиликата $CaSiO_3$ – как плавление псевдоволластонита высокотемпературной формы $\Delta H^0 = 13{,}4$ ккал; $T_{пл} = 1817$ К, $\Delta S^0 = 7{,}37$ э.в. Непосредственных измерений теплоты плавления трикальцийфосфата не производилось. Теплоту плавления можно оценить, пользуясь данными по теплотам плавления фосфатов магния и стронция. Основываясь на этих данных, оценим теплоту плавления трикальцийфосфата в 15 ккал.: Тпл = 2003 К и $\Delta S^0 = 7{,}48$ э.е.

Теплоты образования принимаем:

$Ca_3(PO_4)_2 = 983$ ккал; кварц $SiO_2 = 208{,}3$ ккал, $CaSiO_3$ волластонит = = 377,9 ккал; $CaSiO_3$ – псевдоволластонит = 376,6 ккал;

$P_4O_{10\ газ} = 685$ ккал; $P_4O_{10} = 2P_2O_5 + 5O$ ккал.

Энтропии принимаем:

β - $Ca_3(PO_4)_2 = 57{,}6$ э.е.; α - $Ca_3(PO_4)_2 = 56{,}4$ э.е; SiO_2 кварц = 10,1 э.е; $CaSiO_3$ – волластонит = 19,6 ; Ca SiO_3 – псевдоволластонит = 20,9 э.е.; P_2O_5 – 62,2 э.е; $P_4O_{10} = 2P_2O_5 = 35{,}0$ э.е.

Находим $\Delta H^0, \Delta S^0, \Delta G^0$:

1) $\Delta H^0_{298} = 983+3\cdot208{,}3-3\cdot377{,}9-342{,}5+25{,}0 = 157{,}3$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57{,}6-3\cdot10{,}1+3\cdot19{,}6+62{,}2 + 17{,}5 = 50{,}6$ э.е.

$\Delta G^0_{298} = 157300 - 298\cdot50{,}6 = 142200$ кал.

$\Delta G^0_{1200} = 157300 - 1200\cdot50{,}6 = 96700$ кал.

Превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в $Ca_3(PO_4)_2$ и в $CaSiO_3$, протекающие при 1373 и 1423К, учитываем при 1400 К.

2) $\Delta H^0_{1400} = 983+4{,}5+3\cdot208{,}3-3\cdot376{,}9+25 = 165{,}7$ ккал.

$\Delta S^0_{1400} = -56{,}4+3{,}28-3\cdot10{,}1+3\cdot20{,}9+62{,}2 + 17{,}5 = 59$ э.е

$\Delta G^0_{1400} = 165700 - 1400\cdot59{,}0 = 83100$ кал

$\Delta G^0_{1800} = 165700 - 1800\cdot59{,}0 = 59500$ кал.

Плавление $Ca_3(PO_4)_2$, SiO_2 и $CaSiO_3$ учитываем, начиная с 2000 К; плавление этих солей и окисла имеют место соответственно, при 2003 К, при 1983 К и при 1817 К:

$\Delta H^0_{2000} = \Delta H^0_{1400} + 15{,}0+3\cdot3{,}4+3\cdot13{,}4 = 231{,}1$ ккал.

$\Delta S^0_{2000} = ?S^0_{1400} + 7{,}48 + 3 \cdot 1{,}7 + 3 \cdot 7{,}37 = 93{,}7$ э.е

$\Delta G^0_{2000} = 231100 - 2000 \cdot 93{,}7 = 43600$ кал

$\Delta G^0_{2200} = 231100 - 2200 \cdot 93{,}7 = 24800$ кал

$\Delta G^0_{2400} = 231100 - 2400 \cdot 93{,}7 = 6100$ кал

$\Delta G^0_{2500} = 231100 - 2500 \cdot 93{,}7 = -1400$ кал.

По данным ΔG^0_T рассчитываем ℓgP уравнение (1.12) и сводим в таблицу 1.1.

Таблица 1.1. **Изменение ΔG^0_T и ℓgP реакции $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$**

T, K	298	1200	1400	1800	2000	2200	2400	2500
ΔG^0	142,9	96,7	83,1	59,5	43,6	24,8	6,1	-1,4 ккал
ℓg	-105,0	-17,65	-12,96	-7,26	-4,77	-2,47	-0,56	+0,1224 атм.

Итак, расчеты показывают, что равновесие реакции (1.1) при температурах до 1800 К сдвинуто в сторону трикальцийфосфата и упругость реакции в 1 атм достигается при очень высоких температурах – порядка 2500 К. Эти данные дают основание считать, что вероятность вытеснения кремнеземом фосфорного ангидрида в интервале практических температур 1100-1500°С чрезвычайно мала.

II. Расчет ΔG^0 и ℓgP суммарной реакции восстановительного процесса в присутствии кремнезема:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 5CO + P_2 . \qquad (1.3)$$

Этот расчет был произведен по уравнению Темкина М.И. и Л.А. Шварцмана, а также без учета ΔH^0 и ΔS^0 внутрикристаллических превращений в кремнеземе, вследствие незначительности этих величин.

Внутрикристаллическое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ кварца при 846 К сопровождается тепловым эффектом всего лишь в 180 кал и изменением энтропии на 0,21 э.е. Также переход α кварца $\rightarrow \alpha$ тридимит при 1143 К имеет тепловой эффект в 120 кал и изменение энтропии на 0,1 э.е. Термические константы для превращения α – тридимит $\rightarrow \alpha$ кристобалит отсутствуют.

Метасиликат кальция в этом процессе учитывается нами как волластонит, так как процесс имеет место ниже температуры превращения волластонита в псевдоволластонит 1473 К. Для расчета приняты ΔH^0_{298} для волластонита 377,9 ккал, $\Delta S^0_{298} = 19{,}6$ э,е. и $Cp = 25{,}48 + 4{,}132 \cdot 10^{-3}$, $T - 4{,}881 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$.

Кроме констант, использованных в предыдущем расчете, в этом расчете приняты:

ΔH^0_{208}: для C_β – граф., $\Delta H^0_{298} = 0{,}0$; для P_2 - $\Delta H^0_{298} = 20{,}7$ ккал. для CO - $\Delta H^0_{298} = 26{,}39$ ккал.

ΔS^0_{298}: для C_β – граф. - $\Delta S^0_{298} = 1{,}4$ э.е; для CO - $\Delta S^0_{298} = 47{,}32$ э.е.; для P_2 - $\Delta S^0_{298} = 52{,}18$ э.е.

Находим ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0:

$\Delta H^0_{298} = 983{,}0+3\cdot208{,}0 - 3\cdot377{,}9-5\cdot26{,}39+20{,}7 = 362{,}95$ ккал.

$\Delta H^0_{1372} = \Delta H^0_{298} + 4{,}500 = 367{,}45$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57{,}6 -7-30{,}3 + 58{,}8 +236{,}6 + 52{,}18 = + 252{,}68$ э.е.

$\Delta S^0_{1373} = \Delta S^0_{298} + 3{,}28 = 257{,}76$ э.е.

Для расчета ΔCp принимаем:

Ср β - $Ca_3(PO_4)_2$ – 55,35; α - $Ca_3(PO_4)_2$ – 54,45;

β – C граф $= 2{,}673+2{,}617\cdot10^{-3}\,T - 1{,}169\cdot10^5\,T^{-2}$;

α SiO_2 кв. $= 13{,}5 + 3{,}0\cdot10^{-3}\,T$ (выше 846°C);

$CaSiO_3 = 25{,}48 + 4{,}132\cdot10^{-3}\,T - 4{,}881\cdot10^5\,T^{-2}$ (волластонит);

$CO = 6{,}00 + 1{,}2\cdot10^{-3}\,T$;

$P_2 = 8{,}57 + 0{,}275\cdot10^{-3}\,T - 0{,}88\cdot10^5\,T^{-2}$.

Суммирование коэффициентов уравнений дает:

Ср до 1373 К $= 5{,}795-3{,}414\cdot10^{-3}\,T - 9{,}676\cdot10^5\,T^{-2}$

Ср выше 1373 К $= 6{,}695-3{,}414\cdot10^{-3}\,T - 9{,}676\cdot10^5\,T^{-2}$

Расчетные уравнения:

1) для 298 К $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$ (для T= 298 К)

2) до 1373 К $\Delta G^0 = \Delta H^0_{298} - TS\Delta S_{298} - (Mo\Delta a + M_1\Delta в + M_{-2}\Delta c')$

3) выше 1373 К $\Delta G^0 = \Delta H^0_{1400} - T\Delta S^0_{1400} - (Mo\Delta a + M_1\Delta в + M_{-2}\Delta c')$

Коэффициенты Мо, M_i и M_2 берем из таблицы. Промежуточные значения коэффициентов находим интерполяцией.

Результаты расчетов сведены в таблицу 1.2. Полученные цифры свидетельствуют о том, что в интервале температур 1450-1800К равновесие восстановительной реакции (3) сдвинуто в сторону фосфора и что упругости этой реакции значительно выше упругости вытеснения (1). Так, упругость реакции в 1 атм достигается уже при 1400-1450 К, т.е. значительно ниже, чем в отсутствие углерода.

Итак, результаты указывают, что реакция восстановления трикальцийфосфата является более вероятной, чем реакция вытеснения фосфорного ангидрида.

Таблица 1.2. **Изменение ΔG^0_T, ℓgKp и ℓg P реакции $Ca_3(PO_4)_2+5C+3SiO_2 = 3CaSiO_3+5CO+P_2$**

T, K	298	1200	1300	1400	1500	1450	1425
ΔG^0_T	287750	59230	34440	8830	-16410	-4600	+2900
ℓg Kp	-211,0	-10,80	-5,78	-1,38	+2,395	+0,694	-0,445
ℓg P	-35,15	-1,80	-0,963	-0,23	+0,399	+0,1155	-0,0732

III. Расчет ΔG^0T и ℓgP процесса диссоциации трикальцийфосфата:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3CaO + P_2O_5 \text{ (газ)}. \qquad (1.4)$$

По изложенным в первом расчете соображениям этот расчет также был произведен приближенно по формуле (11). Для расчета кроме уже известных термических констант были использованы:

ΔH^0_{298} : для CaO - ΔH^0_{298} = 151,7 ккал, ΔH^0плавл CaO = 12,24 ккал.

ΔS^0_{298} : для CaO - ΔS^0_{298} = 9,5 э.е. и плавления = 4,3 э.е.

Стандартные изменения теплосодержания и энтропии были найдены:

ΔH^0_{298} = 983-3·151,7-342.5+25 = + 210,4 ккал.

$\Delta H^0_{1400} = \Delta H^0_{298} + 4,5 = 21,49$ ккал.

$\Delta H^0_{2000} = \Delta H^0_{1400} + 15,0 = 229,9$ ккал.

$\Delta H^0_{2900} = \Delta H^0_{2000} + 3\cdot 12,24 = 266,62$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57,6 + 3\cdot 9,5 + 62,2 + 17,5 = 50,6$ э.е.

$\Delta S^0_{1400} = -56,4+3\cdot 9,5+62,2+17,5+3,28 = 55,08$ э.е.

$\Delta S^0_{2000} = \Delta S^0_{1400} + 7,48 = 62,56$ э.е.

$\Delta S^0_{2900} = \Delta S^0_{2000} + 3\cdot 4,3 = 75,46$ э.е.

Полученные значения ΔH^0 и ΔS^0 применялись для расчета ΔG^0_T и ℓgP, результаты которого сведены в таблицу 1.3.

Расчетные уравнения:

$\Delta S^0_{298} = 210400 - T\cdot 50,6$ до 1373 К

$\Delta S^0_{1400} = 214900 - T\cdot 55,08$ до 2003 К

$\Delta S^0_{2000} = 229900 - T\cdot 62,56$ до 2843 К

$\Delta S^0_{2900} = 265620 - T\cdot 75,46$

Таблица 1.3. **Изменение ΔG^0_T и ℓg P реакции $Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO+P_2O_5$(газ)**

T, K	1400	2000	2500	3000	3500	3600
ΔG^0_T	147900	104800	74000	40700	+2,62	-5400
ℓg P	-23,1	-11,53	-6,47	-2,96	-0,162	+0,326

Результаты расчетов показывают, что вероятность процесса термической диссоциации трикальцийфосфата в интервале 1200-1800 К еще меньше, чем вероятность процесса вытеснения. Эта реакция достигает упругости в 1 атм. при 3500-3600 К, т.е. при температуре еще более высокой, чем реакция вытеснения (1.1).

IV. Расчет ΔG^0T и ℓgP реакции восстановления трикальцийфосфата углеродом в отсутствие кремнезема:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5CO + P_2 . \qquad (1.5)$$

Термические константы, необходимые для данного расчета, использовались в предыдущих расчетах.

Вычисление ΔH^0 и ΔS^0:

$\Delta H^0_{298} = 983,0 - 4,55,1 - 5 \cdot 26,39 + 20,7 = 416,65$ ккал.

$\Delta H^0_{1372} = \Delta H^0_{298} + 4,5 = 421,15$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57,6 - 7 + 3 \cdot 9,5 + 5 \cdot 47,32 + 52,18 = + 252,68$ э.е.

$\Delta S^0_{1373} = -56,4 - 7 + 3,28 + 3 \cdot 9,5 + 5 \cdot 47,32 + 32,18 = 257,16$ э.е.

Расчет ΔCp:

Для CaO принимаем $Cp_{CaO} = 11,87 + 0,767 \cdot 10^{-3} T - 1,646 \cdot 10^5 T^{-2}$

Суммирование коэффициентов:

а) до 1373 К

$\beta - Ca_3(PO_4)_2 - 55,32$

$5 \cdot \beta - C$ гр - $-13,365 - 13,085 \cdot 10^{-3} T + 5,845 \cdot 10^5 T^{-2}$

$3 \cdot CaO$ - $+ 35,61 + 2,301 T - 4,938 \cdot 10^5 T^{-2}$

$5 \cdot CO$ - $+ 30,00 + 6,0$

P_2 - $+ 8,57 + 0,275 T - 0,880 \cdot 10^5 T^{-2}$

$\Delta Cp = + 5,465 - 4,509 \cdot 10^{-3} T + 0,027 \cdot 10^5 T^{-2}$

б) выше 1373 К

$\beta - Ca_3(PO_4)_2 - 54,45$

$5 \cdot \beta - C$ гр - $-13,365 - 13,085 \cdot 10^{-3} T + 5,845 \cdot 10^5 T^{-2}$

$3 \cdot CaO$ - $+ 35,61 + 2,301 T - 4,938 \cdot 10^5 T^{-2}$

$5 \cdot CO$ - $+ 30,00 + 6,0$

P_2 - $+ 8,57 + 0,275 T - 0,880 \cdot 10^5 T^{-2}$

$\Delta Cp = + 6,365 - 4,509 \cdot 10^{-3} T + 0,027 \cdot 10^5 T^{-2}$

Расчетные уравнения:

$\Delta S^0_{298} = 416650 - 298 \cdot 252,68 = 341380$ кал.

до 1373 К

$\Delta G^0_T = 416650 - T \cdot 252,68 - T(Mo \cdot 5,465 + M_1 \cdot 4,509 \cdot 10^{-3} + M_{-2} \cdot 0,027 \cdot 10^5)$

выше 1373 К

$\Delta G^0_T = 421650 - T \cdot 257{,}16 - T(Mo \cdot 6{,}365 + M_1 \cdot 4{,}509 \cdot 10^{-3} + M_{-2} \cdot 0{,}027 \cdot 10^5)$

Результаты расчетов сведены в таблицу 1.4.

Таблица 1.4. **Изменение ΔG^0_T и ℓg P реакции $Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5CO + P_2$**

Т, К	298	1200	1300	1400	1500	1600	1650	1625
ΔG^0_T	341380	111290	85580	57130	31170	+4170	-8060	-1430
ℓg Kp	-251,0	-20,3	-14,28	-8,91	-4,54	-0,66	+1,068	+0,1925
ℓg P	-41,8	-3,39	-2,381	-1,485	-0,757	-0,11	+0,1778	+0,0321

Результаты этого, так же как и результаты одного из предыдущих расчетов, указывают на важнейшую роль углерода, участие которого в реакции резко сдвигает равновесие в сторону оксида кальция и фосфора.

V. Расчет ΔG^0T и ℓgP реакции, генерирующей фосфид:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO. \qquad (1.6)$$

Расчет производили по приближенному уравнению, так как нет достоверных констант для фосфида кальция.

Франк и Фюльднер [9] нашли теплоту образования фосфида кальция, равной 120±2,5 ккал. Для этого они определили калориметрический тепловой эффект реакции:

$$3CaC_2 + 2P = Ca_3P_2 + 6C - 77{,}5 \text{ ккал}. \qquad (1.13)$$

При этом они исходили из красного фосфора, чтобы избежать превращений, имеющих место при работе с белым фосфором. Что же касается качества исходного карбида кальция, то авторы его не описали, ограничившись ссылкой на высокопроцентность.

Исходя из найденной калометрической величины 77,5 ккал и приняв теплоту образования для карбида кальция 14,1 ккал, Франк и Фюльднер нашли $\Delta H^0Ca_3P_2$, равной 119,8 ккал. Оговаривая возможные источники неточностей, как-то: взаимодействие фосфора с известью, наличие высших фосфидов и т.д., они предлагают принимать за теплоту образования Ca_3P_2 величину, равную 120 ± 2,5 ккал.

Для приведения к стандартным условиям вычисленная Франком и Фюльднером величина теплоты образования должна быть исправлена, так как должен быть учтен тепловой эффект, связанный с фазовым превращением фосфора. По данным авторов, процесс

взаимодействия фосфора и карбида протекает при температуре выше 600°С. При этих температурах и нормальном давлении фосфор находится в парообразном состоянии, т.е. в этом процессе фосфор из стандартного состояния переходит в парообразное, претерпевая следующие превращения:

$$4P(\text{тв.жел.}) \rightarrow 4P_{(\text{тв красн})} \rightarrow P_4 \text{ (газ)}. \qquad (1.14)$$

Так как калориметрические измерения были произведены с красным фосфором, то при расчете стандартной теплоты образования фосфида кальция эффект превращения желтого фосфора в красный должен быть учтен, и тогда величина теплоты образования фосфида кальция получится иной, чем найденная Франком.

Приняв теплоту образования красного фосфора, равной – 4,22 ккал, стандартную теплоту образования фосфида кальция из желтого фосфора получим суммированием указанных величин. Ее величина равна 128,44 ккал. Памятуя сказанное Франком и Фюльднером о найденном ими тепловом эффекте, принимаем для расчетов теплоту образования в стандартных условиях 120±2,5 ккал. Что касается энтропии фосфида кальция, то она рассчитана по Капустинскому А.Ф. $\Delta S^0Ca_3P_2$ = = 23,7 э.е. Прочие константы, необходимые для расчета, уже встречались в предыдущих расчетах.

Вычисляем:

$\Delta H^0_{298} = 983,0 - 128 - 8 \cdot 26,39 = 643,9$ ккал.

$\Delta H^0_{1400} = \Delta H^0_{298} + 4,5 = 648,4$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57,6 - 8 \cdot 1,4 + 23,7 + 8 \cdot 47,32 = 333,5$ э.е.

$\Delta S^0_{1400} = -56,4 - 8 \cdot 1,4 + 23,7 + 8 \cdot 47,32 + 32,28 = 337,9$ э.е.

$\Delta G^0_{298} = 643900 - 298 \cdot 333,5 = 544,1$ ккал

$\Delta G^0_{1200} = 643900 - 1200 \cdot 333,5 = 241,9$ ккал

$\Delta G^0_{1400} = 648400 - 1400 \cdot 337,9 = 175,4$ ккал

$\Delta G^0_{1800} = 648400 - 1800 \cdot 337,9 = 40,4$ ккал

$\Delta G^0_{1900} = 648400 - 1900 \cdot 337,9 = 6,4$ ккал

$\Delta G^0_{1950} = 648400 - 1950 \cdot 337,9 = -9,6$ ккал

Результаты расчета сведены в таблицу 1.5.

Таблица 1.5. **Изменение ΔG^0_T и ℓg P реакции $Ca_3(PO_4)_2 + 8C = 3CaP_2 + 8CO$**

T, K	298	1200	1400	1800	1900	1950
ΔG^0_T	544,1	241,9	175,4	40,4	6,4	-9,6
ℓg Kp	-398,0	-43,8	-27,3	-4,86	-0,737	+1,075
ℓg P	-49,70	-5,46	-3,41	0,607	-0,092	+0,135

Итак, результаты расчетов показывают, что реакция, генерирующая фосфид, мало вероятна при низких температурах ниже 1800 К и вероятна при температуре выше 1900 К.

Результаты данного термодинамического расчета применялись для вычисления количества газовых молекул, образовавшихся в 1 мл реакционного объема для температур 1200, 1400 и 1800 К по формуле:

$$\frac{P}{760} \cdot \frac{N_L \cdot 273}{T},$$

где P – давление газовой фазы реакции в атм; N_L – число Лошмидта, равное $2{,}71 \cdot 10^{19}$; T – абсолютная температура; 760 – нормальное атмосферное давление в мм рт. ст.; 273 – разность между абсолютной и стоградусной шкалой.

Таблица 1.6. **Число в 1 см³ газовых молекул, образующихся при реакциях (1.1, 1.3–1.6)**

T^0, К	Реакция	1	3	4	5	6
1200	Число газовых молекул	$3{,}4 \cdot 10^{1}$	$1{,}0 \cdot 10^{17}$	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	$2{,}5 \cdot 10^{15}$	$3{,}8 \cdot 10^{12}$
1400	«	$5{,}8 \cdot 10^{5}$	$3{,}0 \cdot 10^{18}$	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{17}$	$3{,}5 \cdot 10^{14}$
1800	«	$2{,}3 \cdot 10^{11}$	–	$2{,}6 \cdot 10^{3}$	–	$1{,}0 \cdot 10^{18}$

Результаты проведенных расчетов позволяют высказать об исследуемых реакциях следующие соображения:

а) при 1400 К (1127°С) наиболее вероятна реакция (1.3), менее вероятны в этих условиях реакции (1.6) и (1.1). Как это будет видно из дальнейшего, действительно, при 1400 К реакция вытеснения кремнезема (1.1) не имеет места, а восстановление фосфата в отсутствие кремнезема (1.5) протекает в меньшей степени, чем восстановление фосфата в присутствии кремнезема (3). Опыт показывает, что, если при 1200°С реакция (1.3) за час протекает на 60%, а реакция (1.5) на 10%, то реакция (1.1) не имеет места.

Сопоставляя итоги реакций с данными по упругостям, не надо забывать, что эти реакции имели место в неравновесных условиях, а потому как это сопоставление, так и дальнейшие могут служить лишь для ориентировки предпочтительности того или другого процесса. Что же касается реакции (1.4), то расчет указывает, что при 1400 К она невероятна. Этот вывод подтверждается опытом;

б) при 1800 К (1527°С) упругость реакций (1.3) и (1.5) много выше атмосферы. Реакция (1.6) становится вполне вероятной, что подтверждается опытами.

Хотя расчет показывает, что реакция (1.1) также вероятна, но опыт не подтверждает результатов расчета и указывает, что этот процесс не имеет места.

Реакция (1.4) мало вероятна и действительно, как показывает опыт, в этих условиях диссоциация трикальцийфосфата не имеет места;

в) крутой наклон кривых $\ell g\, P$ для реакций (1.3) и (1.5) указывает, что основное влияние на ход этих реакций оказывает температура. И, действительно, как в дальнейшем будет показано, степень восстановления фосфата по реакции (1.5) при 1200°С протекает лишь на 10%, а при повышении температуры до 1300°С степень восстановления достигает уже 60%.

Итак, в рассматриваемом температурном интервале, который принят в соответствии с практическим температурным интервалом производственных печей, наиболее вероятны реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2+5C+3SiO_2 = 3CaSiO_3+5CO+P_2 \qquad (1.3)$$

и

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5CO + P_2 \qquad (1.5)$$

и наименее

$$Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5. \qquad (1.4)$$

Что же касается реакций:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO \qquad (1.6)$$

и

$$Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5, \qquad (1.1)$$

то их вероятность требует особого рассмотрения.

1.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

1.3.1. Влияние температуры

Зависимость степени восстановления трикальцийфосфата от температуры и времени изучалась всеми исследователями этого процесса.

Согласно исследованиям Н.Н. Постникова [8], в отсутствие кремнезема скорость восстановления наиболее резко возрастает в интервале температур 1300-1400°С, а в присутствии кремнезема в интервале температур 1200-1300°С. В отсутствие кремнезема степень восста-

новления при 1200°С равна 1,2%, при 1300°С – 13,6%, а при 1400°С – 87,1%, т.е. в первом случае при увеличении температуры на 100°С степень восстановления увеличивалась на 12%, а во втором – на 73,5%.

Аналогичная картина наблюдается и при восстановлении трикальцийфосфата в присутствии кремнезема. Степень восстановления при 1100° равнялась 4,8%, при 1200°С – 24,4%, а при 1300°С – 85,9%, т.е. ее рост в интервале 1100-1200°С был равен 20%, а в интервале 1200-1300°С – 62%. Полученные данные свидетельствуют об одинаковом характере зависимости от температуры степени восстановления трикальцийфосфата углеродом как в отсутствие, так и в присутствии кремнезема.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что основным фактором, определяющим скорость этого процесса, является температура. Начало заметного восстановления трикальцийфосфата в отсутствие кремнезема лежит около 1100°С. Следует обратить внимание на совпадение температуры начала заметного восстановления трикальцийфосфата углеродом в отсутствие кремнекислоты с температурой превращения $\alpha - Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow \beta\ Ca_3(PO_4)_2$, точно установленной Э.В. Брицке и Б.К. Веселовским и равной 1100°С ± 5°С.

Все это указывает на вероятность диффузионного характера этого процесса.

1.3.2. Влияние качества и количества углерода

Исследованиями Н.Н. Постникова [8] установлено, что увеличение нормы углерода в шихте до 500% против стехиометрии значительно повышает степень восстановления при низких (1200°С) температурах. При 1300°С положительное влияние избытка углерода ограничивается пределами 150-200%. Влияние избытков реагентов-углерода – при низких температурах опыта также может быть связано с диффузионным характером процесса. Это соображение подтверждается опытами автора, показавшим, что при более высоких температурах 1500-1550°, очевидно, на фоне высоких скоростей диффузии влияние избытка углерода сказывается менее заметно (табл. 1.7).

Таблица 1.7. **Влияние избытка углерода (ацетиленовая сажа) на восстановление трикальцийфосфата; t = 1500-1550°С; время 20 мин)**

Норма углерода в % от стехиометрии (5)	85	100	150	200	250	300
Степень восстановления, %	88,8	97,4	97,0	96,5	98,2	98,8

Что касается влияния качества (природы) углеродистого восстановления, то различие в реакционной способности выступает при низких температурах и нивелируется при высоких. По своей восстановительной способности углеродистые материалы располагаются в ряд, соответствующий, примерно, ряду их температур воспламенения (табл. 1.8).

Таблица 1.8. **Температуры воспламенения углеродистых восстановителей**

Углеродистые материалы	Повышение восстановительной способности				
	кокс нефтяной	графит	антрацит	кокс металлург.	древесный уголь
Температура воспламенения, ^{0}C	470	560	500	460	250

По данным автора, ацетиленовая сажа реагирует с трикальцийфосфатом менее активно, чем металлургический кокс, а именно: при 1300^{0}C степень восстановления трикальцийфосфата сажей равна лишь 14%, в то время как кокс восстанавливает на 46%. При 1500^{0}C степени восстановления оказались соответственно равными 93,7 и 96,8%, а при 1600^{0}C – 96,4 и 98,2%. Во всех случаях норма углерода была взята трехкратная; время опыта – 20 мин; шихта брикетировалась.

Различие в эффективности углерода ацетиленовой сажи и кокса, очевидно, связано с его предисторией. Ацетиленовая сажа, как известно, получается при очень высоких температурах, в полтора-два раза превышающих температуру коксования.

Следовательно, процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом зависит и от количественных соотношений фосфат-углерод, а также от качества (природы) углеродистого восстановителя.

1.3.3. Влияние кремнекислоты

Кремнекислота оказывает значительное влияние на скорость процесса не только количеством, введенным в шихту, но и своим фазовым составом. Установлено, что влияние количества кремнезема наиболее четко выступает при низких температурах, и, что наиболее интенсивно действуют первые дозы введенной кремнекислоты. Так, если при температуре 1200^{0}C степень восстановления при введении в шихту только 1/3 нормы (1.3) увеличивается более чем вдвое, то при дальнейшем увеличении количества кремнекислоты рост степени восста-

новления резко замедляется. Такой же характер имеет и ход процесса при 1300°С.

Необходимо подчеркнуть, что при температуре 1300°С увеличение количества кремнезема в шихте свыше, чем это соответствует образованию трикальцийдисиликата $Ca_3Si_2O_7$, почти не влияет на увеличение степени восстановления. Кремнезем, введенный в шихту в количестве, большем, чем это, примерно, соответствует образованию трикальцийдисиликата, возгоняется, переходя в пыль.

Существенное значение имеет установление влияния фазового состава кремнезема на скорость восстановительного процесса. А.П. Любан [8] установил, что в интервале температур 1100-1300°С скорость восстановления фосфата при введении в шихту аморфной кремнекислоты всегда выше, чем при введении кристаллической.

Итак, можно считать установленным влияние на процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом не только количества, но и фазового состава кремнекислоты, что противоречит теориям Франка и Фюльднера, а также П.В. Гельда, В.Г. Власова и Н.Н. Серебренникова [9, 10].

Эти данные не дают ответа о роли кремнезема и не освещают кинетику силикатообразования, т.е. два вопроса, очень важные для понимания сущности процесса восстановления фосфатов, не имеют ответа. Этот пробел был восполнен исследованиями Н.Н. Постникова [8], который сделал следующие выводы:

1. При восстановлении трикальцийфосфата углеродом в присутствии кремнезема процесс силикатообразования протекает с получением трикальцийдисиликата. Основные силикаты кальция: трехкальциевый силикат и ортосиликат, а также метасиликат, практически отсутствуют.

2. В продуктах восстановления трикальцийфосфата углеродом в присутствии кремнезема свободной окиси кальция не найдено.

3. Так как основным силикатным продуктом процесса является трикальцийдисиликат, то теоретические и практические расчеты следует проводить с учетом образования именно этого силиката.

1.3.4. Влияние глинозема

Влияние глинозема на процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом было освещено в работах [7, 8].

Доказано, что фосфор практически возгоняется нацело при полной замене кварцита бокситом. В этих опытах шихта составлялась из

апатитового концентрата, древесного угля и боксита. Порошкообразная смесь брикетировалась и в виде брикетов 0,8х0,8х0,8 см загружалась в лабораторную однофазную дуговую электропечь. Перед опытом электропечь продувалась инертным газом. Периоды между сливом шлака определялись по показанию амперметра и по положению электрода и колебались между одним и двумя часами. Загрузка брикетов в печь производилась небольшими порциями по 0,5-1,0 кг.

Результаты опытов показывают, что в фосфорной шихте кварц может быть полностью заменен бокситом и при этом будет достигнута высокая степень восстановления фосфата – 96-97%, даже при незначительном содержании SiO_2 в шлаках – 6-17%. Кремнезем является неизбежной примесью в сырье и в большей части находится в связанном виде.

Так как шлаки по своему составу близко подходят к составу глиноземистых цементов, то они подвергаются испытаниям на гидравлические свойства. Показано, что они обладают способностью схватываться при замешивании с водой, сохраняют постоянство объема и т.д. Следовательно, этот вариант возгонки представляет интересный объект для дальнейшего исследования.

При низких температурах глинозем оказывает меньшее влияние на степень восстановления, чем кремнезем. При высоких температурах различие в воздействии глинозема и кремнезема стирается [7].

Интересны опыты А.П. Любана [8], установившие отрицательное влияние кристаллической окиси алюминия по сравнению с аморфной.

Итак, можно констатировать, что кремнезем может быть полностью заменен глиноземом и что введенный в шихту глинозем, а также и кремнекислота оказывают влияние на процесс восстановления трикальцийфосфата не только своим количеством, но и фазовым составом, что противоречит большинству вышеизложенных теорий.

1.3.5. Влияние алюмосиликатов

Алюмосиликаты, как это показано в работе [8], могут полностью заменять кремнезем в процессе восстановления трикальцийфосфата углеродом.

Эти опыты были проведены в однофазной лабораторной электропечи. Шихта состояла из смеси дробленных апатито-нефелиновой руды и древесного угля или фосфоритов, древесного угля и миасскита – полевошпатная горная порода.

Результаты опытов показывают, что в фосфорной шихте кремнезем может быть заменен алюмосиликатами и при этом было достигнуто практически полное восстановление фосфата (97-100%). Результаты этих опытов по замене кремнезема на алюмосиликаты не укладывается в рамки вышеизложенных теорий Обертэна и Боблике, а также Джекоба и Рейнольдса.

1.3.6. Влияние щелочных солей

Влияние щелочных солей на повышение степени восстановления трикальцийфосфата было доказано многими исследователями [11].

Найдено, что по мере уменьшения в апатито-нефелиновой руде нефелина, процесс возгонки фосфора без добавки кремнезема протекает с меньшей эффективностью и, кроме того, получившиеся шлаки имели высокую вязкость. Так, если при руде, содержащей 24-25% P_2O_5, возгонка протекала без затруднений, то затруднения со сливами шлака встречались при работе на руде, содержащей – 28% P_2O_5. Добавка к этой руде каменной соли в небольших количествах повышает степень возгонки фосфора.

Таким образом, был установлен также верхний предел (по содержанию P_2O_5) самоплавкости апатито-нефелиновых руд, а именно, было найдено, что на шихтах, приготовленных из руд, более богатых по содержанию P_2O_5, чем 24-25%, получались очень вязкие шлаки; при этом степень восстановления фосфата была значительно ниже, чем при работе на бедных рудах.

Влияние хлористого натрия на степень возгонки фосфора показывает, что введение хлористого натрия в шихту, составленную из фосфата, кремнезема и угля, увеличивает возгонку более чем в 2 раза уже при 1150^0. Эффективность действия хлористого натрия понижается по мере повышения температуры. Что касается влияния различных солей натрия, то, как показывает опыт, наиболее эффективной добавкой является хлористый натрий, так как сульфатные и содовые шихты дают шлаки с высоким содержанием P_2O_5 – 4,6 и 2,8%, а шлаки шихт с хлористым натрием содержат лишь 0,84% P_2O_4.

Из приведенных данных, несомненно, следует, что введенная в шихту каменная соль повышает степень восстановления трикальцийфосфата углерода **особенно при низких температурах и в отсутствие кремнезема**.

1.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ПЕРВЫХ СТАДИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Возможность вытеснения фосфорного ангидрида из трикальцийфосфата кремнеземом неоднократно подвергалась экспериментальной проверке, так как этот процесс мог бы иметь большое практическое значение, но все попытки добиться вытеснения фосфорного ангидрида кремнеземом при нормальном давлении окончились безрезультатно.

Автор работы [8] установил отсутствие возгонки фосфорного ангидрида из трикальцийфосфата даже при 6-часовом прокаливании смесей трикальцийфосфата и кремнезема в соотношении 1:3 и 1:6 (мол) в токе азота при 1300° и 1500°С.

Е.Е. Бабкин, К.И. Загвоздкин и Ю.М. Рабинович [4] добились полного вытеснения фосфорного ангидрида из трикальцийфосфата кремнекислотой при нагревании смеси фосфата и кремнезема только в высоком вакууме. Результаты этих опытов представляют несомненный теоретический интерес. Они показывают, что только применяя высокий вакуум, можно добиться положительных результатов.

1.4.1. О термической диссоциации трикальцийфосфата

Автор [8] не нашел изменения в трикальцийфосфате после 6-8-часового его прокаливания в токе азота в интервале температур 1100-1500°С. Точно также Гернсей не наблюдал потери фосфорного ангидрида из трикальцийфосфата при прокаливании его в водородном пламени. К такому же результату привели опыты А.П. Любана [8], который прокаливал трикалийфосфат в токе азота при 1300-1500°С. Тромель при исследовании системы $CaO–P_2O_5$ нашел, что $Ca_3(PO_4)_2$ плавится при 1730°С конгруентно.

Результаты этих опытов полностью совпадают с теоретическими расчетами и показывают необоснованность теории Джекоба и Рейнольдса.

1.4.2. Об образовании фосфида кальция при восстановлении трикальцийфосфата углеродом

Упоминание об образовании фосфида кальция при восстановлении трикальцийфосфата углеродом мы находим у Муассана и Рено, которые получили фосфид кальция, восстанавливая трикальцийфосфат в

электрической дуге Петрова, т.е. при очень высокой температуре и при избытке углерода [8].

Торпе [8] утверждал, что углерод восстанавливает трикальцийфосфат только в фосфид. Наличие фосфида кальция при восстановлении трикальцийфосфата углеродом отмечается и в более поздних исследованиях [6], а также в работах Е.Е. Бабкина, К.И. Загвоздкина и Ю.М. Рабиновича [4], а также Франка и Фюльднера [9], в которых образованию фосфидов уделялось особое внимание.

В табл. 1.9 приведены результаты анализов продукта восстановления трикальцийфосфата углеродом на содержание в них фосфида кальция.

Таблица 1.9. **Содержание фосфида кальция в продуктах восстановления трикальцийфосфата углеродом в зависимости от температуры и времени; избыток углерода 500%.** По данным [6]

№	Время	Температура	Ca_3P_2 в остатке	% фосфора, превращенного в Ca_3P_2	% возгонки
1	60	1200	Нет	Нет	19,1
2	60	1250	«	«	50,5
3	60	1300	0,026	0,064	86,9
4	60	1400	0,025	0,061	88,6
5	2,5	1500	0,019	0,051	60,1
6	5,0	1500	0,023	0,057	82,7
7	7,5	1500	0,046	0,101	93,4
8	10,0	1500	0,076	0,173	98,4

Эти результаты показывают, что при больших избытках углерода (500%) фосфид кальция появляется в чрезвычайно незначительном, но более или менее постоянном количестве, при температурах 1300-1500°С и сосуществует с невосстановленным фосфатом. Последний находится в количестве, намного превышающем стехиометрические нормы по уравнению (7). При температурах ниже 1300° фосфид даже при таких высоких избытках углерода не был найден.

Наряду с этим во всех опытах, в которых отмечается наличие фосфида, в пределах восстановления всегда присутствует также и карбид кальция. На наличие карбида кальция никто из указанных исследователей [4, 6, 9] не обратил внимания и не придал этому факту должного значения.

Необходимо отметить, что содержание карбида кальция с повышением температуры опыта имеет совершенно четкую тенденцию к росту и всегда превосходит по своему количеству содержание фосфида.

По теории Франка и Фюльднера [9], в первой стадии восстановительного процесса фосфат реагирует с углеродом с образованием фосфида по реакции

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO.$$

На ход этой реакции решающее влияние оказывает количество углерода, введенное в процесс, и активность восстановителя. Поэтому естественно ожидать, что с увеличением нормы углерода, а также его активности в продуктах реакции количество фосфида будет расти. Количество фосфида должно также расти с повышением температуры нагревания фосфатно-углеродной шихты.

Результаты опытов [8] показывают, что при низких температурах до 1500^0 фосфид кальция в продуктах реакции отсутствует и появляется в измеримых количествах только при более высоких температурах и при больших избытках углерода; при малых нормах углерода – 100-150% при всех температурах фосфид в продуктах реакции практически отсутствует. При двойной норме углерода 200% фосфид обнаруживается при температурах, близких к температуре плавления трикальцийфосфата $1700\text{-}1750^0$. В этих условиях содержание фосфида не имеет тенденции к постоянному росту с увеличением нормы углерода, а колеблется в некоторых пределах.

Необходимо также отметить, что для гидроксил-апатита появление измеримых количеств фосфида отмечается при более высокой температуре, чем для трикальцийфосфата.

Таким образом, установлено, что процесс образования фосфидов кальция не зависит от количества углерода, введенного в шихту, что скорости реакций генерирующей и потребляющей фосфид не соответствуют теории Франка и Фюльднера и что появление фосфида кальция в продуктах реакции зависит главным образом от температуры реакции. Этот вывод находит себе подтверждение и в результатах опытов других исследователей [4, 6, 9].

Приведенный выше термодинамический расчет равновесия реакции, генерирующей фосфид, показывает, что оно сдвинуто в сторону фосфида только при высоких температурах, не ниже 1700 К. Кроме

того, другие реакции, как-то реакции (1.3) и (1.5), во всем температурном интервале являются более вероятными, так как их упругости всегда выше, чем упругости реакции (1.6). Следовательно, эти реакции всегда будут предпочтительнее реакции фосфидообразования.

Таким образом, результаты расчетов и результаты опытов, показывающие отсутствие фосфида при низких температурах, полностью соответствуют друг другу.

Полученные данные свидетельствуют о том:

1) что в опытах, проведенных при постоянной температуре, количество фосфида кальция, образующееся при восстановлении трикальцийфосфата, не зависит от количества и качества углерода, введенного в шихту;

2) что фосфид кальция в измеримых количествах появляется только при высоких температурах 1600^{0}С и выше – в области, близкой к температуре плавления трикальцийфосфата и при весьма больших избытках углерода 250-300%, т.е. в условиях, облегчающих восстановление окиси кальция диффузионные процессы.

Таким образом, доказано отсутствие зависимости, как того требует теория Франка и Фюльднера, степени фосфидообразования от количества и качества углерода, введенного в процесс, и подтверждается правильность выводов из термодинамического расчета о решающем значении температуры.

1.4.3. Об образовании карбида кальция в процессе восстановления трикальцийфосфата углеродом

В процессе исследования динамики фосфидообразования было сделано наблюдение, что в продуктах восстановления трикальцийфосфата углеродом, даже в тех, которые были получены при невысоких температурах, присутствует карбид кальция, что подтвердил анализ опытов других исследователей [4, 6, 9].

Чтобы уточнить это наблюдение, автором [8] были проведены несколько серий опытов с целью выявления условий образования карбида кальция и установления связи между процессами карбидо- и фосфидообразования.

Исследования были проведены в интервале температур 1200-1800^{0}С. В качестве восстановителя применялись ацетиленовая сажа и литейный кокс; норма углерода 300%. Методика была та же, что и в предыдущих опытах.

Установлено, что продолжительность нагревания фосфата с тройным количеством углерода не влияет на содержание фосфида и карбида в продуктах реакции, что фосфид и карбид кальция появляются в продуктах реакции одновременно: что при низких температурах содержание и фосфида и карбида незначительно и что при высоких температурах, даже при малой продолжительности опыта, количество карбида всегда выше количества фосфида.

Фосфид кальция при температурах 1600°С и выше является постоянной составной частью продуктов реакции, но его содержание не постоянно и с повышением температуры не имеет тенденции к непрерывному росту; в отдельных опытах его количество достигало максимальной величины 11-12%.

Карбид кальция при температурах 1600°С и выше также является постоянной составной частью продуктов реакции, количество его возрастает с повышением температуры и является, как правило, превалирующим над фосфидом.

Изложенные выводы позволяют сделать окончательное заключение:

а) фосфид кальция не является основным промежуточным продуктом восстановительного процесса, его появление следует рассматривать как результат вторичных процессов;

б) образование фосфида и карбида кальция следует рассматривать как два параллельно текущих процессов.

Образование карбида кальция в процессе восстановления трикальцийфосфата углеродом Франк и Фюльднер пытались объяснить взаимодействием фосфида кальция с углеродом по реакции:

$$Ca_3P_2 + 6C = 3CaC_2 + P_2.$$

При температуре около 600° этот процесс протекает нацело и очень интенсивно в сторону образования фосфида, но обратный процесс даже при очень высокой температуре и в вакууме идет с очень низким выходом. Так, Франк и Фюльднер не достигли полного превращения фосфида в карбид в высоком вакууме при температуре молибденой печи, прокаливая 2,5 часа смесь фосфида с большим избытком углерода. Продукт прокаливания содержал 41,2% CaC_2 и 2,8% Ca_3P_2.

В отсутствие вакуума этот процесс, несмотря на еще более высокие температуры, протекает с еще меньшей полнотой. Так, из 16,3% Ca_3P_2 в исходной смеси, после часового прокаливания при 1750°С в

атмосфере аргона в остатке было найдено 12,8% Ca_3P_2; после дополнительной получасовой прокалки в остатке найдено 11,6% Ca_3P_2.

Результаты этих опытов показывают, что карбид кальция не может рассматриваться как продукт конверсии фосфида кальция в карбид.

Скорости реакций, дающих фосфид и карбид, количественные соотношения их в продуктах реакции, ход процессов карбидообразования из извести и фосфата и т.д. позволяют утверждать, что карбид кальция является остатком после восстановления фосфата углеродом.

1.4.4. Восстановление трикальцийфосфата оксидом углерода

Возможность восстановления трикальцийфосфата оксидом углерода была предметом многочисленных исследований, результаты которых в большинстве случаев идентичны. Установлено, что оксид углерода в течение 30 мин не восстанавливает трикальцийфосфат и фторапатит даже в присутствии кремнекислоты, взятой по нормам $CaO : SO_2 = 3 : 2$, при температурах 1100, 1200 и 1300^0, но при 1400^0 оказывает уже заметное восстанавливающее действие. В этих условиях при 1400^0 степень восстановления достигает для трикальцийфосфата 23%, для апатита 24%.

Восстановление трикальцийфосфата твердым углеродом даже в отсутствие кремнекислоты достигло: при 1200^0 – 10%; при 1300^0 – 41% и при 1400^0 – 84%. Таким образом, наши опыты показывают, что в восстановительном процессе оксид углерода не является основным восстанавливающим агентом.

Такие же результаты были достигнуты Лассье , который также нашел, что в интервале температур 1000-1300^{0}C оксид углерода не восстанавливает трикальцийфосфат. Несколько иные результаты были получены Нильсеном [5]. Его опыты показали, что трикальцийфосфат в отсутствие кремнезема не восстанавливается оксидом углерода при 1250^{0}C. В присутствии SiO_2 Нильсен нашел, что при 1175^{0}C восстановление прошло всего лишь на 2%.

Янсен наблюдал незначительное восстановление оксидом углерода трикальцийфосфата в отсутствие кремнезема при температуре не ниже 1300^{0}C.

Любан [8] исследовал восстановление трикальцийфосфата углеродом, оксидом углерода и водородом. Результаты его опытов показывают,

что оксид углерода при 1100°С не оказывает восстанавливающего действия на трикальцийфосфат даже при продолжительности опыта один час. При 1250°С в течение часа восстановление прошло всего лишь на 3,6%.

Напомним, что Любан в этих же условиях достиг более высокой степени восстановления фосфата твердым углеродом, а именно при 1100°С было восстановлено 4%, а при 1250°С – 39%.

А.С. Микулинский и Ф.С. Марон [12] утверждают, что среда – азот или оксид углерода – не оказывают влияния на процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом.

Итак, результаты многочисленных опытов не дают оснований для утверждения, что восстановительная способность оксида углерода выше или равна восстановительной способности твердого углерода. Наоборот, эти результаты говорят о том, что восстановительная активность оксида углерода намного ниже восстановительной активности твердого углерода.

1.5. ИССЛЕДОВАНИЯ ВТОРЫХ СТАДИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Вторые стадии реакций изложенных выше теорий процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом, предложенных Обертеном и Боблике, Джекобом и Рейнольдсом, а также Франком и Фюльднером, характеризуются как реакции, протекающие с большими скоростями, чем реакции первых стадий, и, следовательно, не влияющие на кинетику процесса. В схеме П.В. Гельда, В.П. Власова и Н.Н. Серебренникова предполагается, что наиболее медленной является реакция второй стадии.

Итак, скорость суммарного процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом, в соответствии с теориями Обертена и Боблике, Джекоба, и Рейнольдса, не должна лимитироваться скоростью восстановления углеродом фосфорного ангидрида, а по теории Франка и Фюльднера – скоростью восстановления трикальцийфосфата фосфидом кальция. По теории же П.В. Гельда, В.П. Власова и Н.Н. Серебренникова она лимитируется скоростью регенерации оксида углерода за счет восстановления углекислоты углеродом.

1.5.1. Восстановление фосфорного ангидрида углеродом

Восстановление фосфорного ангидрида углеродом протекает полностью и быстро, как это показано Э.В. Брицке, Н.Е. Пестовым и Н.Н. Постниковым [8], уже при 600°С.

Следовательно, при температуре восстановления фосфата 1200-1400° этот процесс протекает с весьма высокими скоростями, что отмечено также Джекобом и Рейнольдсом [6] и поэтому не может лимитировать скорость суммарной реакции.

1.5.2. Взаимодействие трикальцийфосфата с фосфидом кальция

По схеме Франка и Фюльднера во второй стадии восстановительного процесса происходит взаимодействие фосфида-продукта реакции первой стадии – с фосфатом с образованием фосфора и окиси кальция. Эта реакция:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 8P_2, \qquad (1.7)$$

протекающая в соответствии с теорией Франка и Фюльднера при более низких температурах, чем реакции первой стадии [9], была изучена как в прямом, так и в обратном направлении. Они установили, что реакция имеет характер равновесия, при температурах выше 900° она идет в сторону образования оксида кальция и фосфора, что видно из табл. 1.10.

Таблица 1.10. **Восстановление трикальцийфосфата в вакууме. Соотношение фосфата и фосфида 1:1**

Температура	Время, мин	Состав продуктов реакции, %		
		Ca_3P_2	$Ca_3(PO_4)_2$	CaO
1120	45	17,6	41,5	40,3
1160	90	Нет	22,5	77,6

О качестве опыта мы не можем судить, так как этими авторами не указан состав исходного фосфида.

Чтобы ориентироваться в системе: фосфат-фосфид-известь-фосфор, был произведен расчет изменений изобарного термодинамического потенциала, который дал очень интересные результаты.

Расчет изменения изобарного термодинамического потенциала реакции:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24\ CaO + 8P_2\ . \qquad (1.7)$$

Расчет проведен в нескольких вариантах.

Первый вариант расчета произведен в соответствии с уравнением (1.7), приняв теплоту образования фосфида кальция равной 120 ккал, как было найдено Франком и Фюльднером.

Термические константы прочих участков реакции встречались в предыдущих расчетах. Стандартные изменения теплосодержания и энтропии равны:

$\Delta H^0_{298} = 3 \cdot 983 + 5 \cdot 120 - 24 \cdot 151{,}7 + 8 \cdot 20{,}7 = 73{,}8$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -3 \cdot 57{,}6 - 5 \cdot 23{,}7 + 24 \cdot 9{,}5 + 8 \cdot 52{,}18 = 354{,}1$ э.е.

Откуда ΔG^0 было найдено:

$\Delta G^0 = 73800 - 298 \cdot 354{,}1 = -31500$ кал.

Результаты расчета показывают, что если принятая $\Delta H^0 = 120$ ккал справедлива, то система фосфат-фосфид-оксид кальция-фосфор является неустойчивой уже при комнатной температуре, равновесие резко сдвинуто в сторону оксида кальция и фосфора. Следовательно, реакция должна иметь место уже при низкой температуре в условиях, когда фосфор находится в твердом состоянии (белый фосфор), а не в газообразной двухатомной форме. Поэтому уравнение (1.7) должно быть переписано так:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 16P\ (\text{тв. бел.}). \qquad (1.16)$$

Второй вариант расчета был произведен, приняв для Ca_3P_2 вычисленную [8] величину $\Delta H^0 Ca_3P_2 = 128$ ккал. Допустив по Франку и Фюльднеру, что процесс взаимодействия фосфата с фосфидом протекает с образованием двухатомной молекулы фосфора (1.7), было найдено:

$\Delta H^0_{298} = 3 \cdot 983 + 5 \cdot 128 - 24 \cdot 151{,}7 + 8 \cdot 20{,}7 = 115{,}0$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -3 \cdot 57{,}6 - 5 \cdot 23{,}7 + 24 \cdot 9{,}5 + 8 \cdot 52{,}18 = 354{,}1$ э.е.

откуда:

$\Delta G^0_{298} = 115000 - 298 \cdot 354{,}1 = 19500$ кал.

$\Delta G^0_{300} = 115000 - 300 \cdot 354{,}1 = 9000$ кал.

$\Delta G^0_{325} = 115000 - 325 \cdot 354{,}1 = \pm 0{,}0$ кал.

$\Delta G^0_{350} = 115000 - 350 \cdot 354{,}1 = -9000$ кал.

Результаты расчета показывают, что и в этом случае равновесие в системе фосфат-фосфид оказывается также сдвинуто в сторону

оксида и фосфора; реакция достигает упругости в одну атмосферу при температуре порядка 325 К. При этой температуре фосфор должен находится в жидком состоянии, а не в твердом или газообразном:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 4P_4\,(\text{газ}). \qquad (1.17)$$

При расчете для жидкого желтого фосфора принято $\Delta H^0_{плав} = 0{,}6$ ккал на моль Р и $\Delta S^0_{плав} = 1{,}89$ э.е.; $T^0_{плавл} = 317{,}3$ К [ ]; $\Delta S^0_{298}P_{жел} = 10{,}6$ э.е.

Расчет ΔH^0, ΔS^0 и ΔG^0_T для реакций:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 4P_4\,(\text{жид.}) \qquad (1.18)$$

дал следующие величины:

$\Delta H^0_{298} = 3\cdot983 + 5\cdot128\text{-}24 \cdot 151{,}7 + 4\cdot0{,}6 = 48{,}6$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -3\cdot57{,}6 - 5\cdot23{,}7 + 24 \cdot 9{,}5 + 16\cdot10{,}6 + 4\cdot1{,}89 = 113{,}9$ э.е.

$\Delta G^0_{298} = -48600 - 298\cdot113{,}9 = -82500$ кал.

Результат расчета показывает, что процесс может иметь место уже при комнатной температуре и, следовательно, ход его определяется кинетическими факторами.

Исходя из полученных данных по ΔG^0_T, рассчитаны значения ℓg P, приведенные в табл. 1.11.

Таблица 1.11. **Изменение ΔG^0_T и ℓg P реакций:**

$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24\ CaO + 8P_2$ (1.7)

$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 16P$ (тв. бел.) (1.16)

$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 4P_4$ (газ) (1.17)

$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 4P_4$ (жид) (1.18)

Реакции	Ккал или атм	Температура, К			
		298	300	325	350
7х	ΔG^0_T ккал	-31,5	–	–	–
	ℓg P атм.	+2,9	–	–	–
13х	ΔG^0_T ккал.	+9,5	9,0	-0,0	-9,0
15х	ΔG^0_T ккал.	-82,5	–	–	–

Таким образом, результаты всех вариантов расчетов показывают, что реакция фосфата с фосфидом должна протекать уже при низких температурах и что ее ход в этих условиях определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами.

Если примем за более или менее достоверные данные результаты второго варианта расчетов, то найдем, что реакция достигает равновесия при температуре около 320 К, а не при 1550 К, как это найдено Франком и Фюльднером.

Следовательно, полученные Франком и Фюльднером данные по упругости реакции не могут быть признаны равновесными и не могут быть положены в основу установления генетической связи между реакциями, генерирующими и потребляющими фосфид.

1.5.3. Восстановление углекислоты углеродом

Система углекислота-углерод-оксид углерода:

$$CO_2 + C = 2CO \qquad (1.9)$$

изучена очень подробно; накоплен богатый, неоднократно подвергавшийся обобщению теоретический и экспериментальный материал по термодинамике и кинетике этой реакции.

Из многочисленных статей и трудов, посвященных этой системе, отметим работы, опубликованные в последние годы, в которых содержатся также богатые и библиографические указания, а именно: труды А.А. Введенского, Д.А. Франк-Каменецкого, О.А. Есина и П.В. Гельда.

Равновесие в системе: $CO_2 + C = 2CO$ в интервале температур практического течения восстановительного процесса резко сдвинуто в правую сторону.

В результате исследования кинетики этого процесса установлено, что ему присущ весьма сложный механизм и что скорость процесса зависит не только от температуры и давления, но и от характера поверхности, от сорбционных процессов, от гидродинамики и от других факторов.

Для описания взаимодействия углекислоты с углеродом Франк-Каменецким были предложены две схемы:

СХЕМА А

1. $\mathbf{CO_{2(газ)} + C \rightarrow CO_{(адс)} + CO_{(газ)}}$ **– (первый порядок)** (1.19)

2. $\mathbf{CO_{2(адс)} \rightarrow CO_{(газ)}}$ **– (нулевой порядок)** (1.19)

СХЕМА Б

1. $\mathbf{CO_{2(газ)} \rightarrow CO_{2(адс)}}$ **– (первый порядок)** (1.20)

2. $\mathbf{CO_{2(адс)} + C_{тв} \rightarrow C_xO_{утв}}$ **– (нулевой порядок)** (1.21)

Образовавшийся комплекс C_xO_y разрушается либо под воздействием температуры:

3. $C_xO_{утв} \rightarrow ZC + yCO_{(газ)}$ **– (нулевой порядок)** (1.22)

Либо под ударом активной молекулы газообразной углекислоты:

4. $C_xO_{утв} + CO_2$**(газ)** $\rightarrow$ **(y + 2)CO + qC – (первый порядок)** (1.23)

Отсюда следует, что в реакции между углекислотой и углеродом существенную роль играют сорбционные процессы. Поскольку при высоких температурах физическая адсорбция практически отсутствует, то в данном случае, несомненно, мы встречаемся с хемоадсорбцией. Выяснение преимуществ той или иной схемы не является нашей задачей, тем более, что анализ описанных схем уже сделан О.А. Есиным и П.В. Гельдом. Еще раз подчеркнем сложность и многообразную зависимость процесса восстановления углекислоты углеродом.

А.Ф. Семечкова и Д.А. Франк-Каменцкий установили, что энергия активации первого этапа схемы А в первом приближении не зависит от характера углерода и колеблется в пределах 25,7-27,3 ккал. В то же время энергия активации второго этапа – разрушение образовавшихся в первом этапе комплексов – колеблется в очень широких пределах – от 22,8 до 62,9 ккал. Так как энергия активации процесса десорбции более чем в 2 раза выше энергии активации хемодесорбционного этапа, то стадия десорбции, следовательно, является определяющей. Значительное расхождение в величинах энергии активации (почти трехкратное) следует объяснить влиянием свойств поверхности и характером примесей. Что же касается величины энергии активации суммарного процесса, то по сводке Д.А. Франк-Каменецкого она также колеблется в широких пределах: от $2{,}0 \cdot 10^4$ до $9{,}0 \cdot 10^4$ кал.

Если при атмосферном давлении восстановление углекислоты наблюдается уже при низких температурах, то в вакууме взаимодействие углекислоты с углеродом становится заметным только при высоких температурах – выше 1350°С. Причем реакция между углекислотой и углеродом протекает как реакция нулевого порядка с высокой энергией активации – до 90 ккал и не зависит от давления CO_2.

Зависимость от давления становится заметной только при температурах выше 2600 К. При давлениях углекислоты в пределах десятков и сотен мм рт. столба восстановление углекислоты констатируется уже при 600-700°. В этих опытах не наблюдалось изменения суммарного

давления газов реакции. Неизменность давления в системе указывает, что при средних давлениях, как и в вакууме, реакция протекает по схеме:

$$CO_{2(газ)} + C_{тв} = CO_{(газ)} + CO_{(адс)}. \qquad (1.19)$$

Вулис и Витман показали, что скорость процесса зависит также от скорости и характера газового потока. Степень восстановления углекислоты углеродом быстро возрастает с повышением температуры.

При относительно низких температурах t = 900-1000^0 для значительного восстановления углекислоты требуется продолжительный контакт ее с углеродом и только при высоких температурах 1200-1300^0 контакт для почти полного 95% восстановления углекислоты оказывается достаточным в 2,5 сек.

В заключении отметим, что доменный/металлургический /газ/ табл. 1.12 отличается высоким содержанием углекислоты, а доменный фосфорный газ – малым содержанием, что нельзя не поставить в связь с различными механизмами восстановительного процесса.

Таблица 1.12. **Содержание CO_2 и CO в газах металлургической и фосфорной доменных печей**

Доменная печь	Сорт чугуна	CO_2	CO	CO_2+CO
Макеевская [ ]	Мартеновский	9,2	30,1	39,3
Кузнецкая [ ]	Литейный	12,2	27,6	39,8
Фосфорная	–	0,0	33,4	33,4
		0,6	36,0	36,6

1.5.4. Восстановление фосфорного ангидрида водородом и оксидом углерода

Взаимодействие между фосфорным ангидридом, водородом и оксидом углерода исследовано Э.В. Брицке, Н.Е. Пестовым и Н.Н. Постниковым [8]. Ими установлено, что реакции:

$$P_4O_{10} + 10H_2 = P_4 + 10H_2O \qquad (1.24)$$

$$P_4O_{10} + 10CO = P_4 + 10CO_2 \qquad (1.25)$$

имеют характер равновесия. Восстановление фосфорного ангидрида водородом начинается при 200^0.

Оксид углерода начинает восстанавливать фосфорный ангидрид при более высокой температуре, порядка 600^0. Таким образом, оксид

углерода и в данном случае оказывается менее активным восстановителем, чем водород. Но кроме этого важен и самый факт восстановления фосфорного ангидрида этими восстановителями при температурах ниже 1100-1300^0.

1.6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДРУГИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

1.6.1. Восстановление трикальцийфосфата магнием

Из твердых восстановителей, кроме углерода, фосфида кальция и карбида кальция, упоминавшихся выше, для восстановления фосфатов применялись цинк, алюминий, ферросилиций и карбид кремния.

А. Россел восстанавливал щелочные и щелочноземельные фосфаты с помощью цинка и алюминия. Процесс протекал при температуре ниже «красного каления», следовательно, несколько ниже, чем восстановление по процессу Пеллетье.

Ф. Таральдсен восстанавливал природные фосфаты с помощью ферросилиция и карбида кремния.

Толман рекомендует добавлять феррофосфор в шихту фосфат-кремнезем-углерод. По его мнению, феррофосфор является катализатором реакции восстановления фосфата углеродом. Об ускорении процесса восстановления трикальцийфосфата водородом и оксидом углерода в присутствии металлического железа сообщил Янсен. Бергер с целью получения фосфора восстанавливал алюминием борофосфаты.

Восстановление трикальцийфосфата металлическим магнием в отличие от восстановления его углеродом, как показывает уравнение (1.26), протекает с выделением тепла:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5Mg = 3CaO + 5MgO + P_2 + 181{,}9 \text{ ккал.} \qquad (1.26)$$

Магний начинает восстанавливать трикальцийфосфат уже при 600^{0}С. Определение температуры начала восстановления трикальцийфосфата магнием производилось термографически. Смесь фосфата с магнием загружалась в сосудик Степанова, из которого воздух вытеснялся азотом. Сосудик, закрытый клапаном Бунзена, с введенным в него платина-платинородиевым термоэлементом помещался в электропечь и медленно нагревался. Нагрев производился со скоростью 5,6 градусов в минуту.

Таким образом, начало процесса восстановления трикальцийфосфата металлическим магнием имеет место при более низких температурах, чем начало восстановления углеродом. Это связано с более высокой подвижностью атомов магния при этих температурах, чем атомов углерода.

1.6.2. Восстановление трикальцийфосфата водородом, метаном и оксидом углерода

Результаты опытов по восстановлению трикальцийфосфата оксидом углерода показывают, что оксид углерода является менее активным восстановителем, чем твердый углерод. Другие газообразные восстановители, водород, метан, как это следует из описываемых ниже результатов опытов, также являются менее активными восстановителями, чем твердый углерод.

Расчет изменения термодинамического потенциала был произведен по приближенному уравнению:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} . \qquad (1.27)$$

Были рассчитаны изменения ΔG^0_T для следующих реакций:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5C + P_2 \qquad (1.5)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5CO = 3CaO + 5CO_2 + P_2 \qquad (1.8)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5H_2 = 3CaO + 5H_2O + P_2 \qquad (1.28)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5/3CH_4 = 3CaO + 5/3\ CO + 10/3H_2O + P_2 \qquad (1.29)$$

Для расчета, кроме уже встречавшихся, были использованы следующие термические константы:

ΔH^0_{298} CO_2 = -94,03 ккал; $H_2O_{газ}$ = -57,8 ккал; CH_4 = -17,87 ккал.
ΔS^0_{298} CO_2 – 51,08 э.е.; H_2 – 31,23 э.е.; H_2O – 45,13 э.е.; CH_4 – 44,46 э.е.

а) Расчет изменения ΔG^0_T реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5C + P_2 \qquad (1.5)$$

$\Delta H^0_{298} = 983,0 - 3\cdot151,7 - 5\cdot26,39 + 20,7 = 416,65$ ккал.
$\Delta S^0_{298} = -57,6 - 5\cdot1,4 + 3\cdot9,5 + 5\cdot47,32 + 52,18 = 252,68$ э.е.
$\Delta G^0_{298} = -48600 - 298\cdot113,9 = -82500$ кал.

Результат расчета:

Т, К	298	1200	1300	1400	1500	1600	1650
ΔG^0_T, ккал	341,38	113,65	88,15	62,65	37,65	12,65	-0,35

б) Расчет изменения ΔG^0_T реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5CO = 3CaO + 5CO_2 + P_2 . \quad (1.8)$$

$\Delta H^0_{298} = 983,0 + 5 \cdot 26,39 - 3 \cdot 151,7 - 5 \cdot 94,03 + 20,7 = 210,5$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57,6 - 5 \cdot 47,32 + 3 \cdot 9,5 + 5 \cdot 51,08 + 52,18 = 41,88$ э.е.

Результат расчета:

Т, К	298	1200	1400	1600	1800	2000
ΔG^0_T, ккал	198,0	160,3	151,8	143,4	135,0	126,6

в) Расчет изменения ΔG^0_T реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5H_2 = 3CaO + 5H_2O + P_2 . \quad (1.28)$$

$\Delta H^0_{298} = 983,0 - 3 \cdot 151,7 - 5 \cdot 57,8 + 20,7 = 259,6$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57,6 - 5 \cdot 31,23 + 3 \cdot 9,5 + 5 \cdot 45,13 + 52,18 = 92,58$ э.е.

Результат расчета:

Т, К	298	1200	1400	1600	1800	2000
ΔG^0_T, ккал	231,75	148,4	130,0	111,3	92,9	74,1

г) Расчет изменения ΔG^0_T реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5/3CH_4 = 3CaO + 5/3\ CO + 10/3H_2O + P_2 . \quad (1.29)$$

$\Delta H^0_{298} = 983,0 + 5/3 \cdot 17,87 - 3 \cdot 151,7 - 5/3 \cdot 26,39 - 10/3 \cdot 57,8 + 20,7 = 341,4$ ккал.

$\Delta S^0_{298} = -57,6 - 5/3 \cdot 44,46 + 3 \cdot 9,5 + 5/3 \cdot 47,32 + 10/3 \cdot 45,13 + 52,18 = 92,58$ э.е.

Результат расчета:

Т, К	298	1200	1400	1600	1800	2000
ΔG^0_T, ккал	288,3	127,4	92,1	56,4	20,4	-15,0

Сопоставление кривых изменения термодинамического потенциала ΔG^0_T исследуемых реакций (1.5, 1.8, 1.28, 1.29) позволяет сделать следующие заключения:

а) газообразные восстановители – водород, метан и оксид углерода являются менее активными восстановителями, чем твердый углерод;

б) из газообразных восстановителей (водорода, метана, оксида углерода) нааименьшей восстановительной способностью отличается оксид углерода; водород является более активным восстановителем. Метан должен был бы восстанавливать трикальцийфосфат интенсивнее, чем водород и оксид углерода, но в условиях ведения восстановительного процесса метан диссоциирует на углерод и водород:

$$CH_4 \rightleftarrows 2H_2 + C, \quad (1.30)$$

в) результаты расчета показывают, что применение газообразных восстановителей не может дать удовлетворительных результатов, так как процесс лимитируется термодинамическими факторами.

Выводы из термодинамического расчета полностью подтверждаются результатами исследования сравнительной восстановительной способности углерода, водорода, метана и оксида углерода [8].

Эксперимент проводился в печи с угольным трубчатым нагревателем; в угольную трубу вставлялась фарфоровая трубка. Навеска шихты в лодочке вводилась в фарфоровую трубку до заданной температуры. Через фарфоровую трубку пропускался испытуемый газ – водород, оксид углерода, метан – со скоростью 2,7 л/мин, а в опытах с твердым углеродом через трубу – очищенный азот со скоростью 200 $см^3$ в мин.

Из данных табл. 1.13 следует, что газообразные слабо воздействуют на фосфаты. Наименее активным газообразным восстановителем является оксид углерода.

Восстановительная способность водорода и метана практически одинакова. Причина этого, вероятно, лежит в предшествующей термической диссоциации метана:

$$CH_4 \rightleftarrows 2H_2 + C, \qquad (1.30)$$

вследствие которой с фосфатом реагирует не метан, а продукты его диссоциации, т.е. главным образом водород.

Анализ продуктов реакции на содержание в них фосфида кальция дал отрицательный результат. Это особо важно для понимания механизма восстановительного процесса.

Сопоставление данных по степени восстановления трикальцийфосфата водородом и оксидом углерода показывает, что взаимодействие между фосфатом и газообразным восстановителем связано с соударением молекул газа с поверхностью фосфата. Что же касается адсорбции поверхностью фосфата водорода или оксида углерода, то скорости восстановления свидетельствуют о крайне малой адсорбции в условиях опыта этих газов или вообще об отсутствии адсорбции.

Исходя из кинетической теории газов, а также считая, что каждое соударение приводит к реакции, мы можем положить скорость реакции между газом и фосфатом пропорциональной числу ударов молекул газа об единицу (1 $см^2$) поверхности фосфата. При этом соотношение ско-

Таблица 1.13. **Сравнительная восстановимость трикальцийфосфата и фторапатита в присутствии кремнезема твердым углеродом и газообразными восстановителями. Соотношение SiO_2/CaO = 2/3; продолжительность опыта – 30 мин.; избыток углерода 10%; скорость восстановительных газов 2,7 л/мин**

Исх. фосфат	t, °C	Восстановитель	Скорость газа, л/мин	Содержание P_2O_5 в остатке, %	% возгонки фосфора
β-трикальцийфосфат	1300	CO	2,7	35,97	0,0
		H_2	2,7	27,55	22,14
		CH_4	2,7	27,47	22,84
		C	N_2–0,2	10,9	10,15
Апатит	1300	CO	2,7	31,02	0,0
Концентрат		H_2	2,7	24,55	22,92
		CH_4	2,7	24,32	22,82
		C	N_2–0,2	12,52	59,2
β-трикальцийфосфат	1400	CO	02,7	27,50	23,33
		H_2	2,7	17,42	51,14
		CH_4	2,7	16,74	53,41
		C	N_2–0,2	0,63	98,75
Апатит	1400	CO	2,7	19,31	24,57
Концентрат		H_2	2,7	16,49	46,15
		CH_4	2,7	14,62	55,50
		C	N_2–0,2	2,07	95,24
Без добавления в шихту SiO_2, избыток углерода 300%					
β-трикальцийфосфат	1300	C	N_2–0,2	–	41,2
		H_2	2,7	–	9,7
		CO	2,7	–	0,0
«	1400	C	N_2–0,2	–	83,8
		H_2	2,7	–	20,1
		CO	2,7	–	2,7

ростей взаимодействия двух газов должно быть обратно-пропорционально квадратному корню из отношения молекулярных весов:

$$\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \qquad (1.31)$$

так как количество ударов об единицу поверхности (1 $см^2$) равно:

$$Z_0 = \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{RT}{M}}. \qquad (1.32)$$

Принятые обозначения: $\sqrt{}_{1,2}$ – скорость реакции между газом и твердым; $м_{1,2}$ – молекулярные веса газов; Z_0 – число ударов об 1 $см^2$ поверхности в сек.; n – число газовых молекул в 1 $см^3$ газа; R – газовая постоянная, эрг/град; T – абсолютная температура.

Результаты опытов позволяют заключить, что вышеизложенные соображения о соотношении скоростей не точно соответствуют результатам опытов. Объяснение этого несоответствия следует искать в том, что не каждое соударение приводит к реакции.

Результаты этих опытов совпадают с данными опытов других исследователей.

Так, Янсен наблюдал незначительное восстановление окисью углерода трикальцийфосфата только выше 1300^0, в то время как восстановление водородом наблюдалось им уже при 1000^0.

Любан [8] нашел, что водород и оксид углерода восстанавливают трикальцийфосфат при 1000-1300^0 в незначительной степени, причем восстановление водородом проверено им как в присутствии SiO_2, так и без него. При 1100^0 восстановление водородом в присутствии SiO_2 в течение часа достигло лишь 2,6%, в отсутствие SiO_2 – 1,2%; в тех же условиях оксид углерода не оказывает восстанавливающего действия. При 1250^0 восстановление водородом достигло соответственно 9,2%; 4,7%, а оксидом углерода 3,6%; при 1300^0 соответственно: 13,1; 7,3 и 5,9%.

На возможность применения метана для восстановления трикальцийфосфата для промышленных целей указывается в польском патенте. Рекомендуется проводить восстановление при температуре выше 1100^0C.

Но опыты, описанные выше, а также результаты более подробного исследования [8] указывают, что практически реализация этого процесса возможна только при очень высоких температурах – 1500-1600^0C и выше.

Чрезвычайно важно установление факта отсутствия фосфида кальция в продуктах восстановления трикальцийфосфата водородом и оксидом углерода, в то время как при восстановлении теми же восстановителями сульфата кальция образуется сульфид кальция. Восстановление протекает в соответствии с уравнениями:

$$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2 \qquad (1.33)$$

и

$$CaSO_4 + 4H_2 = CaS + 4H_2O. \qquad (1.34)$$

Это указывает на различие механизмов восстановления трикальцийфосфата и сульфата кальция.

Глава II

АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ТЕОРИЙ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

Все предложенные варианты теорий процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом трактуют его как процесс, состоящий из двух последовательных реакций, из которых реакция первой стадии является наиболее медленной, и от ее скорости зависит скорость всего процесса.

Рассмотренный выше экспериментальный материал показывает многообразную зависимость скорости процесса от факторов, которые не учитываются предложенными теориями.

2.1. ВЕРОЯТНОСТЬ ТЕОРИИ ОБЕРТЕНА И БОБЛИКЕ

В предложенном Обертеном и Боблике механизме восстановления трикальцийфосфата углеродом наиболее медленной реакцией является вытеснение фосфорного ангидрида из трикальцийфосфата кремнеземом:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5 . \qquad (2.1)$$

Скорость этого процесса должна зависеть от количества введенного в реакцию кремнезема, а также от его фазового состава.

Факторы же, оказывающие влияние на скорость реакции второй стадии:

$$P_2O_5 + 5C = P_2 + 5CO, \qquad (2.2)$$

как реакции наиболее быстрой, не должны оказывать влияние на скорость суммарного процесса.

Экспериментальный материал показывает, что скорость восстановления трикальцийфосфата углеродом, как это было изложено выше, зависит и от количества и от фазового состава кремнезема, от замены кремнезема глиноземом, а также и от количества и фазового состава восстановителя.

Зависимость процесса от количества и качества восстановителя не укладывается в рамки этой теории и противоречит ей. Также в противоречии с этой теорией находятся и результаты опытов, утверждающие возможность замены кремнезема алюмосиликатами и – положительное влияние щелочных солей. С позиций этой теории нельзя

объяснить низкую восстановительную способность газообразных восстановителей: водорода и оксида углерода.

Наконец, прямые опыты вытеснения фосфорного ангидрида в токе инертного газа в исследуемом температурном интервале дали отрицательный результат. И только применение высокого вакуума привело к положительным результатам.

Неудачи попыток возгонки фосфорного ангидрида путем вытеснения его кремнеземом при нормальном давлении объясняются, по нашему мнению, следующим. Во-первых, тетраэдрический фосфат-ион, а трикальцийфосфат представляет собой ионную постройку и состоит из ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-}, является прочной термически устойчивой структурой, превращение которой в фосфорный ангидрид связано с отрывом кислород-ионов и рекомбинацией ионных остатков. При отсутствии какого-то мощного фактора, разрушающего комплексный ион, этот процесс кажется маловероятным. Во-вторых, тем, что при нагревании трикальцийфосфата и кремнезема происходит растворение силикатных тетраэдров в фосфате без образования химических соединений, не сопровождающееся вытеснением фосфорного ангидрида. Образование раствора приводит к понижению термодинамического потенциала системы, к ее стабилизации, что и объясняет расхождение между экспериментом и термодинамическими расчетами.

Эти наши соображения об образовании растворов находят подтверждение в одной из последних работ Тромеля, в которой указывается, что трикальцийфосфат и кварц могут образовывать твердые растворы, содержащие до 5% SiO_2. В расплавленном состоянии фосфат способен растворять до 15% SiO_2.

Итак, изложенные выше теоретические и экспериментальные данные не дают основания принять эту теорию для объяснения химизма процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом. Вытеснение фосфорного ангидрида кремнеземом является процессом, вероятность которого в рассматриваемых условиях ничтожна.

2.2. ВЕРОЯТНОСТЬ ТЕОРИИ НИЛЬ СЕНА

Нильсен высказал предположение, что процессу восстановления трикальцийфосфата предшествует образование силикофосфатов кальция, которые и реагируют с углеродом с образованием фосфора и силикатов кальция.

К этому заключению он пришел на основании результатов термического исследования системы $Ca_3(PO_4)_2$-SiO_2. На кривых нагревания – охлаждения он наблюдал остановки, которые позволили ему сделать заключение, что в системе CaO-SiO_2-P_2O_5 образуются силикофосфаты состава: $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2$ и $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$, а образование этих силикатов начинается при 1150°С. С другой стороны, его собственные опыты по восстановлению фосфатов и данные Мюллера указывали на то, что заметное восстановление трикальцийфосфата начинается при 1150°С. Совпадение этих температур и послужило основанием для выводов Нильсена.

Необходимо подчеркнуть, что отмеченная Нильсеном температура силикатообразования совпадает с температурой внутрикристаллического превращения в трикальцийфосфате. По данным Э.В.Брицке и Б.К.Веселовского, это превращение совершается при температуре 1100°С. Термический эффект этого превращения и мог быть фиксирован на кривых нагревания-охлаждения. Очевидно, что температуру этого эффекта Нильсен посчитал за начало силикатообразования.

Последующие исследования системы CaO-P_2O_5-SiO_2 не подтвердили существования найденных Нильсеном силикофосфатов. В отчетах об этих исследованиях сообщалось о существовании таких силикатов:

а) $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ (силикокарнотит) плавл. – 1750°С

б) $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ (нагельшмидтит) « – 1600°С

в) $9CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2$ « – 1750°С,

т.е. силикофосфатов, состоящих из трикальцийфосфата и ортосиликата кальция $3CaO \cdot P_2O_5$ x$(2CaO \cdot SiO_2)$, где x = 1,2,3... В процессе восстановления такие силикаты могут оброзовываться только в результате значительного восстановления трикальцийфосфата.

Тромель, как уже отмечалось, установил, что в тройной системе CaO-P_2O_5-SiO_2 на бинарной линии $Ca_3(PO_4)_2$-SiO_2 никаких соединений нет. Бинарную систему $Ca_3(PO_4)_2$-$CaSiO_3$ исследовали Хилл и др. и не нашли ничего достойного внимания.

Бинарную систему $Ca_3(PO_4)_2$-$2CaO \cdot SiO_2$ исследовал Тромель и показал, что в ней отсутствуют химические соединения; в этой системе имеет место образование нескольких рядов фаз переменного состава, для которых характерны большие области гомогенности. Им найдена фаза R, которая обладает большой областью стабильности и структура кристаллов которой характерна для кальцийнатриевого фосфата – ренанита.

Таким образом, прежние представления о существовании в этой области силикофосфатов, которым приписывались формулы $9CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2$, $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ и $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$, не подтверждаются и поэтому на линии ликвидуса мы не находим характерных для химических соединений максимумов.

К таким же выводам пришли Беррет и Бредиг, исследовавшие систему $Ca_3(PO_4)_2$-Ca_2SiO_4, хотя полученные ими диаграммы состояния несколько отличаются от диаграммы Тромеля.

Итак, отсутствие химических соединений между силикатами и фосфатами типа силикофосфатов и существование в их системе фаз переменного состава является основанием для отказа принять теорию Нильсена для объяснения механизма восстановления трикальцийфосфата углеродом.

2.3. ВЕРОЯТНОСТЬ ТЕОРИИ ДЖЕКОБА И РЕЙНОЛЬДСА

По теории Джекоба и Рейнольдса первая стадия процесса заключается в термической диссоциации трикальцийфосфата на оксид кальция и фосфорный ангидрид:

$$Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5. \qquad (2.3)$$

Эта реакция является наиболее медленной и, следовательно, определяющей скорость процесса в целом. Основным фактором, влияющим на скорость этой реакции, должна быть температура.

С позиций этой теории роль кремнезема и глинозема может быть объяснена тем, что они, вступая в реакцию с оксидом кальция, выводят ее из сферы реакции и тем самым сдвигают равновесие вправо. Но влияние остальных факторов, как-то: количество качество углерода, флюсующие добавки алюмосиликатов щелочных солей, не может быть объяснено с помощью этой теории. Наоборот, алюмосиликаты и щелочные соли, образующие с трикальцийфосфатом расплавы – жидкие растворы, должны действовать отрицательно, а это не соответствует опытным данным.

Необходимо подчеркнуть, что трикальцийфосфат плавится конгруентно при очень высокой температуре –1730°С, что также говорит не в пользу теории. К этой теории в полной мере относится наше замечание о термической устойчивости фосфат-иона, сделанное по поводу теории Обертэна Боблике.

В обоснование своей теории Джекоб и Рейнольдс положили результаты кинетического анализа. По аналогии с термической диссоциацией карбоната кальция:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2, \qquad (2.4)$$

которая формально относится к реакции первого порядка. Они приняли, что диссоциация трикальцийфосфата будет также реакцией первого порядка, а константа скорости вычисляется по уравнению:

$$K_3 = \frac{1}{\tau} \ell n \frac{a}{a - x} \cdot \qquad (2.5)$$

Очевидно, что данный кинетический анализ гомогенных процессов не может безоговорочно применяться для суждения о механизме гетерогенных процессов. Для описания кинетики гетерогенных реакций следует применять другие кинетические закономерности. Что же касается результатов данного кинетического анализа, то авторы, как обычно, вывод о порядке реакции сделали на основании кажущегося постоянства цифр константы скорости реакции. В таком заключении нельзя избежать субъективности оценки, так как простое обозрение цифр не выявляет скрытые в них тенденции. Поэтому мы считаем, что объективный вывод о порядке реакции будет сделан только на основании геометрической интерпретации результатов кинетического анализа.

Согласно классической химической кинетике, следующие математические уравнения применяются для расчета константы скорости реакций:

$$\ell n \frac{a}{a - x} = K^{I} \tau \text{ для реакций первого порядка;} \qquad (2.6)$$

$$\frac{x}{a(a - x)} = K^{II} \tau \text{ для реакций второго порядка и т.д.} \qquad (2.7)$$

Если результаты эксперимента рассчитать по этим формулам и представить графически в координатах $(2{,}3\ \ell n\ a/a\text{-}x) - \tau$ для реакции I порядка, в координатах $[x/a(a\text{-}x)] - \tau$ для реакций II порядка и т.д., то при соответствии теории с опытом должны получиться прямые линии, проходящие через начало координат.

Поэтому чтобы избежать ошибки, необходимо было прибегнуть к геометрической интерпретации опытных данных. Если полученные

ими данные, изображенные графически в координатах $(2{,}3\ \ell n\ a/a\text{-}x) - \tau$, дадут прямые линии, то, следовательно, теория находится в согласии с опытом. Но опытные данные показывают, что получаются кривые линии, следовательно, теория не соответствует опытным данным.

Если согласиться с Джекобом и Рейнольдсом, что процесс восстановления связан с диссоциацией, то и кинетическое уравнение должно учитывать особенности этого гетерогенного процесса.

Действительно, процесс термической диссоциации относится к реакциям твердых веществ с участием газообразной фазы, которые протекают на поверхности раздела двух фаз: исходного твердого вещества и конечного. Эти реакции подчиняются иным закономерностям, которые и следовало бы Джекобу и Рейнольдсу положить в основу кинетического анализа. Их же анализ не может служить основанием для каких либо выводов.

Далее, термодинамический расчет показывает, что этот процесс, если и может иметь место, то только при температуре 2500 К и выше, что и подтверждается опытом. Как уже указывалось, ни один исследователь не нашел разложения трикальцийфосфата при температурах ниже 2000 К.

Следовательно, предложенная Джекобом и Рейнольдсом теория восстановления трикальцийфосфата углеродом не может применяться для описания химизма процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом.

2.4. ВЕРОЯТНОСТЬ ТЕОРИИ ФРАНКА И ФОЛЬДНЕРА

По теории Франка и Фольднера процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом происходит также в две стадии. Они обратили внимание на то, что многие исследователи обнаруживали фосфид кальция в продуктах восстановления трикальцийфосфата углеродом, и предположили, что фосфид кальция является промежуточным продуктом, а именно: продуктом первой стадии восстановительного процесса. В первой стадии имеет место медленная реакция восстановления фосфата до фосфида:

$$5Ca_3(PO_4)_2 + 40\ C = 5Ca_3P_2 + 40\ CO\ , \qquad (2.8)$$

а во второй – быстрая – окисление фосфида фосфатом до фосфора и оксида кальция:

$$3Ca_2(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 8P_2 . \quad (2.9)$$

Скорость первой стадии зависит от количества и качества – природы углерода, что находится в согласии с опытом. Но эта теория не дает оснований для объяснения влияния SiO_2, Al_2O_3, алюмосиликатов и щелочных солей. Введение в реакцию кремнезема и глинозема оказывает влияние на скорость второй стадии процесса, являющейся быстрой и в их отсутствии и, следовательно, не влияет на скорость суммарного процесса.

При восстановлении трикальцийфосфата в присутствии кремнезема (при соотношениях трикальцийфосфата и кремнезема, равных 1:3; 1:2 и 2:3) фосфид кальция не был найден, что свидетельствует об ином химизме процесса, чем это представляется Франку и Фольднеру.

Кроме того, на основании их теории нельзя найти рационального объяснения таким опытным данным, как меньший эффект восстанавливающего действия газообразных восстановителей – водорода и оксида углерода, как повышение их активности в присутствии железа, как устойчивость фосфида кальция в присутствии фосфатов при температуре ниже 1550°С, как невоспроизводимость результатов.

Расчеты показывают, что равновесие в системе фосфат-фосфид-оксид кальция-фосфор уже при низких температурах резко сдвинуто в сторону оксида кальция и фосфора и, следовательно, данные Франка и Фольднера не являются равновесными.

Найденные расчетным путем значения термодинамического потенциала показывают, что ход этой реакции определяется не термодинамическими факторами, а кинетическими. Известно, что одним из факторов, лимитирующих реакции в твердом состоянии, является диффузия, которая в системе фосфид-фосфат при столь низкой температуре практически не имеет места: следовательно, для того чтобы диффузия стала реальной, необходимо создать соответствующие условия, т.е. повысить температуру.

Итак, рассмотренные экспериментальные материалы и теоретические соображения дают основание не согласиться с выводами Франка и Фольднера, что процесс восстановления трикальцийфосфата протекает с образованием фосфида кальция в первой стадии, извести и фосфора во второй и что вследствие разности скоростей реакций при температуре ниже 1550°С процесс идет с образованием извести, а при более высоких температурах – с образованием фосфида.

2.5. О ВОССТАНОВЛЕНИИ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ОКСИДОМ УГЛЕРОДА КАК ОСНОВНОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО МЕХАНИЗМА

Выше были приведены результаты опытов по восстановлению трикальцийфосфата оксидом углерода, показавшие, что оксид углерода оказывается менее активным восстановителем, чем углерод, и если согласиться с П.В.Гельдом, В.Г.Власовым и Н.Н. Серебренниковым, то мы должны признать, что оксид углерода, образующийся в присутствии фосфата, приобретает особые восстановительные свойства, но для такого заключения у нас нет никаких оснований. Далее, на ход восстановительного процесса с участием оксида углерода не должны оказывать влияние флюсы и их природа; брикетирование по меньшей мере не должно повышать степень восстановления по сравнению с порошкообразной шихтой и т.п., так как в соответствии с концепцией указанных авторов определяющей стадией является реакция регенерации оксида углерода. Г.И.Чуфаров и Е.П.Татиевская объясняют механизм восстановления оксидов железа водородом и оксидом углерода взаимодействием адсорбированного газа с поверхностью оксида. Выше мы проанализировали механизм восстановления фосфата газообразными восстановителями и нашли, что он не связан с адсорбцией газа, которая крайне мала в условиях опыта. Следовательно, скорость восстановления будет пропорциональна количеству столкновений газообразных молекул с поверхностью фосфата. Такой вывод качественного порядка можно сделать на основании опытов Любана, которые дают возможность заключить, что соотношение скоростей реакций восстановления фосфата водородом и оксидом углерода находится в первом приближении в согласии с выводами из кинетической теории газов.

Г.И.Чуфаров и Е.П.Татиевская, основываясь на теории адсорбции, вывели кинетическое уравнение процесса восстановления оксидов железа водородом и оксидом углерода, которое хорошо удовлетворяет их опытным данным; тем самым доказывается справедливость их предположения, что химической реакции между газообразным восстановителем и оксидом предшествует адсорбционный процесс.

Результаты опытов Гельда, Власова и Серебренникова по восстановлению оксидом углерода металлических оксидов согласуются с

развиваемой Чуфаровым и Татиевской теорией, в соответствии с которой повышение давления газообразного восстановителя должно способствовать процессу. Действительно, указанные авторы наблюдали повышение скорости процесса восстановления оксидов металлов при переходе от вакуума к атмосферному давлению. Но для процесса восстановления фосфата они нашли обратную зависимость, что указывает на иной механизм восстановления трикальцийфосфата, в котором оксид углерода как восстановительный агент не играет решающей роли.

Гельд, Власов и Серебренников утверждают, что скорость диффузии оксида углерода через слой продуктов реакции выше, чем диффузия углерода. Справедливость этого утверждения предполагает независимость скорости процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом от добавок, не вызывающих плавления реагирующей смеси. Но, как показывают результаты опытов, данное предположение не подтверждается практикой. В этом отношении особенно интересны опыты Любана, установившего отрицательное влияние кристаллического глинозема, который, казалось бы, должен тормозить диффузию оксида углерода в такой же степени, в какой тормозят продукты реакции, аморфный глинозем и т.п.

Что касается восстановления углекислоты углеродом, то эта реакция в условиях высокой температуры, по свидетельству А.А.Байкова, протекает «с чрезвычайной быстротой», благодаря чему в газообразной атмосфере все время поддерживается постоянная концентрация оксида углерода и почти полное отсутствие углекислоты, вследствие чего эта реакция не может лимитировать процесс, как полагают Гельд, Власов и Серебренников. Более того, так как количество оксида углерода, вследствие реакции между углекислотой и углеродом, все время должно увеличиваться, процесс восстановления трикальцийфосфата должен протекать со все более увеличивающейся скоростью, что в действительности не имеет места.

Далее полученная авторами обсуждаемой теории величина энергии активации $4{,}7 \cdot 10^4$ кал действительно находится в пределах значений, полученных некоторыми исследователями величин энергии активации реакции между углекислотой и углеродом. Но колебания значений энергии активации, как указывает Франк Каменецкий, чрезвычайно широки и находятся в пределах $2{,}0 \cdot 10^4 - 9{,}0 \cdot 10^4$ кал и зависят от

распадения поверхностного оксида. Это обстоятельство, по нашему мнению, указывает, что в данном случае близость значений энергии активации не может служить безупречным доказательством в пользу теории, развиваемой указанными авторами.

Итак, все вышеизложенное позволяет не согласиться с утверждением Гельда, Власова и Серебренникова, что механизм восстановления трикальцийфосфата углеродом протекает исключительно через стадию восстановления фосфата оксидом углерода и что процесс лимитируется реакцией, регенерирующей оксид углерода.

Восстановление фосфата оксидом углерода может иметь место, но этот процесс играет второстепенную роль.

2.6. ВЕРОЯТНОСТЬ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА КРЕМНИЕМ

Павлов К.Ф. и Палеев И.И. считают, что в электропечи восстановление фосфата до фосфора протекает за счет взаимодействия фосфата с элементарным кремнием, причем кремний реагирует с фосфорным ангидридом. Таким образом, механизм восстановления по Павлову и Палееву можно представить состоящим из следующих элементарных процессов:

а) $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$, (2.10)

б) $Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5$, (2.11)

в) $2P_2O_5 + 5Si = 2P_2 + 5SiO_2$. (2.12)

Выше было доказано, что термическая диссоциация трикальцийфосфата при практических температурах не имеет места. Поэтому восстановление фосфата с участием элементарного кремния и фосфорного ангидрида не может быть принято для объяснения механизма процесса.

Рассмотрим обоснованность допущения, что кремнезем восстанавливается углеродом ранее фосфата и, таким образом, в зоне реакции появляется взамен углерода. Для этого, как и прежде, ориентируемся в системах кремнезем-углерод и фосфат-углерод, рассчитав изменение ΔG^0 и ℓgP

2.7. РАСЧЕТ ΔG^0 и $\ell g\, Kp$ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА УГЛЕРОДОМ

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\,. \qquad (2.10)$$

Все необходимые расчеты константы встречались в предыдущих главах. Поэтому мы не будем принимать во внимание эффекты, связанные с внутрикристаллическими превращениями в кремнеземе вследствие их незначительности.

Расчет ведем с применением уравнения Темкина-Шварцмана.

$\Delta H^0_{298} = 208{,}3 - 2\cdot 26{,}39 = 155520$ кал.

$\Delta H^0_{1688} = \Delta H^0_{298} + 9470 = 164990$ кал.

$\Delta H^0_{1983} = \Delta H^0_{1688} + 3400 = 168390$ кал. ?Si = 4,5 э.е.

$\Delta H^0_{плавл}$ Si = 9,47 ккал. $\Delta Si^0_{плавл} = 5{,}62$ э.е.

$\Delta S^0_{298} = -10{,}1 - 2{,}8 + 94{,}64 + 4{,}5 = 86{,}24$ э.е.

$\Delta S^0_{1688} = \Delta S^0_{298} + 5{,}62 = 91{,}86$ э.е.

$\Delta S^0_{1983} = \Delta S^0_{1688} + 1{,}7 = 93{,}56$ э.е.

Ср. до 1688

$SiO_2 = -13{,}5 - 3{,}0\cdot 10^3\, T$

$Cгр = -5{,}346 - 5{,}234\cdot 10^{-3}\, T + 2{,}338\cdot 10^5\, T^{-2}$

$Si = +5{,}33 + 1{,}058\cdot 0^{-3}\, T$

$CO = +12{,}00 + 2{,}4\cdot 10^{-3}\, T$

$\Delta Cp = -1{,}516 - 4{,}776\cdot 10^3\, T + 2{,}338\cdot 10^5\, T^{-2}$

ΔСр 1688-1983 К

$SiO_2 = -13{,}5 - 3{,}09\cdot 10^{-3}\, T$

$Cгр = -5{,}346 - 9234\cdot 10^{-3}\, T + 2{,}338\cdot 10^5\, T^{-2}$

$Si = +6{,}62$

$CO = +12{,}00 + 2{,}4\cdot 10^{-3}\, T$

$\Delta Cp = -0{,}226 - 5{,}834\cdot 10^{-3}\, T + 2{,}338\cdot 10^5\, T^{-2}$

Расчетные уравнения:

$\Delta G^0_{298} = 155520 - T\cdot 86{,}24$

$\Delta G^0_{1688} = 164990 - T\cdot 91{,}86 - T(-1{,}516\cdot Mo - 4{,}776\cdot M_1\cdot 10^{-3} + 2{,}338\cdot M_{-2}\cdot 10^5)$

$\Delta G^0_{1983} = 168390 - T\cdot 93{,}56 - T(-0{,}226\cdot Mo - 5{,}834\cdot M_1\cdot 10^{-3} + 2{,}338\cdot M_{-2}\cdot 10^5)$

Результаты расчетов ΔG^0_{298} и g P сведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. **Изменение ΔG^0_{298}, ℓg Кр и ℓg Р реакции $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$**

Т, К	298	1200	1400	1600	1700	1800	1850	1900
ΔG^0_T, ккал	149820	54560	38340	22070	-13010	4350	+130	- 4080
ℓg Кр	-110,0	-9,25	-5,98	-3,01	-1,671	-0,531	-0,0153	+0,47
ℓg Р	-55,0	-4,675	-2,99	-1,505	-0,836	-0,266	-0,0077	+0,235

Сравнивая результаты расчетов упругостей реакций восстановления трикальцийфосфата и кремнезема, видим, что реакция восстановления фосфата отличается более высокими упругостями, а потому будет протекать предпочтительнее перед реакцией восстановления кремнезема. Отсюда мы можем сделать вывод, что кремнезем в смеси с углеродом является более устойчивой системой, чем система фосфат-углерод. Следовательно, при нагревании смеси фосфат-кремнезем-углерод фосфат будет восстанавливаться ранее кремнезема. Таким образом, предположение Павлова и Палеева не может быть принято для объяснения механизма процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом.

Итак, в результате обсуждения предложенных шести теорий механизма восстановления трикальцийфосфата углеродом пришли к заключению, что ни одна из этих теорий не описывает процесса.

Это заключение не является, собственно, новым, так как к выводу о несостоятельности предшествующих теорий приходили последовательно Джекоб и Рейнольдс, Франк и Фольднер, Гельд, Власов и Серебренников. Другие цитированные выше исследователи присоединялись к одной из опубликованных теорий, отвергая по тем или иным соображениям остальные. Так как изложенные теории взаимно исключают друг друга, то синтез на их основе новой универсальной теории невозможен.

Отсутствие рациональной теории восстановления фосфатов углеродом затрудняет работы по дальнейшему улучшению производства, его рационализации, снижению расходных коэффициентов и т.д. Это обстоятельство побудило предпринять исследования кинетики процесса, дабы на основе результатов кинетического анализа высказать предположение о механизме восстановительного процесса и формулировать рабочую гипотезу его химизма [8].

Глава III

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

3.1. КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

Изучение кинетики было проведено в нескольких сериях опытов, поставленных в равных условиях.

Первая серия опытов была поставлена с брикетами, приготовленными с 10-кратным избытком углерода. Опыты проведены при температурах 1200, 1250, 1300 и 1350°С, при которых реакция протекает с умеренными, удобными для измерения, скоростями.

Результаты этой серии опытов дают представление о ходе процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом (ацетиленовая сажа) при разных температурах. В первые десять минут отмечается значительный рост степени восстановления, а в последующее время имеет место медленное монотонное нарастание степени восстановления. Чем выше температура опыта, тем быстрее идет восстановление трикальцийфосфата.

Эти данные о степени восстановления, обработанные по выведенной выше кинетической формуле в координатах $\left(1-\sqrt[3]{100-x/100}\right)^2-\tau$, удовлетворительно укладываются в прямые линии. Разброс точек не выходит за пределы допустимых отклонений.

Точно также прямолинейной оказывается и зависимость константы скорости реакциии от температуры. Опытные данные подтверждают высказанное предположение о диффузионном характере процесса.

Если бы процесс восстановления трикальцийфосфата протекал в соответствии с теорией Джекоба и Рейнольдса, т.е. если бы в первой стадии имела место термическая диссоциации трикальцийфосфата на оксид кальция и фосфорный ангидрид, то полученные данные, обработанные по формуле:

$$\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)=K_2\tau, \qquad (3.1)$$

выведенной для такого типа реакций и вычерченные в координатах $\left(1-\sqrt[3]{100-x/100}\right)=K_2\tau$, должны были бы дать прямые линии. Но прямолинейность графиков не получается. Следовательно, опыт не подтверждает этой теории.

В таком же несоответствии оказывается теория с опытом, если теория трактует процесс восстановления трикальцийфосфата как мономолекулярную реакцию. Иллюстрируя полученные результаты графически в координатах (2,3?g100/100-x) – τ, мы не получаем прямых линий, как требует теория. Следовательно, теория не подтверждается опытом.

Выведенное кинетическое уравнение было применено для обработки опытных данных, полученных Джекобом и Рейнольдсом. Результаты такой обработки удовлетворительно укладываются в прямую линию.

3.2. КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Чтобы убедиться в правильности кинетических закономерностей, выведенных выше для описания кинетики процессов термической диссоциации, была изучена кинетика диссоциации карбоната кальция.

Кинетика термической диссоциации карбоната кальция удовлетворительно описывается уравнением, выведенным для реакции в твердом состоянии, протекающих на границе фаз и связанных с возникновением новой фазы. Это дополнительно подтверждает сделанные нами заключения.

Полученные прямые имеют излом в точке, соответствующей примерно 94-96% разложения карбоната, т.е. соответствующей образованию твердого раствора $CaCO_3$ в CaO. Излом прямой объясняется изменением упругости диссоциации карбоната кальция после исчезновения твердого раствора CaO в $CaCO_3$. Вообще прямолинейный график должен иметь две точки излома: первую при переходе от $CaCO_3$ к твердому раствору CaO в $CaCO_3$ и вторую при переходе от твердого раствора CaO в $CaCO_3$ к твердому раствору $CaCO_3$ в CaO. Первый излом очень трудно уловить вследствие высоких скоростей процесса.

Анализ условий взаимодействия фосфата и углерода показал, что процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом в исследованном интервале температур, совпадающем с практическим температурным

интервалом, протекает в твердом состоянии, так как газовая и жидкая фазы не играют сколько-нибудь заметной роли, и что основным лимитирующим фактором является диффузия – односторонняя или взаимная – реагирующих компонентов.

3.3. ДИФФУЗИЯ РЕАГЕНТОВ

В связи с тем, что диффузия является лимитирующим элементарным процессом, представляет интерес выяснить, хотя бы качественно, диффузия какого из реагентов является определяющей. Чтобы обеспечить благоприятные условия диффузии углерода, последний в предыдущих опытах брался в 10-ти кратном размере. Для создания благоприятных условий диффузии фосфата необходимо провести восстановление фосфата с малыми нормами углерода.

В результате предыдущих опытов были получены прямолинейные зависимости, свидетельствующие о диффузии углерода. Результаты новой серии опытов с малыми нормами углерода, если при этом будут получены прямолинейные графики, будут служить основанием для заключения, что фосфат является диффундирующим реагентом. Показано, что данные опыта с малыми нормами углерода укладываются в прямую; это дает основание предполагать, что диффундируют оба компонента: фосфат-ион PO_4^{3-} и углерод. Возможность диффузии ионов PO_4^{3-} изнутри кристалла к периферии подтверждается практикой приготовления химически чистых фосфатов, например, $Ca_4P_2O_9$ и $Ca_5(PO_4)_3OH$ из CaO и $Ca_3(PO_4)_2$, что указывает на высокую подвижность иона PO_4^{3-}.

3.4. ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНЕЗЕМА

Несомненный интерес представляет характер процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом в присутствии кремнезема, что должно создавать условия, благоприятствующие диффузионным процессам. Поэтому был исследован ход процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом в присутствии кремнезема. Кроме того, в этой же серии опытов был исследован ход процесса восстановления природных фосфатов: апатита и вятского фосфорита. Во всех трех случаях норма углерода в шихте была 110%; норма кремнезема – по расчету на трехкальциевый дисиликат.

Результаты опытов дают прямолинейность кинетических графиков, указывающую на диффузионный характер процесса при восстановлении фосфатов в присутствии кремнезема.

3.5. О ВЕЛИЧИНЕ «ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ»

Величина энергии активации Е была рассчитана на основании данных о зависимости скорости реакции от температуры и оказалась равной $4{,}7 \cdot 10^4$ кал и очень хорошо совпадающей величиной энергии активации, рассчитанной П.В.Гельдом, В.Г.Власовым и Н.Н.Серебренным для опытов в вакууме.

Прежде всего, считаем необходимым напомнить, что указанные авторы исследовали восстановление углеродом окислов металлов и фосфата как в вакууме, так и в атмосфере оксида углерода. В первом случае вакуум способствовал удалению из сферы реакции оксида углерода и создавал благоприятные условия для протекания непосредственной реакции оксида или фосфата с углеродом. Повышение давления оксида углерода до 1 атм увеличило скорость реакции восстановления оксида металла углеродом и понизило энергию активации почти вдвое: для МпО до $2{,}7 \cdot 10$ кал вместо $4{,}7 \cdot 10^4$ кал в вакууме. Полученная величина энергии активации реакции восстановления оксидов металла углеродом при атмосферном давлении равна энергии активации восстановления оксидов железа оксидом углерода $2{,}8 \cdot 10^4$ кал.

Если для восстановления металлических оксидов скорость реакции увеличивается с повышением давления оксида углерода, то для фосфата зависимость, как уже отмечалось, оказалась обратной, что указывает на иной характер восстановительного процесса, так как объяснить снижение скорости реакции понижением концентрации оксида углерода, вследствие перехода в газ фосфора, нет оснований из-за незначительности концентрации фосфора.

Ссылка Гельда, Власова и Серебренникова на сходство величин энергии активации реакций восстановления углекислоты и восстановления металлических оксидов и фосфата не кажется убедительной, так как величина энергии активации реакции $CO_2 + C = 2CO$ зависит, главным образом, от распределения поверхностного оксида, и различными авторами даются для нее различные значения от $2{,}0 \cdot 10^4$ до $9{,}0 \cdot 10^4$.

Для сравнения приведем ряд цифр: для электродного угля эта величина колеблется от $4{,}0 \cdot 10^4$ до $7{,}4 \cdot 10^4$ для графита от $4{,}4 \cdot 10^4$ до $5{,}2 \cdot 10^4$, для коксов от $3{,}3 \cdot 10^4$ до $5{,}1 \cdot 10^4$. Энергия активации этой реакции, кроме того, оказывается различной для различных температурных интервалов.Так, по Майерсу в интервале 850^0-950^0 она равна 32360 кал, а в интервале $950\text{-}1300^0$ – уже 38700 кал.

К изложенному добавим, что все данные, полученные П.В.Гельдом, В.Г.Власовым и Н.Н.Серебренниковым, относятся к начальному периоду реакции. Особенно важно заметить, что результаты опытов, проведенных при давлении оксида углерода в 1 атм, представленные авторами на графике в координатах lgV /мг/г.час/ - $1/T \cdot 10^4$, в отличие от результатов опытов, проведенных в вакууме, не укладываются в прямую линию, как того требует теория, развиваемая авторами.

Чтобы закончить рассмотрение вопроса об энергии активации, приведем для сравнения величины энергии активации некоторых диффузионных процессов:

Процессы	E
Диффузия углерода в железо	$3{,}4 \cdot 10^4$ до $6{,}8 \cdot 10^4$
Диффузия углерода в аустените	$3{,}4 \cdot 10^4$ до $3{,}1 \cdot 10^4$
Диффузия алюминия в меди	$3{,}9 \cdot 10^4$ до $5{,}4 \cdot 10^4$
Диффузия кремния в меди	$3{,}9 \cdot 10^4$ до $4{,}4 \cdot 10^4$
Восстановление фосфата углеродом	$3{,}9 \cdot 10^4$ до $4{,}7 \cdot 10^4$

Сопоставление показывает, что величина энергии активации диффузионных процессов равна или того же порядка, что и рассчитанная нами для исследуемой реакции. Это, в некоторой степени, может служить аргументом в поддержку развиваемой концепции, что лимитирующим фактором реакции восстановления трикальцийфосфата углеродом является взаимная диффузия реагентов.

3.6. СООБРАЖЕНИЯ О ХИМИЗМЕ ВОСТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ

В результате исследования кинетики процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом, изложенного в предыдущей главе, установлено, что этот процесс лимитируется диффузией реагирующих компонентов, что химическая реакция, протекающая со скоростью, во много раз большей, чем скорость диффузии не определяет кинетику

процесса. Таким образом, установлен диффузионный механизм процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом. Что же касается химизма процесса, то поскольку химическая реакция протекает быстрее диффузии, установление того или иного варианта химизма является весьма затруднительным и не представляет уже главную задачи. Из диффузионного характера процесса следует, во-первых, что нет оснований ожидать полимолекулярных реакций, и что, очевидно, взаимодействие должно иметь место между единичными ионами и атомами, во-вторых.

При наличии условий, благоприятствующих диффузионным процессам – повышение температуры, избыток реагента, плавление и т.д. – возникают возможности для течения вторичных реакций фосфида- и карбида- образования.

Далее, напомним, что трикальцийфосфат представляет собой ионную структуру, состоящую из ионов Ca^{2+} и PO_4^{-3}, в то время как β-графит-атомную.

Поэтому, взаимодействие фосфата и углерода следует рассматривать как взаимодействие кислород-ионов комплексного фосфат-иона с атомами углерода. Надо полагать, что восстановление фосфата будет идти путем постепенного отнятия кислорода от фосфора, т.е. убывание кислорода в оксиде должно до некоторой степени напоминать порядок, противоположный механизму окисления фосфора.

Предполагается, что углерод диффундирует в виде единичного атома. Эти положения были приняты в качестве основных для развиваемых соображений о химизме процесса взаимодействия фосфата и углерода, которые выводятся из результатов исследований [8] восстановительного процесса и на основании теоретических положений.

Из-за отсутствия экспериментальных данных формулировка химизма восстановительного процесса может быть предложена в виде ряда вариантов.

По мнению автора [8], описываемая ниже схема является наиболее вероятной, но, как уже отмечалось, не в этом заключается главное.

В обоснование этого предлагаемого варианта химического механизма процесса и в дополнение к изложенному и к опытным данным приведем следующее:

Взаимодействие углерода с фосфат-ионом должно привести к образованию фосфит-иона типа PO_3^{3-}. Существование фосфита $Ca_3(PO_3)_2$

было установлено Франком и Фольднером. Этот фосфит устойчив только при высоких давлениях фосфора. Очевидно, что при низких давлениях фосфора ионы типа PO_3^{3-} термически неустойчивы и аналогично ионам CO_3^{2-}, NO_3^{1-} разлагаются. Ионы CO_3 и NO_3 при высоких температурах разлагаются с выделением молекулярных соединений, например: карбонат-ион разлагается с выделением CO_2, кислород при этом расходуется на образование твердого оксида. Мы предположили, что фосфит-ион PO_3^{3-} также разлагается с выделением молекулярного соединения типа PO_2 или PO и кислорода. Оксиды фосфора реагируют с углеродом с образованием фосфора и оксида углерода, а кислород-ион с кальций-ионом дают оксид кальция, который может образовывать промежуточные соединения с трикальцийфосфатом более основного характера, чем трикальцийфосфат или фазы переменного состава.

При большом диффузионном углеродном потоке, когда на один ион фосфата придется более чем один атом углерода, может иметь место более глубокое восстановление иона PO_4^{3-}, например, до PO или P.

Оксид фосфора PO установлен спектроскопически Румпфом, возможность существования оксида PO_2 отмечается академиком Н.Н.Семеновым, К.И.Загвоздкиным и др.

Избыток углерода и высокие температуры, приближающиеся к температуре плавления, способствуют диффузии одновременно столь больших количеств углерода в трикальцийфосфат, что приводят к локальному избытку атомов углерода, вследствие чего создаются благоприятные условия для восстановления не только оксидов, но и образовавшегося оксида кальция и, следовательно, способствуют образованию фосфида и карбида кальция.

Возможно, что в восстановлении иона PO_3^{3-} или оксида PO_2 и т.д. принимает участие и оксид углерода, причем образующаяся углекислота будет вновь восстанавливаться углеродом до оксида, следовательно, конечный результат будет один и тот же.

Если восстановление происходит в присутствии кремнезема, то освобождающийся при диссоциации фосфит-иона кислород будет расходоваться на образование дисиликатного иона $Si_2O_7^{6-}$.

Итак, можно наметить, хотя бы качественно, следующие две схемы механизма восстановления трикальцийфосфата углеродом в отсутствие кремнезема и в его присутствии.

1-я СХЕМА

предполагаемого химизма восстановления трикальцийфосфата углеродом в отсутствие кремнезема:

$$Ca_3^{2+}(PO_4)_2^{3-} + (5 + x^{1)})\,C = \ldots$$

а) $2(PO_4^{3-} + C = PO_3^{3-} + CO$

При относительно низких температурах, удаленных от точки плавления фосфата и без избытка углерода:	При относительно высоких температурах, близких к точке плавления и при избытке углерода, наряду с реакциями:
б) $\{PO_3^{3-} \rightarrow PO + PO_2 + 3(O^{2-})\}$	б) $2\{PO_3^{3-} \rightarrow PO + PO_2 + 3(O^{2-})\}$
в) $3(O^{2-}) + 3(Ca^{2+}) = 3CaO$	в) $3(O^{2-}) + 3(Ca^{2+}) = 3CaO$
г) $PO_2 + C = PO + CO$	г) $PO_2 + C = PO + CO$
д) $2\{PO + C = P + CO\}$	д) $2\{PO + C = P + CO\}$
е) $2P\ P_2 \rightleftarrows P_4$	е) $2P \rightleftarrows P_2 \rightleftarrows P_4$
	Реакции:
	ж) $3CaO + 2P + 3C = Ca_3P_2 + 3CO$
	з) $3CaO + 9C = 3CaC_2 + 3CO$
$I = 3CaO + P_2 + 5CO$	$I = x(3CaO + P_2 + 5CO)$
	$II = y(Ca_3P_2 + 8CO)$
	$III = z(CaC_2 + CO)$

2-я СХЕМА

предлагаемого механизма восстановления трикальцийфосфата углеродом в присутствии кремнезема

$$Ca_3^{2+}(PO_4^{3-})_2 + 5C + SiO_2 = \ldots$$

а) $2(PO_4^{3-} + C = PO_3^{3-} + CO)$;

б) $2PO_3^{3-} = PO_2 + PO + 3(O^{2-})$;

в) $3(O^{-2}) + 3(Ca^{2+}) + 2SiO_2 = Ca_3Si_2O_7$;

г) $PO_2 + C = PO + CO$;

д) $2(PO + C = P + CO)$;

е) $2P \rightleftarrows P_2 \rightleftarrows P_4$;

$\ldots = Ca_3Si_2O_7 + P_2 + 5CO$

Глава IV

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЛОЖЕННОЙ ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА УГЛЕРОДОМ К ВОПРОСАМ ПРАКТИКИ

Разработанная диффузионная теория процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом [8] позволяет рационально применить ее для объяснения возникающих вопросов практики, как-то: роли и влияния отдельных реагентов, поскольку объяснение их роли и влияния на основании ранее предложенных вариантов механизма восстановительного процесса не было удовлетворительным. Кроме того, диффузионная теория позволяет наметить пути дальнейшей рационализации промышленных способов возгонки фосфора.

4.1. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА, КАЧЕСТВА И ФАЗОВОГО СОСТАВА

Положительное влияние больших доз углерода объясняется тем, что при увеличении количества углерода в сети фосфат-углерод возрастает поверхность контакта фосфат-углерод и, следовательно, создаются более благоприятные условия для диффузии и для реакции.

Что же касается различия в активности аморфных и кристаллических форм углерода, то необходимо заметить, что отрыв атомов или групп атомов углерода в аморфных углеродистых материалах происходит с меньшей затратой энергии, чем в кристаллических углях; этим и объясняется более высокая активность аморфных углеродистых материалов. С повышением температуры усиливаются внутриатомные колебания, с одной стороны, а с другой, возрастает скорость кристаллизации аморфного углерода. Вследствие этого, при высоких температурах происходит нивелирование влияния природы углерода на степень восстановления трикальцийфосфата при высоких температурах.

4.2. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И КОЛИЧЕСТВА КРЕМНЕЗЕМА

Процесс восстановления фосфата эндотермичен, процесс образования силикатов, наоборот, экзотермичен. Последний вызывает локальное повышение температуры и связанное с этим повышением

скорости диффузии, а следовательно, и восстановления. Далее, в результате образования силикатов может иметь место, при определенных условиях, появление жидких фаз, т.е. могут создаваться условия, благоприятствующие процессам диффузии. Самые низкие температуры плавления в системе $CaO\text{-}SiO_2$: эвтектики $Ca_3Si_2O_7 + Ca\,SiO_3$ – 1457°C; $CaSiO_3 + SiO_2$ – 1438°C; в системе $CaO\text{-}P_2O_5\text{-}SiO$ эвтектика $CaSiO_3 + Ca_3(PO_4)_2$ – 1400°C и $CaSiO_3 + Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2$ – 1350°.

Различная эффективность аморфной и кристаллической кремнекислоты объясняется аналогично, как и для углерода и, кроме того, различной скоростью растворения в фосфате.

4.3. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И КАЧЕСТВА ГЛИНОЗЕМА

Роль глинозема в восстановительном процессе, очевидно, аналогична роли кремнезема. Различие в эффективности кристаллического и аморфного глинозема объясняется, вероятно, тем, что кристаллический глинозем не растворяется в фосфате и, таким образом, только увеличивает диффузионное сопротивление.

Меньший эффект глинозема по сравнению с кремнеземом следует, вероятно, объяснить меньшей диффузионной способностью. Последнее может быть связано с тем, что в кварце полиморфные превращения (внутрикристаллические перемещения) начинаются при более низких температурах, чем в глиноземе.

По Яндеру, кремнезем начинает диффундировать при 700-800°, т.е. в температурном интервале, очень близком к точкам полиморфных превращений:

для SiO: β-кварц $\overset{575^0}{\rightleftarrows}$ – кварц $\overset{870^0}{\rightleftarrows}$ – тридимит $\overset{1470^0}{\rightleftarrows}$ – кристабалит;

для Al_2O_3: $\gamma\text{-}Al_2O_3 \overset{\text{свыше } 1200^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-}Al_2O_3$

4.4. ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Повышение степени восстановления трикальцийфосфата в присутствии алюмосиликатов объясняется образованием полиэвтектических смесей и расплавов, облегчающих диффузионные процессы.

Влияние щелочных солей также следует объяснить образованием полиэвтектических смесей и расплавов, облегчающих процессы диффузии.

4.5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЗАМИ (водородом, оксидом углерода и т.д.)

Низкая эффективность восстановления трикальцийфосфата газами – метаном, водородом и оксидом углерода, с одной стороны, может быть объяснена отсутствием адсорбции, а с другой стороны, условиями диффузии газов в твердое тело при высоких температурах. Вследствие этого, процесс восстановления может идти только с поверхности, восстановление же в объеме кристалла может иметь место только в ограниченном масштабе. Повышение температуры кристалла и, особенно, его расплавление должны способствовать диффузии фосфат-иона к поверхности и, следовательно, создавать условия, благоприятствующие восстановлению трикальцийфосфата газами.

4.6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА КАРБИДОМ И ФОСФИДОМ КАЛЬЦИЯ

Диффузионный характер восстановительного процесса наиболее ярко проявляется при восстановлении трикальцийфосфата карбидом и фосфидом кальция – процессов экзотермических. Для карбида и фосфида кальция начало восстановления наблюдается при 800-900^{0}C. В этом интервале температур фосфид и карбид кальция, очевидно, уже способны к диффузии с заметной скоростью.

4.7. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОСФАТОВ АЛЮМИНИЕМ, МАГНИЕМ, ЖЕЛЕЗОМ

Восстановление фосфата металлами Al, Mg, Fe протекает при более низких температурах, чем восстановление углеродом; это объясняется тем, что диффузия металлов может иметь место при более низких температурах, чем диффузия углерода. Низкотемпературному восстановлению способствует также экзотермичность процесса.

4.8. ПУТИ РАЦИОНАЛИЗАЦИИ ВОЗГОНКИ ФОСФОРА

Пути рационализации возгонки фосфора намечаются схематически, как вывод из разработанной теории процесса и накопленного экспериментального материала.

Возгонка фосфора является энергоемким процессом, отличающимся к тому же высоким материальным индексом, т.е. высоким отношением количества перерабатываемого сырья к количеству получаемой при этом продукции. Практически для получения 1 т фосфора в современных мощных электропечах расходуется 15-17 тыс. квт-ч электроэнергии. Для получения 1 т фосфора при электровозгонке на современных заводах расходуется от 8 до 13 т фосфатного сырья, до 3,0 т кварцита и 1,6-1,8 т кокса. Таким образом, материальный индекс равен 12,5-15,0.

Производство, отличающееся высоким материальным индексом, имеет значительное количество отходов, использование которых требует соответствующих разработок. В этом отношении особенно ценны исследования, в результате которых удается разработать такую технологию производства, которая обеспечивает получение большей части материалов в виде продуктов, потребляемых в промышленности, сельском хозяйстве, строительстве или в быту.

Не затрагивая в этом разделе конструктивных, транспортных и других проблем производства, в области которых также имеется широкое поле для рационализаторской деятельности, наметим технологические пути, связанные со снижением расхода энергии и с понижением материального индекса производства. При этом намечаемые пути должны учитывать качество исходного сырья и требования к качеству и количественному выходу основного продукта.

4.9. ВОЗГОНКА ФОСФОРА ИЗ БРИКЕТИРОВАННЫХ ШИХТ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОСНОВНЫХ СИЛИКАТНЫХ ШЛАКОВ

Большинство фосфоритовых и апатитовых руд содержит большое количество кремнезема. Вследствие этого их переработка возможна только с получением силикатных шлаков. При возгонке фосфора с получением силикатных шлаков снижение расхода электроэнергии и понижение материального индекса можно достичь, если в электро-

печь будет загружаться брикетированная шихта, рассчитанная на получение основных шлаков.

При работе на брикеторованной шихте процесс возгонки протекает в твердых фазах и вследствие этого расплавляется меньшее количество материала, в связи с тем, что при работе на основных шлаках значительно сокращается количество вводимого в шихту кварцевого флюса.

И наконец, так как восстановление фосфата протекает ранее кремнезема, то к периоду восстановления последнего углерод оказывается уже израсходованным и, вследствие этого, устраняются высокотемпературные эндотермические процессы, как, например, восстановление кремнезема. Все эти мероприятия позволяют рассчитывать на значительное снижение расхода электроэнергии в электротермическом процессе – порядка 1,5 тыс. квт.-ч на 1 т фосфора.

Работа на брикетированных шихтах позволяет заменить для большинства фосфорных заводов кварцит местным кварцевым песком. Последний значительно дешевле кварцита и такая замена снизит себестоимость продукта.

4.10. ВОЗГОНКА ФОСФОРА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ШЛАКОВ ПУТЕМ ЗАМЕНЫ КВАРЦИТА БОКСИТОМ

Замена кварцита бокситом дает возможность получить высокоглиноземистые шлаки, содержащие 40-50% Al_2O_3, которые могут быть переработаны на глиноземистый цемент. При этом в качестве фосфатного сырья могут применяться фосфатные руды и концентраты, содержащие очень мало кремнезема, не выше 5%. Вообще, содержание кремнезема в фосфатном сырье будет зависеть от содержания SiO_2 в боксите, так как количество кремнезема в шлаке не должно превышать 10%. Получение глиноземистых цементов является так же, как и производство фосфора, термическим процессом. Комбинирование двух термических процессов всегда приводит к значительному снижению удельных расходов энергии, т.к. израсходованную энергию необходимо относить на два продукта, а именно: на фосфор и глиноземистый цемент.

4.11. ВОЗГОНКА ФОСФОРА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ШЛАКОВ ПУТЕМ ЗАМЕНЫ КВАРЦИТА АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

При замене кварцита на алюмосиликаты: нефелин, глины, каменноугольную золу и т.п. могут быть получены шлаки с содержанием 15-22% Al_2O_3, из которых содово-щелочными растворами может быть выщелочен глинозем. Обычно алюмосиликаты на глинозем перерабатываются путем спекания их с известняком или содой с последующим выщелачиванием. Комбинирование двух термических процессов, безусловно, приведет к снижению себестоимости получаемых продуктов.

4.12. ВОЗГОНКА ФОСФОРА С ПОЛУЧЕНИЕМ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ПУТЕМ ПЛАВЛЕНИЯ АПАТИТОВЫХ ИЛИ ФОСФОРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ БЕЗ ВВЕДЕНИЯ В ШИХТУ ФЛЮСУЮЩИХ ДОБАВОК

Исследования процесса фосфидообразования вскрыли очень интересные закономерности, что позволило наметить технологию процесса одновременного производства фосфора и карбида кальция.

Комбинирование двух энергоемких производств позволяет рассчитывать на снижение расхода энергии по фосфору на 15-20% и по карбиду на 25-30% [8].

Глава V

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЭЛЕКТРОПЕЧИ ПРИ ВОЗГОНКЕ ФОСФОРА ИЗ ФОСФАТНЫХ РУД

Процесс восстановления фосфора из фосфоритовых и апатитовых руд, совершающийся в электропечах, осложняется имеющими в электропечи место побочными и вторичными процессами, которые могут предшествовать, протекать параллельно или последовательно процессу восстановления фосфатов. К таким процессам относятся: разложение карбонатов, восстановление железа, марганца, ванадия из их оксидов, возгонка щелочей, фтора и др. процессов.

5.1. ВОЗГОНКА ФТОРА ПРИ ЭЛЕКТРОВОЗГОНКЕ ФОСФОРА

Содержащийся в фосфатных рудах – апатите и фосфорите – фтор входит в состав апатитового вещества фосфатных руд, которое представляет собой апатитовую фазу переменного состава. В зависимости от генезиса фосфатных руд – апатитов или фосфоритов – в их фосфатном веществе преобладает тот или иной вид апатита.

В процессе восстановления природных фосфатов в электропечах наряду с возгонкой фосфора протекает и процесс возгонки фтора, представляющий как практический, так и теоретический интерес.

Химизм процесса возгонки фтора может быть описан следующим уравнением:

$$12Ca_5(PO_4)_3F + 90C + 43SiO_2 = 18P_2 + 90CO + 3SiF_4 + 20Ca_3Si_2O_7 . \quad (5.1)$$

При наличии в природных фосфатах свободного фтористого кальция процесс описывается уравнением:

$$6CaF_2 + 7SiO_2 = 3SiF_4 + 2Ca_3Si_2O_7 . \quad (5.2)$$

Как показали опыты Н.Н. Постникова, возгонка фтора повышается с увеличением содержания в шлаках кремнезема. Так, при возгонке фосфора в лабораторной дуговой печи из апатито-нефелиновой руды фтор возгонялся почти нацело, т.е. степень возгонки фтора достигала практически 100; в этих шлаках отношение SiO_2 : CaO было равно 1,21. Из руды, содержащей 24,2% P_2O_5, при отношении SiO_2 : CaO в

шлаке, равном 0,67, степень возгонки фтора достигла лишь 45,7%. Эти результаты были в основном подтверждены данными заводских опытов; анализы шлаков, полученных в этих опытах, показали, что возгонка фтора из апатито-нефелиновых шихт составляла:

80% при соотношении SiO_2/CaO в шлаке = 0,95;

72% при соотношении SiO_2/CaO в шлаке = 0,71;

66,5% при соотношении SiO_2CaO в шлаке = 0,51.

Средняя температура шлаков 1550°. При замене кремнезема в шихте на глинозем степень возгонки фтора снижается. Увеличение содержания глинозема достигалось в опытах введения в шихту бокситов. В этих опытах выход шлаков на единицу апатитового агломерата, полученного спеканием с 10% глины, составлял 0,95-1,05, в среднем – 1,0, за исключением нефелиновых шихт, выход шлаков из которых составлял 0,85.

5.2. ВОЗГОНКА ЩЕЛОЧЕЙ

Вопрос возгонки щелочей представляет несомненный практический интерес, особенно, в связи с переработкой апатито-нефелиновой руды, включающей значительное количество – нефелина-щелочного алюмосиликата, в котором содержится до 20% щелочей.

Установлено, что одновременно с возгонкой фосфора происходит и возгонка щелочей, механизм которой пока не изучен и сегодня мы не можем утверждать, происходит ли испарение щелочей вследствие нагревания или возгонка щелочей связана с химическими процессами.

Полученные опытные данные позволяют высказать следующее соображение о механизме возгонки щелочей: возгонка щелочей связана преимущественно с испарением щелочи из алюмосиликатных расплавов, содержащих значительное количество оксида кальция, образующегося в результате восстановления фосфатов и вступающего во взаимодействие с алюмосиликатом с образованием кальциевых алюмосиликатов

$$R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + xCaO = xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + R_2O. \quad (5.3)$$

В меньшей степени, в условиях электровозгонки при наличии в шихте углерода, возгонка щелочей может быть связана с частичным восстановлением щелочных оксидов до металлов, которые также испаряются и уже в газовой фазе вновь окисляются до оксидов.

5.3. РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ

Карбонаты содержатся в осадочных фосфатах – в фосфоритах – как в виде кальцита и доломита, так и в виде гидрокарбонат-апатита, а возможно, и карбонат-апатитов, которые входят в состав смешанных кристаллов апатитового вещества фосфоритов.

Карбонат кальция в атмосфере углекислоты диссоциирует при температуре 910°, а при малых давлениях углекислоты – при 880-890°С. Наличие в фосфоритах глины, кремнезема и т.п. снижают температуру выделения углекислоты из карбоната кальция вследствие их взаимодействия.

Доломит диссоциирует в две стадии. Первая стадия связана с предварительным распадом двойной соли на исходные карбонаты, начинается около 730° – диссоциирует выделяющийся карбонат магния. Вторая стадия – диссоциация карбоната кальция наступает в указанном выше интервале.

Гидрокарбонат- и карбонат- апатиты выделяют углекислоту, по данным А.В.Казакова, также в две стадии – при 900°С и 1100°С, причем первая, как указывалось, относится к свободному кальциту.

Следовательно, выделение углекислоты карбонатов начинается при температурах порядка 900°С. Выделяющаяся при этих температурах углекислота должна реагировать с раскаленным углеродистым восстановителем с образованием оксида углерода по уравнению:

$$CO_2 + C = 2CO. \qquad (5.4)$$

Восстановление углекислоты в этих условиях также может идти за счет взаимодействия ее с фосфором по уравнению:

$$P_4 + 8CO_2 = P_4O_8 + 8CO. \qquad (5.5)$$

Оксиды фосфора будут восстанавливаться впоследствии углеродом по уравнению:

$$P_4O_8 + 8C = P_4 + 8CO. \qquad (5.6)$$

Наряду с процессами восстановления углекислоты углеродом и фосфором имеет место, при несколько иных температурах, взаимодействие оксида углерода с оксидами железа (и марганца), в результате которого в газы поступает углекислота.

При наличии в фосфоритах большого количества карбонатов учет расхода углерода на восстановление углекислоты обязателен. Отказ

от этого может привести к нежелательным последствиям. Попытка провести возгонку фосфора с подачей в шихту восстановителя без учета карбонатов привела к образованию в газах большого количества низших оксидов фосфора, что резко снизило выход и качество продукта.

5.4. К ВОПРОСУ О ПОВЕДЕНИИ СУЛЬФАТОВ И СУЛЬФИДОВ

Восстановление сульфатов

Восстановление сульфата кальция углеродом и оксидом углерода начинается при 700^0 и протекает по уравнениям:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO, \quad (5.7)$$

и

$$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2 . \quad (5.8)$$

При более высокой температуре выше 900^0С, как показал П.П.Будников, восстановление протекает по реакции

$$CaSO_4 + CO = CaO + SO_2 + CO_2 . \quad (5.9)$$

Кроме того, могут иметь место также следующие реакции:

$$2SO_2 + 4CO = 4CO_2 + S_2 , \quad (5.10)$$

$$2CO + S_2 = 2COS \text{ и т.д.} \quad (5.11)$$

Замечено, что с повышением температуры количество COS уменьшается. Наличие в шихте кремнезема, глинистых веществ осложняет процесс восстановления сульфатов образованием силикатов и алюмосиликатов.

Что касается газовых продуктов реакций, то кроме образования сероокиси углерода, возможно, будет образовываться сероводород за счет водорода, содержащегося в виде воды в глинистых веществах.

В.И. Лукашин показал, что в условиях восстановительного процесса сера может взаимодействовать с сульфатом или оксидом кальция, давая сульфид кальция. Этот процесс может иметь место при недостатке кремнезема.

Диссоциация пирита наступает при нагревании выше 600^0С. Выделение второго атома серы будет иметь место при более высоких температурах и в результате химического взаимодействия сернистого железа.

При основных шлаках сернистое железо будет реагировать с оксидом кальция по уравнению:

$$FeS + CaO = FeO + CaS. \quad (5.12)$$

Сернистый кальций растворяется в основных шлаках.

Закись железа может восстанавливаться углеродом или оксидом углерода или растворяться в шлаках.

Поступающая в электропечь сера в результате протекающих химических процессов должна будет распределиться между продуктами плавки: металлом, шлаком и газом.

В отличие от доменной выплавки чугуна поступление серы в феррофосфор весьма незначительно, так как растворимость сульфида железа в феррофосфоре мала. Следовательно, сера будет распределяться преимущественно между шлаком и газом.

Что касается шлаков, то, по данным В.Н.Липина, в доменной плавке при известковых шлаках, соответствующих ортосиликату и более основных, в шлак переходит около 90% всей серы. При кислых же шлаках – метасиликатах, переход серы в шлак не наблюдается.

Вопрос о распределении серы при электровозгонке фосфора был обследован непосредственно на заводской установке. В электропечь загружался агломерат из апатитового концентрата и фосфорита, содержащий 0,4% серы (общей), и коксик, содержащий 1,4% серы (общей).

Следует отметить, что если в пыли содержалась только сульфатная сера, то в шлаках главным образом была сульфидная, а в газах в виде H_2S и COS (в пределах H_2S = 3-6 гр/м^3 и COS = 0,8-1,0 гр/м^2). Относительное содержание COS, следовательно, составляет около 10%.

Итак, большая часть серы поступающей с шихтой в электропечь, порядка 73%, переходит в шлак, из остальной части 25% переходят в газы и только 2% – в пыль. Можно ожидать, что при более основных шлаках доля перехода серы в них увеличится.

5.5. ФОСФОР-УГЛЕКИСЛОТА-ВОДА

Фосфор-углекислота

Как было показано в предыдущей главе, углекислота в электропечь вносится составными частями шихты в виде карбонатов. Кроме того, углекислота может образоваться в электропечи в результате химических процессов, а именно: восстановления оксидов железа (и марганца):

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 , \quad (5.13)$$

а также в результате восстановления паров воды, которые могут выделяться из шихты:

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2 . \quad (5.14)$$

Кроме того, углекислота в газах может появиться в результате реакции Будуара

$$2CO = C + CO_2 . \quad (5.15)$$

Эта реакция неоднократно была предметом термодинамических и кинетических исследований.

Что касается скорости распада, то она зависит от условий, в которых этот процесс протекает. На скорость этой реакции оказывают каталитическое (положительное или отрицательное) влияние различные вещества. Положительными катализаторами являются железо и его оксиды, а также кобальт, никель. В качестве замедлителя реакции указываются медь и углерод. Оксид алюминия не оказывает влияния на эту реакцию, так как не восстанавливается оксидом углерода.

По данным Р.Н. Головатого, распад оксида углерода на шамоте, содержащем 1.27% F_2O_3, происходит с наибольшей скоростью при 700°. А.С. Тумарев нашел, что на порошкообразном железе максимальная скорость распада оксида углерода имеет место при температуре 600°С.

Таким образом, выше были указаны главнейшие источники появления в электропечных газах углекислоты; последняя может взаимодействовать с фосфором. Взаимодействие фосфора и углекислоты изучено Э.В.Брицке, Н.Е.Пестовым и Н.Н.Постниковым. Показано, что фосфор восстанавливает углекислоту, начиная от 800°С и выше, причем окисление фосфора протекает только до P_4O_8:

$$P_4 + 8CO_2 = P_4O_8 + 8CO. \quad (5.16)$$

При окислении фосфора углекислотой всегда наблюдалось присутствие низших оксидов P_4O_3, P_2O_3.

Образовавшиеся оксиды фосфора будут восстанавливаться раскаленным углеродом вновь до фосфора и оксида углерода, если имеется достаточно высокий слой раскаленной шихты.

Следовательно, окисление фосфора углекислотой может иметь место в шахтах электропечей и, особенно, при условии расстроенного

режима плавки фосфоритов, содержащих большое количество карбонатов, как, например, каратауские фосфориты.

При нормальном режиме плавки и правильно составленной шихте безвозвратное окисление фосфора углекислотой будет иметь место в ограниченных количествах.

Фосфор-вода

Так же как и углекислота, вода окисляет фосфор, причем это окисление начинается при более низких температурах и ускоряется катализаторами. Установлено, что в присутствии таких катализаторов, как фосфорит, окисление протекает достаточно интенсивно уже при 450^0.

Окисление происходит ступенчато и может идти до фосфорной кислоты.

$$P_4 + 16H_2O = aH_3PO_2 + бPH_3 + вH_2 + гH_2O =$$
$$= eH_3PO_3 + дPH_3 + жH_2O + зH_2 = 4H_3PO_4 + 10H_2 . \qquad (5.17)$$

Схема окисления изложена условно с участием ортокислот. Это сделано с целью упрощения, так как очевидно, что при температурах течения процесса и при низких парциальных упругостях воды в указанных равновесиях будут участвовать метакислоты. Сделанное допущение не изменяет существа обсуждаемого процесса.

Заводскими опытами показано, что при переработке влажной шихты выход фосфора резко снижается. Так, при влажности фосфорита 13% выход фосфора составлял лишь 58%, а при влажности 2% выход увеличился до 87%.

Этот опыт указывает на необходимость удаления влаги из составных частей. Учитывая вредное влияние воды и углекислоты, необходимо воду удалять путем предварительной сушки шихтовых материалов, а на восстановление углекислоты вводить соответствующее количество углерода или прокаливать шихту (брикетирование, агломерация).

5.6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ, ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И ВАНАДИЯ

Восстановительная среда электроплавки фосфатных руд обуславливает протекание ряда других восстановительных процессов, както: восстановление кремнезема, оксидов железа, марганца, хрома, титана, ванадия. Восстановленные металлические элементы переходят в феррофосфор.

Восстановление кремния

Восстановление кремния уже обсуждалось; оно может протекать как до элементарного кремния, так и до монооксида по уравнениям:

$$SiO_2 + C = SiO + CO, \quad (5.18)$$

и

$$SiO + 2C = Si + 2CO. \quad (5.19)$$

Как уже было показано, интенсивное восстановление кремния имеет место при работе на кислых шлаках. Кроме того, степень восстановления кремния зависит также и от «хода» печи, причем при «горячем ходе» печи степень восстановления значительно выше.

Введенный в шихту кремнезем большей частью переходит в шлак, меньшая часть его распределяется между газами (в виде SiF_4), пылью (в виде SiO_2 и SiO) и феррофосфором (в виде Si).

Часть восстановительного кремния окисляется в более высоких зонах шахты в монооксид и диоксид кремния, образуя пыль; часть кремнезема может переходить в пыль в виде монооксида вследствие неполного восстановления.

По зарубежным данным, распределение кремнезема при температуре вытекающих из электропечи шлаков около 1500^0 представляется так: осталось в шлаке 99%; перешло в феррофосфор – 0,2%; в газы в виде SiF_4 – 0,8%.

Восстановление оксида железа

В условиях электроплавки наряду с восстановлением фосфатов и кремнезема имеет место восстановление и оксидов железа.

Восстановление оксида железа оксидом углерода, как это установлено опытом, протекает по одной из двух схем в зависимости от температуры восстановления. Ниже 843 К восстановление протекает в две ступени:

$$\text{I. } 3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2, \quad (5.20)$$

$$\text{II. } Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2. \quad (5.21)$$

При температурах выше 843 К процесс восстановления оксида железа протекает в три ступени:

$$\text{I. } 3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2; \quad (5.22)$$

$$\text{II. } Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2; \quad (5.23)$$

$$\text{III. } FeO + CO = Fe + CO_2, \quad (5.24)$$

образовавшаяся углекислота частично будет восстанавливаться углеродом:

$$CO_2 + C = 2CO. \qquad (5.25)$$

В итоге вышеописанных восстановительных реакций оксиды железа восстанавливаются в значительной степени. Последняя может быть поставлена в связь с кислотностью шлака – чем выше кислотность шлака, тем ниже степень восстановления. Так, при шлаках с отношением SiO_2/CaO, равным 1,05, и при содержании в них FeO = 1,01%, степень восстановления оксида железа равна 80%. При шлаках с отношением SiO_2/CaO, равным 0,66, содержание в шлаке F_2O_3 0,63% и степень восстановления достигла 91%.

Восстановление марганца

Образующийся при восстановлении оксидов металлический марганец переходит в феррофосфор в виде фосфидов марганца. В феррофосфоре содержание марганца колеблется от 1,0 до 10% в зависимости от соотношения железа и марганца в исходном сырье.

Восстановление оксидов ванадия

В фосфатных рудах ванадий находится главным образом в сопутствующих минералах и отсутствует в изоморфных смесях с фосфатом.

В апатитовых рудах ванадий находится главным образом в эгирине и титаномагнетите, причем содержание ванадия, считая на пятиокись, доходит до 0,4%.

Спектральный анализ фосфоритов вятского и каратауского месторождений, апатитовой руды и апатитового концентрата, а также шлаков и феррофосфора из них показал наличие ванадия во всех пробах.

В шлаках содержание ванадия ничтожно и количественно определить химическим анализом невозможно. Наличие ванадия в шлаках устанавливается спектроскопически.

Следовательно, весь или почти весь ванадий переходит в феррофосфор.

Глава VI

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЯВЛЕНИЙ В ФОСФОРНОЙ ПЕЧИ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ТЕХНОЛОГИИ ФОСФОРА

Структура, химический и гранулометрический состав шихты является одним из важнейших параметров работы электрометрической печи. Из литературных и практических данных известно, что качество исходного сырья в значительной степени определяет результаты работы фосфорных печей.

На всех фосфорных заводах, имеющих наиболее прогрессивные показатели работы, большое внимание уделяется качеству сырья для питания электропечей и подготовке его к производству (например, Пистерицкий завод, Германия).

При оценке качества сырья следует учитывать не только содержание в нем P_2O_5 и SiO_2, но и различных литологических разностей.

Крупнейшим месторождением фосфоритов является бассейн Каратау – основная сырьевая база фосфорной промышленности нашей страны, где находится более 30 различных месторождений фосфоритов, из которых крупнейшим является месторождение Джанатас. Для него, так же как и для других месторождений, характерно наличие нескольких фосфатсодержащих пород, залегающих слоями. В типичном разрезе месторождения имеется 4 слоя: фосфато-кремнистый, нижний фосфоритный, фосфато-сланцевый, верхний фосфоритный. Подстилают эти слои фосфатизированные кремни. Нижний и верхний слой относятся объектам промышленной обработки, а остальные подшихтовываются в отгружаемую руду. В связи с этим товарная руда содержит более 10 литологических разновидностей, что обуславливает неоднородность ее технологических свойств и сложность управления режимом электропечей.

Благодаря многочисленным исследованиям, выведено правило определения пригодности руд по химическому составу для электротермической переработки:

$$[P_2O_5]\,([CaO] + [MgO]) \geq \alpha\,. \qquad (6.1)$$

Значение α определяется принятым уровнем энергозатрат и составляет на различных заводах 0,5-0,56.

Помимо основных компонентов фосфориты содержат небольшие количества щелочных оксидов, соединений серы, органических веществ, тяжелых и редких металлов, что оказывает значительное влияние на качество фосфора.

Кроме того, фосфатное сырье содержит карбонаты и гидраты, присутствие которых в шихте недопустимо, т.к. на их разложение требуется затрата энергии и кокса, что ведет к увеличению энергозатрат, снижению производительности печей. Их присутствие способствует пылеобразованию, что ведет к шламообразованию фосфора и резкому снижению его выхода.

Однако данных только о химическом составе фосфоритов недостаточно. Одно и то же содержание P_2O_5 в смеси может быть достигнуто при различной комбинации литологических составляющих руд (сланцев, печаного гравелита, дайки диоритовой и т.п.). Эти породы в процессе нагревания проявляют различную склонность к спеканию, растрескиванию, измельчению. В связи с этим при одинаковом содержании P_2O_5 в сырье, фосфориты ведут себя по-разному в печи, поэтому производительность печей и выход фосфора различны.

На основе анализа работы мощных фосфорных печей была получена формула для расчета производительности [13].

$$Q = S\,Cos \cdot Км \cdot КвТ/\,w, \qquad (6.2)$$

где S – максимальная мощность печи Кв·А; Cos – коэффициент мощности печи; Км – коэффициент использования максимальной мощности, потребляемой из сети; Кв – коэффициент использования рабочего времени печи; w – удельный расход электроэнергии; Т – фактически отработанное время.

Из этой формулы следует, что производительность печи определяется отношением : Км·Кв/ w.

Зависимость **w** от химического состава сырья получена теоретически и неоднократно проверялась на промышленных печах. Определяющим для значения **w** является соотношение:

$$C = \frac{1{,}33[CaO]+1{,}06([CaF_2]+[MgO])+5{,}59[CO_2]+1{,}94[Fe_2O_3]+6{,}8[H_2O]}{0{,}943[P_2O_5]-0{,}556[Fe_2O_3]-0{,}336}. \qquad (6.3)$$

Зависимость **Км** и **Кв** от состава сырья однозначно представлена быть не может, т.к. в данном случае важен не химический, а минера-

логический состав сырья. Для сырья, склонного к спеканию, нарушается газодинамический режим, ухудшаются процессы теплопередачи, повышается температура отходящих газов, что приводит к необходимости снижения мощности, т.е. уменьшению **Км**. В том случае, когда увеличивается пылеобразование, уменьшается время пробега печи между чистками электрофильтров, т.е. уменьшается **Кв**. Возможны и другие причины, приводящие к снижению Км, Кв и связанные с минеральным составом сырья.

Для оценки технологических свойств сырья рекомендовано определять температуру появления жидкой фазы T_1 и температуру полного расплавления T_2. Минимальное значение T_2 и максимальная величина (T_2-T_1)=ДТ соответствуют сырью худшего качества, например, сланцам, вредное действие на печной процесс которых практически доказано.

Задача процесса подготовки сырья – обеспечение требований по химическому, гранулометрическому и фазовому составу сырья, которые предъявляет к нему электрометрический процесс.

В процессе подготовки разлагаются карбонаты, гидраты, удаляется органическая часть шихты.

Известны два метода окускования мелочи – окатывание и агломерация. В первом случае сырье размалывается и окатывается на вращающихся тарелках с подачей в качестве связующего воды или суспензии глины, котрельного молока.

При агломерации исходным материалом является мелочь фосфорита размером менее 5-10 мм, которая смешивается с мелочью кокса и подается на движущуюся ленту.

Для нормального ведения процесса в печи необходимо, чтобы фосфатная часть шихты удовлетворяла следующим требованиям: содержание CO_2 – менее 2%; H_2O – менее 1%; размеры кусков, максимальный – 50 мм; минимальный – 5-10 мм. Температура полного расплавления T_2, К – более 1620; интервал температур плавления К – 150.

Кварцит перед подачей в печь должен быть высушен и отсеян. Размер частиц кварцита 50-10 мм, однако следует избегать большого количества крупных кусков, т.к. кварцит тугоплавкий, его переход в расплав связан с его растворением, скорость которого зависит от размера частиц. Кокс также подсушивается, дробится и отсеивается от мелочи – 3 мм. Частицы кокса менее 3 мм не реагируют с фосфатокремнистым расплавом, а всплывают в нем, выходя из печи со шлаком.

При составлении шихты обычно берут расчет дозировки кокса и кварцита на единицу массы фосфорита.

Отношение расхода кварцита **Ккв** к расходу фосфорита **Ф** в шихте равно:

$$\frac{Ккв}{Ф} = \frac{Мк([CaO] + [MgO])ф - ([SiO2] + [Al2O3])ф}{([SiO_2] + [Al_2O_3])кв - Мк([CaO] + [MgO])кв}. \quad (6.4)$$

Расход кокса рассчитывается исходя из расхода углерода на восстановление P_2O_5, Fe_2O_3, CO_2, H_2O, S.

Суммарный расход кокса на единицу массы фосфорита :

$$\Sigma C/(ф+Ккв) = 0{,}401[P_2O_5]ш + 0{,}18[Fe_2O_3]ш + + 0{,}218[CO_2]ш + 0{,}6[H_2O]ш + 0{,}38[S]ш. \quad (6.5)$$

Расход кокса

$$К/(ф+Ккв) = \Sigma C/Ca \cdot 103, \quad (6.6)$$

где Са – содержание активного углерода в коксе.

В связи с возможными неучтенными потерями кокса расчетное значение увеличивается на 3-5%.

Восстановление шихты ведется в руднотермических трехфазных печах мощностью 48-80 МВ·А с самообжигающимися электродами круглого сечения. Зоне плавления соответствует температура 1570-1620 К при работе на фосфорите. В подэлектродном пространстве имеет место значительное выделение тепловой энергии. Шихта нагревается до максимальной температуры, становится текучей и затем плавится. При этом интенсивно протекают процессы восстановления фосфата. Образовавшийся первичный шлак течет вниз и в расплаве в контакте с кусками кокса происходит его довосстановление. При любом механизме реакции кокс реагирует с другими компонентами, находясь в твердом состоянии, и от его крупности в значительной степени будет зависеть скорость процесса и конечный результат восстановления. Крупные куски кокса обладают меньшей удельной поверхностью и не успевают полностью израсходоваться за сравнительно короткое время пребывания шихты в реакционной зоне. Из летки вместе со шлаком выходит только часть накапливающегося в нижних горизонтах непрореагировавшего или избыточного восстановителя.

При росте слоя кокса для сохранения допустимой силы тока электрод должен быть приподнят, тем более, что и электропроводность подэлектродного пространства увеличивается.

Вследствие изменения электропроводности нижних горизонтов происходит перераспределение энергии в печи. Ток в этом случае распределяется внутри печи в основном по схеме «треугольника». Некоторое количество тока начинает ответвляться также от боковой поверхности электрода по шихте.

Накопившийся избыточный углерод задерживает сход шихты. Количество выделяющейся тепловой энергии превышает расход ее на протекание реакции и плавление реагирующих веществ, что приводит к росту температуры в подэлектродном пространстве и в зонах выше этой области.

С уменьшением скорости схода шихты снижается производительность печи по фосфору, и в то же время увеличивается степень восстановления фосфата. Общий выход фосфора однако падает, вследствие получения большого количества шлака. При отсутствии избытка восстановителя углерод электрода вступает во взаимодействие с восстанавливающимися веществами. Высота подэлектродного пространства при этом увеличивается, и сила тока, подчиняясь закону Ома, постепенно снижается. Чтобы сохранить мощность печи, время от времени электрод приходится опускать.

При переуглероживании наблюдается обратное явление: значительный рост силы тока из-за уменьшения сопротивления подэлектродного пространства, что вынуждает произвести подъем электрода или даже снижение рабочего напряжения.

В случае сильного переуглероживания возникают затруднения с выпуском шлака вследствие малого количества тока, проходящего по нижним слоям шлака.

Благодаря более высокому положению электрода при переуглероживании и уменьшению высоты фильтрующего слоя шихты, растет температура отходящих газов и их запыленность.

Явления переуглероживания наступают быстрее и проявляются в более резкой форме при работе на крупном коксе. В этом случае подъем электродов и другие симптомы переуглероживания могут сопровождаться даже увеличением содержания P_2O_5 в шлаке.

При избытке углерода в шихте расход электродов сокращается, однако это сопровождается расстройством хода печи. С другой стороны, при недостатке восстановителя в шихте расход электродов резко возрастает в 1,5-2 раза больше нормы.

Если недостаток углерода в шихте носит затяжной характер, то

наблюдается усиленный износ угольной ванны печи, и за короткий срок она может быть разрушена.

Поэтому необходимо вести режим плавки таким образом, чтобы расход электрода был не выше и не ниже определенного значения, соответствующего нормальному режиму в данных условиях.

Во избежание расстройства хода печи накапливающийся в ней непрореагировавший или избыточный восстановитель удаляется путем регулярных «промывок» некоторым количеством шихты, не содержащей восстановителя.

Для улучшения технико-экономических показателей восстановления фосфоритов Каратау в рудно-термических печах необходимо улучшить рудоподготовку, ввести в обязательную практику обогащение руды, сортировку ее по крупности и усреднение состава. Отклонения по содержанию P_2O_5 между партиями руды, идущими в производство, не должно превышать 0,5÷1,0%.

Запыленность газа зависит от глубины посадки электродов, высоты фильтрующего слоя шихты и развития дугового режима. Состав пыли также зависит от состояния технологического режима. Замечено, что при переуглераживании шлам в отстойниках под конденсаторами получается черного цвета с большим содержанием углерода, а при работе на дугу или с малым слоем шихты, а также при кислых шлаках, серого цвета с преобладанием SiO_2. В первом случае при высоком положении электрода и повышении реакционной зоны количество выделившегося в результате тех или иных реакций сажистого углерода увеличивается, а фильтрующий слой шихты уменьшается.

При дуговом режиме растет температура в печи и возрастает количество испаряющегося кремнезема, что и отражается на составе пыли и шлама.

Степень извлечения фосфора из руды является одним из основных показателей работы печи. Она зависит от содержания фосфорного ангидрида в минеральной части шихты, от скорости схода шихты или, другими словами, от времени пребывания компонентов шихты в реакционной зоне, от соотношения в шихте углерода и восстанавливаемых оксидов, от гранулометрического состава компонентов шихты, от температуры в реакционной зоне. Но не весь восстановленный из руды фосфор может быть получен в виде готового продукта.

Часть фосфора связывается одновременно с восстанавливающимся железом с образованием феррофосфора . Некоторое количество

элементного фосфора при взаимодействии с парами воды дает фосфины или окисляется до P_2O_3 или P_2O_5. При перегреве выше 1500°С образуются фосфиды кальция , на что также расходуется часть фосфора. В случае увеличения количества пыли, возгоняющейся из печи при определенных режимах (другой режим, недогрузка печи, плохая термообработка исходной шихты и т.д.), выход фосфора – сырца снижается за счет перехода части фосфора в фосфорный шлам – эмульсию фосфора в воде, стабилизированную поверхностно-активными веществами органического и неорганического происхождения. Переработка шлама связана с дополнительными потерями фосфора и получением продуктов низкого качества. Этому вопросу будет посвящена отдельная часть предлагаемого учебника, т.к. в этот продукт иногда (в зависимости от состава сырья и др. условий) переходит до 20% всего производимого фосфора.

Продукт восстановления триальцийфосфата углеродом в рудно-термической печи – фосфор образуется в газовой фазе, поэтому его качество зависит от состава газовой фазы и содержания в ней пыли, которая образуется в результате трех процессов:

1. Механические уносы. Эта часть сравнительно небольшая (не более 20%). Долю механических уносов легко оценить по содержанию CaO в пыли, поскольку CaO не испаряется.

2. Окисление фосфора. Содержащиеся в газах CO_2, H_2O окисляют фосфор до P_4O_6 и P_4O_{10}, которые реагируют с возгонками щелочных металлов и механическими уносами, увеличивая массу пыли.

3. Испарение соединений Si, Na, K из перегретых зон (зона дуги, зона торца электрода). В результате высокой объемной мощности в этих зонах их температура повышается, из расплава испаряются метафосфаты натрия, калия, удаляются восстановленные щелочные металлы, магний, монооксид кремния. В верхних холодных зонах печи пары конденсируются, образуя пыль. Количество пылеуносов, образующихся по механизмам 1 и 2, составляет основную часть пыли – более 80%. Поэтому для снижения количества пыли большое внимание уделяется подавлению химических процессов, вызывающих пылеобразование.

При нормальной работе печи идет процесс фильтрации газов и пылесодержание снижается. Частично компоненты пыли снова испаряются в горячих зонах, поэтому в печи возникают области, обога-

щенные возгонами и конденсатами. Их вынос из печи возможен при резком возрастании мощности печи. При этом пылесодержание также резко возрастает, а потому резкие изменения мощности нежелательны.

Обычно на выходе из печи пылесодаржание составляет 70-100 г/м^3, возрастая иногда до 300 г/м^3. Очистка газа от пыли ведется в электрофильтрах, которые работают при температуре 570-620 К (во избежание преждевременной конденсации фосфора). Выделенная пыль собирается в нижней части электрофильтра, откуда направляется в бак с водой, в котором образуется так называемое котрельное молоко. По достижении плотности молока 1,29 г/см^3 оно удаляется.

Очищенный газ, содержащий не более 80 мг/м^3 пыли, направляется в конденсаторы, орошаемые водой. Режим конденсации обеспечивает выделение более 99% фосфора. После конденсации печной газ содержит 400 мг/м^3 P_4 и 0,2-1,0% PH_3.

Фосфин образуется в печи при наличии в сырье воды:

$$P_4 + 6H_2O \rightarrow P_4O_6 + 6H_2\,, \qquad (6.6)$$

$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3\,, \qquad (6.7)$$

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3\,. \qquad (6.8)$$

В конденсаторах возможно дополнительное образование фосфина в том случае, если среда в конденсационной воде щелочная. Для обеспечения низкого содержания PH_3 в газах необходимо поддерживать значение PH в конденсационной воде ниже 8.

В конденсаторах идет гидролиз фторида кремния, который в небольших количествах образуется в печи:

$$2CaF_2 + 3SiO_2 \rightarrow 2CaSiO_3 + SiF_4\,. \qquad (6.9)$$

Реакция каталитически ускоряется в присутствии паров воды. Гидролиз SiF_4 приводит к образованию фторидов и геля кремневой кислоты:

$$SiF_4 + 3H_2O \rightarrow 4HF + H_2SiO_3\,, \qquad (6.10)$$

$$3SiF_4 + 3H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3\,. \qquad (6.11)$$

Гель стабилизирует конденсировавшуюся фосфорную частичку и образует шламовую структуру.

Вопросу шламообразования и стабилизации его структуры будет посвящена специальная глава.

Глава VII

АНАЛИЗ ПРИЧИН ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРА

Производства фосфора в нашей стране осуществляется электротермическим способом на базе фосфоритов бассейна Каратау. Благодаря исследованиям ученых [161, 269], фосфорная промышленность за короткий срок вышла на передовые позиции в мировом масштабе. Были построены мощные фосфорные заводы, однако, следует отметить, что темпы роста производственных мощностей намного опередили темпы их освоения. Производительность отечественных заводов по фосфору составляет в среднем всего лишь 75% от проектной, а качество фосфора и производимых из него продуктов остается на низком уровне, а некоторые его соединения, необходимые для народного хозяйства, до сих пор закупаются за рубежом.

Существующая технология получения элементного фосфора хотя и является наиболее прогрессивной, однако не исключает потери фосфора, связанные с переходом значительной его части в шлам. В последнее время за счет снижения качества сырья значительно повысился выход шламов, количество которых на некоторых заводах достигло 40% от общего количества производимого фосфора. Переработка зашламленного фосфора на фосфорную кислоту приводит к снижению ее качества за счет повышенного содержания растворенных в ней примесей и взвешенных веществ. Такая кислота не пригодна для производства технических и кормовых фосфатов, а очистка ее от указанных примесей представляет собой сложную задачу. Кроме того, токсические свойства фосфора ограничивают возможность захоронения шламов и вызывают необходимость их обезвреживания для исключения загрязнения окружающей среды.

На протяжении последних лет интенсивно разрабатывались различные способы подавления шламообразования и переработки фосфорных шламов, однако предложенные методы имеют низкую эффективность, зачастую являются временной мерой и практически не улучшают технико-экономические показатели предприятий. Поэтому борьба со шламообразованием при производстве фосфора и повышение

качества производимого фосфора и его соединений остается актуальной в свете постоянно снижающегося качества сырья.

Механизм образования шлама при производстве фосфора явился объектом изучения многих исследований. Неоднозначный характер результатов исследований, полученных рядом авторов, объясняется не только разными объектами и методами анализа. В ряде случаев исследуемые объекты рассматривались как равновесные системы, в то время как шламы представляют собой сложные метастабильные коллоидные системы, способные под воздействием различных факторов изменять свои поверхностные и объемные коллоидно-химические свойства. Ошибка исследователей заключалась в том, что они мало уделяли внимания поверхностным явлениям при изучении объекта. Сложность изучения этих процессов связана с тем, что они протекают в многофазных дисперсных системах типа: твердое тело-вода-фосфор в присутствии поверхностно-активных веществ-эмульгаторов на различных поверхностях раздела с большим разнообразием поверхностных свойств, с молекулярной неоднородностью твердых поверхностей и разнообразным характером адсорбции ПАВ.

Познание поверхностных явлений в производстве фосфора позволит сознательно влиять на процессы снижения шламообразования, повышения качества фосфора и его выхода в товарный продукт. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение характера влияния поверхностных явлений при получении фосфора на моделях и в условиях реального производства на процессы шламообразования, подавления этих процессов, выявление путей управления этими процессами, поиск технических решений по их реализации, апробирование и внедрение в производство.

7.1. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СОВРЕМЕННОГО ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Процесс электротермического способа производства фосфора включает следующие стадии: подготовка сырья, восстановление и возгонка фосфора, очистка печного газа от пыли в электрофильтрах, охлаждение печного газа водой и конденсация фосфора.

Подготовка сырья заключается в получении компонентов шихты необходимого гранулометрического состава, прошедших усреднение и термообработку.

Качественный и количественный состав печного газа формируется, в основном, за счет физико-химических процессов, протекающих в руднотермической печи [91, 159, 161, 162, 254, 269].

Установлено, что около 30% веществ, попадающих в печь, уходит в виде газов [162]. Пары фосфора составляют 7-8% от общего количества газов, остальное приходится на CO и другие элементы, возгоняющиеся вместе с фосфором (табл. 7.1).

Таблица 7.1. **Степень перехода компонентов шихты в газовую фазу**

Компоненты	P_4	SiO_2	CaO	MgO	Na_2O + + K_2O	Al_2O_3	C	H_2	F	S
Переход в газовую фазу в % от содержания в шихте	92-94	0,5-1,0	0,1-0,3	0,5-1,0	12-15	1,5-2,0	97-100	100	3-5	60-65

Теоретически при восстановлении фосфата кальция должны образовываться газы, содержащие 83,4% CO и 16,6 P_4 (объемных) [162], однако состав реальных газов намного сложнее (табл. 7.2).

Таблица 7.2. **Примерный химический состав печного газа**

Компоненты	P_4	CO	CO_2	CH_4	H_2	PH_3	SiF_4	N_2	H_2S	O_2
Концентрация, % (объемн.)	6,8	82,5	0,8	2,0	1,1	0,3	0,51	5,0	0,9	0,8

Большое влияние на качество получаемого фосфора оказывают количество, состав и физико-химические свойства пыли.

При переработке фосфоритов месторождения Каратау на 1 т фосфора выделяется от 150 до 230 кг пыли, и среднее содержание пыли в газе на выходе из печи составляет 54-82 г/нм^3 [91]. Наименьшее количество пыли образуется при переработке агломерата, т.к. в процессе получения последнего удаляются свободная и кристаллизационная влага, органические вещества, легколетучие примеси и двуокись углерода, а специфика теплообмена газ-шихта в этом случае обеспечивает низкую температуру печного газа.

Физико-химические свойства выносимой с печным газом пыли зависят от отношения ее составляющих, отличающихся природой

происхождения. В работе [160] общее количество пыли разделяется на две основные части: возгоны и уносы шихтовой пыли. Отношение этих слагаемых характеризует долю наиболее активной шламообразующей части пыли и оказывает существенное влияние на дисперсный состав и степень очистки газа в электрофильтрах.

Величина отношения количества возгонов к количеству уносов шихтовой пыли для различных видов сырья составляет 1,7-2,2 [91]. При этом, для кусковых фосфоритов, имеющих меньшую механическую и термическую прочность, указанное отношение составляет 2,1±2,2.

Возгоны представлены, в основном, аморфным кремнеземом вторичного происхождения, мета- и пирофосфатами калия, натрия, кальция и магния; обнаружены также хлориды и кремнефториды этих элементов. В уносах шихтовой пыли обнаружены трикальцийфосфат, незначительное количество аморфного углерода и минеральных примесей [160].

При переработке агломерата в составе пыли увеличивается доля выносимых возгонов, состав которых характеризуется увеличенным содержанием мета- и пирофосфатов, а в уносах шихтовой пыли трикальцийфосфат встречается реже.

Повышение температуры газов значительно увеличивает содержание нерастворимого остатка, фтора и щелочных металлов. При увеличении температуры отходящих газов на 100°С общее количество возгонов увеличивается в 2-3 раза [92].

В работе [342] авторы приводят математическое выражение процесса пылеобразования в фосфорных печах. Установлено, что основными факторами, определяющими запыленность печного газа, являются: максимальная температура под сводом печи, высота фильтрующего слоя и передержка шихты в ванне печи, вызываемая простоями или резким снижением мощности.

Поскольку в реальных условиях все эти факторы действуют одновременно, авторы предлагают следующую зависимость запыленности от указанных выше факторов:

$$Z = 5{,}2 \cdot \frac{10^{-2} \cdot (0{,}03 \cdot t_{max.} + 42)\,(139 - 88\,\tau)}{4{,}3 - \text{Нэл}}, \qquad (7.1)$$

где Z – запыленность, г/нм^3; t_{max} – максимальная в момент замера температуры под сводом печи, °С; τ – коэффициент поддержки, определяемый как отношение расчетного времени схода шихты к фактическому.

Расчетное время определяется делением количества израсходованной электроэнергии на мощность печи.

$H_{эл}$ – расстояние от конца электрода до пола, м.

Таким образом, наибольшее влияние на пылевынос из печи и физико-химические свойства пыли оказывают способы термической подготовки сырья и технологические параметры процесса электротермической переработки, связанные с уровнем эксплуатации оборудования [352].

Химический состав пыли, согласно [352], приведен в таблице 7.3, из которой следует, что в пыли велика доля P_2O_5 и SiO_2, значительно содержание CaO, соотношение между ними, а также другими компонентами резко отличается от соотношения в шихте. Пыль обогащена соединениями калия и натрия: $\Sigma(Na_2O + K_2O)$ в пыли составляет 15-23%, в то время как содержание их в фосфорите не превышает 1,5%.

Таблица 7.3. **Химический состав пыли и твердой фазы коттрельного молока**

Химический состав	Содержание по полям электрофильтров, %				Среднее содержание в твердой фазе коттрельного молока, %
	Первое поле		Второе поле		
	Коронир. электрод	Осадит. электрод	Коронир. электрод	Осадит. электрод	
P_2O_5	40,31	41,18	32,8	26,75	20,8
SiO_2	24,04	22,66	24,8	25,66	31,9
CaO	9,14	9,02	10,04	9,81	15,1
MgO	3,23	3,8	4,53	4,29	10,6
Al_2O_3	0,61	1,44	1,5	1,46	0,8
Fe_2O_3	следы	следы	следы	следы	2,4
Na_2O	2,1	1,91	2,28	2,76	3,9
K_2O	13,1	12,7	15,2	15,8	18,9
П.п.п.	1,8	1,46	3,54	4,7	6,1

Присутствие соединений фосфора объясняют окислением элементарного или низших оксидов, образовавшихся при восстановлении фосфорита в верхних зонах печи, парами воды, кислородом, увлекаемым в печь шихтой, диоксидом углерода, образующимся в результате разложения карбонатов. Процесс окисления ускоряется за счет катализирующего действия некоторых компонентов [269]. Низшие оксиды в присутствии паров воды образуют метафосфорную кислоту или (без паров воды) непосредственно мета-, триполи-, пиро и орто-

фосфаты [352]. Последние могли появиться вследствие уноса шихтовой мелочи.

Таким образом, окислительные процессы в верхних зонах печи приводят к потерям фосфора с пылью.

Оксид кремния в пыли появляется вследствие восстановления кремнезема углеродом в зонах высоких температур до оксида кремния (П)

$$SiO_2 + C = SiO + CO \qquad (7.2)$$

или до элементарного кремния

$$SiO_2 + 2C = 2CO + Si, \qquad (7.3)$$

которые при высоких температурах обладают высокими упругостями пара и в значительных количествах переходят в газ, а при снижении температур конденсируются, окисляясь вновь до SiO_2 и образуя тончайшую пыль. Установлена зависимость степени перехода кремнезема в пыль от состава шихты [269]; чем выше отношение SiO_2/CaO в шихте, тем больше SiO_2 в пыли , откуда следует, что с целью уменьшения SiO_2 в пыли необходимо поддерживать модуль шихты, приближающийся к соотношению в $3CaO \cdot 2SiO_2$. Кроме того, считают [364] эффективным в этом отношении использование для производства фосфора молотых и брикетированных шихт, восстановление из которых P_4 происходит при температурах более низких, чем необходимо для восстановления кремнезема

Значительную долю в составе пыли составляют оксиды калия и натрия, что связывают [269] с их испарением из шихты в виде оксидов. Степень их возгонки увеличивается с ростом основности шлаков, т.е. отношение CaO/SiO_2, поэтому использование шихты с меньшим соотношением CaO/SiO_2 (или большим SiO_2/CaO) позволяет снизить переход оксидов щелочных металлов в пыль, но, как отмечалось выше, это приводит к росту содержания в пыли SiO_2 и большей затрате энергии на процесс.

Важной частью пыли являются п.п.п., которые составляют для маломощных печей [269] до 20%, для современных до 6% [352]. Считают, что п.п.п. представлены в основном сажистым углеродом, источником которого может быть оксид углерода, который при определенных температурах превращается (диспропорционирует):

$$2CO = CO_2 + C. \qquad (7.3)$$

Катализирует этот процесс Fe, CO, Ni, замедляет Al_2O_3, Cu и наличие углерода [347, 100]. Наибольшая скорость распада CO наблюдается при температурах 873 и 973 К соответственно на порошкообразном железе и на шамоте, содержащем 1,27% Fe_2O_3.

Присутствие в пыли соединений кальция и магния объясняют уносом мелкодисперсной шихтовой пыли, а незначительная доля – за счет возможного испарения оксидов.

Н.Н.Постниковым и Э.Н.Берестневой [269] проведены электронно-микроскопические исследования образцов пыли, обработанных водой, лимонной кислотой, царской водкой, царской водкой и плавиковой кислотой, царской водкой с последующим прокаливанием на воздухе при 923–973 К. Микрофотографии, полученные со всех этих образцов, подтверждают, что частицы пыли, в основном, образовались из пара в результате конденсации, размер их от 0,1 до 10 мкм [269, 352]. Наблюдаются и удлиненные частицы, размером до 2 мкм, и незначительное количество мелких зерен до 0,1 мкм. Частицы в виде вытянутых табличек шириной 0,3-1,3 мкм и длиной 1,7-6,0 мкм являются, вероятно, шихтовой пылью, выносимой отходящими печными газами. Результаты дисперсного анализа пыли из 1 и 2 поля электрофильтров позволили авторам [352] сделать вывод о том, что в 1-м поле электрофильтра пыль на 60-70% образовалась за счет конденсации возгонов из печного газа и на 30-40% из шихтовой пыли.

Во 2-м поле электрофильтра в основном (90%) наблюдаются частички шарообразной формы размером 0,5-1 мкм, являющиеся продуктом конденсации. Значительно меньше частиц размером до 2 мкм. С потоком газа проходят электрофильтр частицы с размером, несколько меньшим 0,2-0,8 мкм.

Физико-химическими исследованиями состава пыли, проведенными В.Н.Беловым с сотр. [93, 94], установлено, что она имеет аморфную природу, представленную стекловидным фосфатом кальция, аморфным кремнеземом, 1% кристаллическим кремнеземом и др. продуктами, которые наряду с основной фазой образуются в результате вторичных химических реакций в процессе восстановления фосфора.

Таким образом, исследования различных ученых, проведенные на различных печах и на неодинаковом фосфоритном сырье, показали, что большая часть пыли образуется за счет конденсации возгонов, меньшая – представляет собой шихтовую мелочь. В зависимости от

прочностных свойств сырьевых материалов шихты возможно некоторое изменение соотношения, но не закономерности.

В последнее время за счет снижения качества сырья пылевынос в печах резко увеличился, что привело к увеличению выхода шлама, количество которого возросло до 40% от всего производимого фосфора.

7.2. СОСТАВ И СВОЙСТВА ФОСФОРНЫХ ШЛАМОВ

Фосфорный шлам имеет переменный состав и содержит в среднем до 50% элементного фосфора, воду и твердые частицы – продукты гидролиза пылегазовой фазы фосфорного производства. Переменный состав фосфорных шламов и различные условия его образования привели к многообразию систем классификации шламов. Так, в работе [162] шламы классифицируются по содержанию элементного фосфора. К «богатым» шламам относят шлам, содержащий от 10 до 90 P_4, а к «бедным» – шламы, содержащие до 1% P_4.

В работе [171] шламы классифицируют по условиям их образования. Первичные шламы – это шламы, образующиеся непосредственно в процессе охлаждения печного газа и концентрации фосфора – сырца и при осветлении конденсационных вод. К вторичным шламам отнесены шламы после отстаивания нейтрализованных известковым молоком сточных вод и кубовые остатки, полученные после дистилляции фосфорных шламов.

Приведенные выше две системы классификации совпадают, так как первичный шлам содержит от 10 до 90 P_4 и является «богатым», а вторичный содержит до 1% P_4 и является «бедным».

Говоря о составе шлама, обычно выделяют три компонента: фосфор, твердый остаток и воду. Наибольший интерес представляет первичный шлам, так как товарный фосфор теряется, в основном, с этим типом шлама.

В работе [171] представлены статистические параметры массового содержания компонентов первичного шлама, полученного по результатам анализа 115 проб. Среднее содержание компонентов выглядит следующим образом: P_4 – 32,6÷91,0; твердый остаток – 1,0÷34,5; вода – 4,14÷57,5.

Представляет интерес классификация, предложенная в работе [255]. Авторы предлагают классифицировать фосфорные шламы, исходя из

содержания в них нерастворимых в сероуглероде примесей: «богатый» шлам содержит нерастворимых примесей от 1,0 до 30%, «бедный» шлам – от 30 до 50%.

Химический состав твердого остатка шлама, полученного после отгонки фосфора, имеет следующий состав, %:

P_2O_5 – 19-26; SiO_2 – 28-37; CaO – 16-19; MgO – 3-5; Fe_2O_3 – 1,0-1,5; Al_2O_3 – 3,0-3,5; F – 2,0-2,9; Ссв – 3,5-12,0; Na_2O – 1,5; K_2O – 7,4-9,0.

Фазовый состав минеральной части шлама, %: SiO_2 аморф. ~ 42; $K_2CaP_2O_7$ – 8; $Ca_3(PO_4)_2$ ~ 2; $Ca(H_2PO_4)_2$ ~ 35; K_2SiF_6 ~ 12.

7.3. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ ВЫХОДА ФОСФОРА И УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ

Количество образующихся фосфорсодержащих шламов зависит от многих факторов и, в первую очередь, от химического и литологического состава шихтовых материалов, степени их термической подготовки, технологических показателей процесса возгонки фосфора в печи, электрофильтрации печного газа и конденсации фосфора.

Имеющиеся в литературе сведения о количестве образующихся при конденсации фосфора шламов разноречивы в связи с трудностью точного замера границы между фосфором и шламом и надшламовой водой, а также в связи с изменяющимся в широких пределах содержанием фосфора в шламе.

Так, в работе [255] указывается, что в фосфорный шлам переходит от 10 до 20% общего количества фосфора, а в работе [254] – до 30%. По замерам КазНИИГипрофосфора в отдельные периоды 1983-1984 гг. выход шлама составлял от 50 до 80%.

По данным заводов, выход шлама на Ново-Джамбулском фосфорном заводе составляет около 20% от всего производимого фосфора, а на ДПО «Химпром» и ЧПО «Фосфор» от 30 до 40%.

Для повышения выхода фосфора и сокращения выхода шлама проводятся работы по улучшению термоподготовки сырья, разрабатывается процесс получения из фосфоритной руды высокотемпературных окатышей, ведутся работы по стабилизации технологического режима работы руднотермических печей, выполняются работы по опережающему технологическому опробыванию фосфатного сырья различных участков бассейна Каратау и разработке на этой основе

плана геологических работ с целью обеспечения производства фосфора сырьем оптимального состава, изучается процесс конденсации фосфора с целью поиска оптимального состава конденсационной воды, полного или частичного ее исключения за счет создания схемы сухой и комбинированной конденсации.

В частности, в работе [239] описывается способ замены конденсационной воды жидкими или расплавленными органическими соединениями, растворяющими фосфор, а в работе [71] освещается способ подавления шламообразования путем обработки печных газов кремнийорганическими соединениями при температуре 500-600 К.

Однако, данные способы пока не нашли широкого применения в связи с тем, что часть из них связана с большими капиталовложениями, а для внедрения других способов требуются дорогие и дефицитные материалы.

Таким образом, разработка сравнительно простых и дешевых способов подавления шламообразования при производстве фосфора остается очень актуальной.

Из-за отсутствия эффективных методов подавления шламообразования в настоящее время предложено несколько способов переработки фосфорных шламов, которые можно классифицировать на две основные группы:

1. Способы переработки с извлечением элементного фосфора.
2. Способы переработки с получением фосфорсодержащих продуктов.

В работах [69, 244, 427, 428] предлагаются разные варианты рециркуляции шламов, т.е. возвращение их в руднотермическую печь с целью разрушения их структуры за счет тепла реакционной зоны и возгонки фосфора. Но использование данных решений натолкнулось на ряд технических трудностей, связанных с потерей фосфора и высокими энергетическими затратами [172, 173].

Наибольшее распространение получил метод дистилляции фосфора при нагреве шлама. Преимуществом данного способа является получение фосфора высокого качества, однако низкая производительность, большой расход электроэнергии и сильный коррозионный износ оборудования ограничивают широкое применение этого способа [245, 427, 428].

В работе [245] предложено разрушать структуру шлама путем обработки ультразвуком. Однако степень извлечения фосфора очень низка при обработке стабильных шламов.

Авторы работы [247] предлагают обрабатывать шлам жидким хлорированным углеродом, имеющим промежуточную по отношению к фосфору и воде плотность. При отстаивании твердые примеси отделяются от фосфора и собираются в слое хлорированного углерода, однако гидролиз последнего с образованием хлор-иона приводит к повышенной коррозии оборудования и препятствует широкому внедрению способа.

В работах [238, 354, 427, 428] предлагается выделить фосфор из шлама гравитационными способами. Общим недостатком данных способов является сильный эррозионный износ оборудования и повышенное содержание фосфора в остаточном шламе.

Известны способы [66, 223] извлечения фосфора из шлама с помощью различных экстрагентов. Однако они не нашли промышленного применения из-за высокой токсичности и пожароопасности применяемых реагентов.

Известны способы выделения фосфора из шлама противоточной промывкой [162] и при кипячении в сочетании с механическим перемешиванием [171]. Недостатком данных способов является низкая эффективность процесса при обработке сильно стабилизированных шламов и образование больших количеств фосфорсодержащих сточных вод.

Известен способ переработки фосфорных шламов методом щелочного диспропорционирования с получением фосфитов и гипофосфитов щелочных металлов [427, 428]. К недостаткам его следует отнести низкий выход целевого продукта и пожаровзрывоопасность процесса, связанная с выделением фосфина и водорода.

Известен также способ получения фосфида меди путем обработки фосфорных шламов раствором медного купороса [297]. К недостаткам этого процесса следует отнести большой расход реагентов, низкий выход целевого продукта, большие потери фосфора со стоками.

Наиболее широкое распространение получил способ сжигания фосфорного шлама в печах разной конструкции с получением термической фосфорной кислоты [29, 90, 270]. Однако и этот способ является не столь технологическим, сколь вынужденным (во избежание накопления шлама), т.к. получаемая фосфорная кислота характеризуется низким качеством и не может быть использована для производства технических фосфатов, а находит применение лишь для производства удобрений, что экономически не выгодно.

7.4. О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ШЛАМООБРАЗОВАНИИ ФОСФОРА

Прежде чем перейти к рассмотрению известных представлений о механизме образования фосфорных эмульсий, их классификации, устойчивости и методах разрушения, кратко рассмотрим некоторые общие вопросы стабилизации дисперсных систем.

Современные представления о стабилизации дисперсных систем образуются на фундаментальных исследованиях А.Н.Фрумкина, П.А.Ребиндера, Б.В.Дерягина, С.С.Воюцкого и многих других [83, 98, 147, 176, 199, 274, 277-281, 295, 299, 303, 315, 323, 331].

Расклинивающее давление или эффект Дерягина. Между двумя сближающимися поверхностями дисперсной фазы возникает «расклинивающее давление», развиваемое прослойкой дисперсионной среды. На сближающиеся частицы действуют силы межмолекулярного притяжения и отталкивания. В общем случае сопротивляемость тонких прослоек дисперсионной среды к уменьшению их толщины будет определяться суммарной слагающей расклинивающего давления.

Сольватная теория стабилизации. На поверхности частиц дисперсной фазы существует один или несколько слоев молекул дисперсионной среды, толщиной от 6 до 10 мк, которые никогда не выдавливаются из зазора при сближении сталкивающихся частиц. Такие слои, получившие название «сольватных», согласно представлениям П.А.Ребиндера, обладают сопротивлением сдвигу, мешающему выдавливанию прослойки жидкости между частицами. Между границей сольватного слоя и свободной дисперсионной средой отсутствует сколь-нибудь заметное изменение межфазного натяжения.

По Б.В.Дерягину, причина неслипания двух сольватированных частиц при их сближении заключается в возникновении расклинивающего давления, обусловленного отличием структуры граничных сольватных слоев от свойств объемной фазы.

При сближении частиц вплоть до их слипания (коагуляции или коалесценции) необходимо совершить работу, расходуемую на удаление сольватного слоя (работу десорбции), что приводит к появлению значительных сил отталкивания между частицами.

Для коллоидных систем с лиофобной дисперсной фазой присутствие даже в незначительных количествах ПАВ, адсорбирующихся

на границе раздела фаз, способствует повышению лиофильности поверхности частиц дисперсной фазы по отношению к окружающей дисперсионной среде, т.е. возрастанию толщины сольватной оболочки и, как следствие, возрастанию устойчивости дисперсной системы в целом [279-281].

Энтропийный фактор стабилизации. Установлено, что достаточно длинные и гибкие макромолекулы ПАВ и полимеров способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз своими отдельными активными звеньями. При этом большая часть концов цепей или петель адсорбируемой молекулы может находиться в дисперсионной среде, совершая микроброуновское движение. Согласно представлениям Овербека, стабилизация коллоидных частиц в данном случае происходит в результате «отталкивания» друг от друга сближающихся гибких участков цепей или звеньев молекул. Другим объяснением эффекта отталкивания сближающихся частиц, на поверхности которых находится адсорбционный слой макромолекул ПАВ или полимеров, является то, что при сближении частиц уменьшается число конформаций (свободных перемещений), совершаемых гибкими цепями или концами молекул, что приводит к снижению общей энтропии системы.

Теория осмоса. Согласно представлениям А.В. Бромберга, стабилизация частиц дисперсной фазы может определяться осмотическими силами, действующими в адсорбционных слоях, т.е. имеет место своеобразная «подпитка» адсорбционных слоев молекулами растворителя, поскольку концентрация ПАВ в адсорбционном слое выше, нежели в объеме. Приток жидкости из объема раствора в зазор, образующийся между сближающимися частицами дисперсной фазы, приводит к возникновению расклинивающего давления, стабилизирующего дисперсную систему в целом.

Структурно-механический фактор стабилизации. П.А. Ребиндером с сотр. установлено [274, 278], что предельно концентрированные дисперсии могут быть получены только в тех случаях, когда адсорбционные слои ПАВ представляют собой пластичную оболочку с высокой структурной вязкостью или достаточной упругостью и прочностью, т.е. представляют собой структурно-механический барьер, препятствующий сближению частиц.

Для образования таких оболочек адсорбционные слои ПАВ должны представлять собой двухкамерные структурированные лиогели, сильно сольватированные дисперсионной средой. Вязкость в таком

диффузионном слое должна постепенно нарастать от нормальной вязкости дисперсионной среды до максимальных значений непосредственно вблизи поверхности частиц дисперсной фазы.

Согласно представлениям П.А. Ребиндера [281-295], стабилизирующее действие гелеобразных адсорбционных слоев ПАВ обуславливается тем, что высоковязкая прослойка дисперсионной среды не успевает выдавиться. Особенно наглядно структурно-механические свойства адсорбированных слоев обнаруживаются у высокомолекулярных коллоиднорастворимых веществ. Для водных систем – это липоиды, белки, поверхностно-активные полимеры, а для углеводородных сред – это высококонцентрированные асфальтово-смолистые вещества, парафины (масла), парафиновые комплексы и т.д. Веществами, способными образовывать структурные гелеобразные слои, являются также различные ПАВ: щелочные мыла и мыла поливалентных металлов, различные лиофильные полуколлоиды (семиколлоиды), т.е. ПАВ, способные к образованию в растворах мицеллы различного рода [274].

Прямые измерения поверхностной вязкости адсорбированных слоев в растворах ПАВ – полуколлоидов, показали, что реологические свойства этих слоев выражаются гораздо слабее, чем у высокомолекулярных коллоидных ПАВ, обладающих меньшей поверхностной активностью по сравнению с семиколлоидами.

Однако, как было показано П.А. Ребиндером [274, 281], в случае частичного гидролиза мыл (например, при понижении pH-среды) или при одновременном присутствии в системе какой-либо тонкодисперсной лиофобной взвеси твердых частиц возможно образование на границе раздела фаз структурообразных комплексов, резко повышающих защитные свойства адсорбционных слоев.

Таким образом, о структурно-механическом факторе стабилизации дисперсных систем речь может идти в том случае, когда в системе присутствуют соответствующие коллоидно-растворенные вещества, обладающие определенной поверхностной активностью и способностью самостоятельно или в присутствии инактивных лиофобных дисперсий образовывать сильно сольватированные двухмерные полимолекулярные гелеобразные пленки.

В отсутствие двойного электрического слоя прочностные свойства таких пленок, согласно работам [279, 281], должны определяться следующими условиями:

– во-первых, стабилизация пленок должна быть лиофильна (эластична). П.А. Ребиндер и А.А.Трапезников [277] показали, что эффективная стабилизация эмульсий не может быть осуществлена «жесткими адсорбционными слоями, т.к. для обеспечения устойчивости системы в целом необходим механизм «заключения» случайных повреждений стабилизирующих оболочек;

– во-вторых, чем длиннее молекула веществ, образующих защитную пленку, тем, следовательно, больше то расстояние, на которое могут приблизиться частицы дисперсной фазы, и тем меньше значение молекулярных сил притяжения между ними, т.е. тем выше устойчивость дисперсных систем.

Все указанное выше относится к стабилизации эмульсий растворимыми поверхностно-активными веществами. Однако, как показывает практика, в стабилизации фосфорных эмульсий немаловажную роль играют тонкодисперсные частицы пыли печного газа. Поэтому необходимо особо остановиться на общих вопросах стабилизации эмульсий высокодисперсными частицами.

Первое систематическое исследование эмульгирующего действия высокодисперсных частиц твердых тел было проведено в 1907 г. Пикрингом [185], вследствие чего в технической литературе эмульсии, стабилизированные высокодисперсными частицами, часто называют «эмульсиями Пикеринга». Отличительной чертой таких эмульсий является то, что они всегда более грубодисперсны по сравнению с обычными эмульсиями, стабилизированными растворами ПАВ. Полный исторический обзор всех работ по исследованию эмульгирующей способности твердых частиц приводится в работе А.Ф. Корецкого [184, 185].

В работе [362] авторы провели качественное сравнение эмульгирующего действия большого числа твердых эмульгаторов. Исследование гелеобразных водных оксидов и гидроксидов разных элементов показало, что все они вызывают образование эмульсий типа «масло в воде» (м/в). Было показано, что влажные осадки являются лучшими эмульгаторами, чем сухие порошки, а студнеобразные более эффективными по сравнению с кристаллическими.

Авторы работ [377, 414] установили, что показателем стабилизирующей способности твердых частиц является краевой угол смачивания у поверхности раздела обеих жидкостей, который должен иметь конечные промежуточные значения. При полном смачивании порошка

какой-либо одной жидкостью частицы не будут концентрироваться на границе раздела фаз и не будут стабилизировать эмульсии.

Авторы [416], эмульгируя бензол тонко измельченными порошками минералов и замеряя краевые углы смачивания на поверхности, нашли соответствие между величинами краевых углов и типом образующейся эмульсии. Так, карбонат кальция лучше смачивается водой (краевой угол меньше 90^0) и позволяет получать с бензолом эмульсии типа «масло в воде» (м/в). На саже, угле и сере краевые углы, измеренные в воде, составили больше 90^0 и образовавшиеся эмульсии относились к типу «вода в масле» (в/м).

Шульман и Лея [418], измеряя краевые углы смачивания на поверхности кристаллов $BaSO_4$, модифицированных адсорбционными слоями ПАВ, и параллельно эмульгируя бензол тонкодисперсными порошками свежеосажденного $BaSO_4$ экспериментально показали, что при краевом угле смачивания, измеренном в воде, меньше 90^0 образуется эмульсия типа м/в, а больше 90^0 – эмульсия типа в/м.

Рамсден [272] рассматривает теорию действия твердых эмульгаторов с привлечением представлений о наличии разности в поверхностных натяжениях на противоположных сторонах «бронирующего» слоя твердых частиц, вследствие различной степени их смачивания маслом и водой.

Таким образом, способность тонкодисперсных минеральных частиц концентрироваться на границе «вода-масло» и стабилизировать эмульсии связывается с природой молекул, неоднородности их поверхности и, как следствие, с ее способностью избирательно смачиваться водой в присутствии масла с образованием конечного краевого угла смачивания.

Однако, исследования авторов [362, 363, 425, 426] показали, что, используя этот критерий, не представляется возможным сделать однозначные выводы о механизме эмульгирующего действия твердых эмульгаторов.

Более поздние исследования эмульгирующего действия многочисленных образцов твердых частиц [386] ничего нового для понимания механизма эмульгирования не добавили, более того, внесли еще большую неопределенность в этот вопрос о том, что между устойчивостью эмульсий и свойствами «бронирующей» пленки на каплях эмульсий нет связи, так же нет ее и между дисперсностью и устойчивостью эмульсий [421].

Таким образом, хотя и в часто применяемое выражение «бронирующие эмульгаторы» вкладывается определенный физический смысл, подчеркивающий способность твердых частиц придавать эмульсиям высокую устойчивость, тем не менее, прямых экспериментальных доказательств этого положения никем не было дано до исследований А.Ф. Корецкого [184-196].

Согласно А.Ф.Корецкому, введение в масло даже небольших количеств олеиновой кислоты (10^{-4}%) позволяет получить устойчивую эмульсию при использовании только 2% твердой фазы, что недостаточно для эмульгирования чистого масла (без ПАВ). Тип и устойчивость эмульсий определяются степенью модифицирования поверхности частиц. По мере усиления гидрофобизации гидрофильных участков твердого эмульгатора образующаяся эмульсия типа м/в постепенно повышает свою устойчивость до некоторого максимума, после которого дальнейшая гидрофобизация частиц приводит к потере устойчивости эмульсии, а затем и к обращению ее с переходом к типу в/м. Инертный диоксид кремния активируется добавками ПАВ основного характера. Так, масло, содержащее вместо олеиновой кислоты октадециламин, устойчиво эмульгируется частицами диоксида кремния, вследствие того, что на отдельных участках их поверхности в этом случае создается аналогичное гидрофобное хемоадсорбционное покрытие. С другой стороны, добавка цетилового спирта, образующего только обратимо связанные, не закрепленные химически на твердой поверхности адсорбционные слои, не оказывает даже при 10% концентрации никакого влияния на эмульгирующее действие исследуемых твердых фаз.

Из сказанного следует, что только хемоадсорбционное модифицирование поверхности твердых частиц гидрофильных эмульгаторов адсорбционными слоями ПАВ, вызывая образование поверхностных коагуляционных структур за счет возникновения связей «частица-капля» и «частица-частица», сообщает им способность устойчиво стабилизировать эмульсии.

Общие вопросы эмульсирования, классификация и свойства фосфорных эмульсий. При диспергировании двух нерастворимых друг в друге жидкостей (например, масла и воды), независимо от взятых объемных соотношений, возможно одновременное образование как капель воды в масле, так и капель масла в воде. В зависимости

от того, какая из жидкостей (полярная или неполярная) является дисперсной средой, различают лиофильные и лиофобные эмульсии, т.е. эмульсии прямого типа или типа «масло в воде (м/в) и обратного типа или типа «вода в масле» (в/м).

Согласно представлениям П.А. Ребиндера [280, 303, 323], тип эмульсии, образующейся в процессе эмульгирования двух взаимонерастворяющихся жидкостей, определяется различными во времени «жизни» образующихся капель масла в воде (τ_{12}) и капель воды в масле (τ_{21}). Используя методику и простейшее оборудование, разработанное П.А.Ребиндером [280], можно по значению величины $\beta = (\tau_{12})/(\tau_{21})$ оценивать склонность анализируемой системы образовывать при ее диспергировании тот или иной тип эмульсий. При $\beta>1$ система склонна к образованию эмульсии типа м/в, и, наоборот, при $\beta<1$ эмульсии типа в/м. При промежуточных значениях β ($0 < \beta<1$) тип эмульсии определяется изменением соотношения объемов смешиваемых фаз. В случае равенства объемов смешиваемых фаз на тип эмульсий может оказать влияние такой фактор, как смачиваемость стенок сосуда, в котором происходит процесс диспергирования системы [299]. Дисперсионной средой оказывается жидкость, лучше смачивающая стенки сосуда.

В предельных случаях, когда $\beta = 0(\tau_{21} >> \tau_{12})$ и $\beta = \sim (\tau_{21} >> \tau_{12})$, при любом соотношении фаз образуется эмульсия только одного типа, например, типа м/в (при $\beta = \infty$) или типа в/м (при $\beta = 0$) [299]. Вместе с тем, следует иметь в виду, что склонность к расслоению образующегося типа эмульсии существенно зависит от соотношения смешиваемых объемов жидкостей.

В. Клейтоном [176, 280] установлено, что эмульсии типа м/в или в/м могут получаться в очень широком диапазоне концентрации дисперсной фазы и ее степени дисперсности.

В зависимости от дисперсности и концентрации дисперсной фазы свойства образующихся эмульсий, такие как устойчивость (склонность к коалесценции), вязкость, плотность также могут претерпевать значительные изменения. В этой связи, для удобства рассмотрения свойств эмульсий по отношению к коалесценции, целесообразно подразделять их на две группы – разбавленные и концентрированные эмульсии.

Разбавленные эмульсии. К этому типу относятся эмульсии со средним размером капель дисперсной фазы менее $3 \cdot 10^{-4}$ см, которые

из-за малой степени вероятности их столкновений могут быть устойчивы по отношению к коалесценции за счет броуновского движения молекул дисперсионной среды даже в отсутствие в системе каких-либо дополнительных стабилизирующих факторов [280, 289]. При размерах капель более $3 \cdot 10^{-4}$ см кинетическая (седиментационная) устойчивость данных эмульсий будет целиком определяться стоковыми силами оседания или всплывания:

$$V = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g, \qquad (7.4)$$

где V – скорость оседания или всплывания капель дисперсной фазы с радиусом r; η – вязкость дисперсионной среды; $(\rho - \rho_0)$ – разность плотностей дисперсионной фазы и дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения.

Поскольку устойчивость таких эмульсий предполагает отсутствие какого-либо контактного взаимодействия капель дисперсной фазы, т.е. каждая капля свободна и находится в тепловом движении, то пределом концентрации разбавленных эмульсий является такая концентрация дисперсной фазы, для которой применимо рассмотренное уравнение Стокса. Для большинства лиофобных эмульсионных систем (т.е. систем со сравнительно высоким значением межфазного натяжения τ_{12}) разбавленным (стоксовским) эмульсиям соответствуют эмульсии с содержанием дисперсной фазы в пределах 0,1-0,3% [280].

Концентрированные эмульсии. К этому типу относятся эмульсии с содержанием дисперсной фазы более 0,3% [274, 277-281]. В большинстве случаев стабильность данных эмульсий определяется наличием на поверхности капель дисперсной фазы определенного структурно-механического барьера, препятствующего коалесценции капель при их столкновении.

При рассмотрении устойчивости эмульсионных систем, в том числе и фосфорных эмульсий, следует разграничивать два принципиально разных понятия: кинетическую и агрегативную устойчивость.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость. Способность эмульсионной системы препятствовать оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы под действием сил тяжести получила название кинетической или седиментационной устойчивости. Как уже

отмечалось, для разбавленных систем кинетическая устойчивость (Ку) выражается известной формулой Стокса (7.4).

Однако, для реальных фосфорных эмульсий, относящихся к концентрированным дисперсным системам, необходимо при определении их кинетической устойчивости учитывать взаимное влияние оседающих капель дисперсной фазы. В этом случае необходимо учитывать поправку на стесненное осаждение капель дисперсной фазы, предложенную Рыбачинским и Адамар независимо друг от друга:

$$Ky = \frac{I}{VK} = \frac{g\eta}{2(\rho - \rho_0)r^2 K}, \qquad (7.5)$$

где g – ускорение свободного падения; К – поправка Адамара-Рыбачинского; $(\rho - \rho_0)$ – разность плотностей фазы и дисперсионной среды.

Для расчета коэффициента сопротивления жидкого пара

$$K = \frac{6\pi\pi \cdot r(3\eta' + 2\eta)}{(3\eta' + 3\eta)}, \qquad (7.6)$$

где r и η' – радиус и вязкость капель дисперсной фазы; η – вязкость дисперсионной среды.

Из уравнения (7.5) следует, что чем выше вязкость дисперсионной среды, меньше разность плотностей эмульгирующих сред и радиус глобул образующейся эмульсии, тем, следовательно, выше ее кинетическая устойчивость. При этом, для условий стесненного движения капель скорость их осаждения при $\eta' < \eta$ изменяется в соотношении 2:3, т.е. больше определяется коэффициентами внутреннего трения обеих жидкостей, нежели радиусом капель дисперсной фазы [147, 280, 331].

Агрегативная устойчивость. Способность частиц дисперсной фазы при столкновении друг с другом или границей раздела фаз сохранять свой первоначальный размер получила название агрегативной устойчивости.

В качестве критерия оценки агрегативной устойчивости эмульсионных систем П.А. Ребиндер [280, 299] предложил пользоваться величиной τ:

$$\tau = \frac{H}{\overline{V}}, \qquad (7.7)$$

где τ – время существования эмульсионного слоя высотой Н со средней скоростью самопроизвольного расслаивания; V - (см/с).

Поскольку фосфорные эмульсии в шламах обладают высокой агрегативной устойчивостью, эту величину определяют по стандартной методике на расслаивание:

$$E = \frac{q_2}{q_1} \cdot 100, \qquad (7.8)$$

где Е – степень выделения фосфора из фосфорной эмульсии (из фосфорного шлама) при расслаивании, %; q_1 – вес P_4 в шламе; q_2 – вес фосфора, выделившегося при расслаивании, г.

Чем ниже степень выделения фосфора при расслаивании шлама, тем выше агрегативная устойчивость фосфорной эмульсии в шламе.

Как показали исследования [98, 277, 315], агрегативно устойчивые концентрированные эмульсии типа м/в или в/м могут быть получены только в присутствии коллоидно-диспергированных мылоподобных ПАВ тонкодисперсных веществ, способных адсорбироваться на границе раздела фаз, образуя прочные «бронированные» оболочки на каплях дисперсной фазы.

Общие сведения о механизме стабилизации фосфорных эмульсий. Механизм образования фосфорных эмульсий и факторы, способствующие их стабилизации, являются объектом изучения многих исследователей, но до настоящего времени остаются недостаточно изученными.

Авторы [255, 256] считают, что фосфорные эмульсии стабилизируются двумя путями. Первый – в результате взаимодействия фосфора в газовой фазе с тонкодисперсной активной пылью, второй – в результате взаимодействия с продуктами гидролиза фторида кремния, содержащегося в печных газах. Ими установлена количественная взаимосвязь между запыленностью газа при выходе из печи, степенью очистки газа в электрофильтрах и выходом фосфорного шлама.

Одну из основных причин образования стойких фосфорных эмульсий в работе [254] предлагают искать в возможном взаимодействии фосфора с аморфным кремнеземом. По мнению авторов, основное количество двуокиси кремния образуется на стадии конденсации в результате гидролиза четырехфтористого кремния, всегда содержащегося в печных газах (0,5-1,5%):

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2 . \quad (7.9)$$

Лиофильные частицы SiO_2 гидратируются, образуя кремнегель, и адсорбируют фосфор. Известно, что гидрогели кремневой кислоты содержат 30-40 моль H_2O на 1 моль SiO_2, а 1 моль SiO_2 может адсорбировать 0,5- 1 моль фосфора. Элементарные сольватированные фосфором частицы SiO_2 и углерода в результате агрегаций и включения некоторого количества свободного фосфора образуют затем микроструктуру шлама. Приведенный механизм образования фосфорного шлама подтвержден авторами [255] экспериментально.

Однако, путем гидролиза SiF_4 образуется до 10% от всего шлама [232] и поэтому этот путь не является определяющим. Авторами [427, 428] ставится под сомнение возможность образования шлама за счет адгезионного взаимодействия фосфора с гидрофильной SiO_2. Опыты по отмывке легких компонентов шлама показали, что содержание SiO_2 в отмеченной части выше, чем в исходных пробах, что было бы невозможно, если фосфор тесно связан с кремнеземом.

Более того, в работе [171] утверждают, что аморфный кремнезем является инертным наполнителем шламовой эмульсии, не связанной с фосфором.

Механизм образования фосфорсодержащего шлама, по мнению указанных исследователей [171], заключается в том, что при конденсации капель фосфора в воду активные примеси, имеющие промежуточную полярность между фосфором и водой, адсорбируются на поверхности фосфора. При этом происходит образование бронирующего слоя, препятствующего коалесценции фосфора. К поверхностно-активным компонентам отнесены фосфорсодержащие соединения и, в частности, гидратированные окислы фосфора и монокальцийфосфат – моногидрат.

В работе [162] предполагается, что на развитой активной поверхности частиц пыли, прошедшей электрофильтры, адсорбируется фосфор и на ней же, как на первичных центрах, конденсируются твердые окислы, в том числе и диоксид кремния, который образует пространственный скелет микрочастиц, заполненный фосфором.

Авторы [348] считают, что на образование фосфорного шлама определенное влияние оказывает солевой состав конденсационной воды. В зависимости от условий конденсации компоненты пыли и продукты гидролиза печного газа в ванне конденсации могут либо сразу

переходить в шлам, либо участвовать в образовании шлама через первоначальное их растворение и дальнейшее выделение в осадок при перенасыщении растворов.

Однако в работе [217] утверждается, что между фазовым составом и характеристиками шлама нет корреляции. Шлам с одинаковым фазовым составом получен из проб расслаивающегося и не расслаивающегося фосфора-сырца.

В перечисленных работах основная роль в образовании и стабилизации фосфорсодержащих шламов отводится минеральной части шлама.

В работах [93, 94] отмечается важная роль органической составляющей фосфорного шлама в стабилизации его структуры. При этом отмечается, что прочность образующихся структурно-механических барьеров (10^{-5} Па) на 1-2 порядка выше прочности любых адсорбционных слоев, не стабилизированных поверхностно-активными веществами.

Установлено, что переработка сырья с высоким содержанием органического углерода (до 0,4%) при значительной запыленности газа, поступающего на конденсацию, приводит к тому, что микрочастицы фосфора в момент конденсации покрываются пленкой органических веществ, сорбирующей пыль, т.е. образуется шлам, отделить от которого фосфор не удается. Если на конденсацию поступает незапыленный газ, то избыток органических веществ, не участвующих в образовании шлама из-за отсутствия пыли, растворяется в фосфоре и шламе. Получается фосфор черного или бурозеленого цвета с содержанием до 1,5% органических веществ, а на поверхности раздела фосфор-шлам их содержание достигает до 20%. При низком содержании органического углерода (до 0,1%), но высокой запыленности газа после электрофильтра, получают практически не содержащий органику фосфор и шлам, который легко отстаивается.

Органические вещества, имеющие в своем составе гидрофильную группу и гидрофобную цепь, на поверхности раздела двух несмешивающихся фаз являются поверхностно-активными, т.е. понижают межфазное натяжение [15]. Установлено [312], что стабилизаторами структуры фосфорного шлама являются анионные ПАВ, которые в системе фосфор-вода уменьшают межфазное натяжение, а в работе [305] делается вывод, что как стабилизаторы эмульсии органические

вещества обладают более сильным действием, чем твердые минеральные частицы.

Авторы [304] считают, что основу органических веществ, содержащихся в фосфорите и шламе, составляют разветвленные углеводороды с числом атомов углерода 15-17, характерным для поверхностно-активных веществ, а в работе [181] установлено наличие в фосфорном шламе высших полиядерных гетероциклических углеводородов.

В работе [307] показано, что при высокой разности полярностей фаз система стабилизируется тонкодисперсными минеральными частицами, представляющими собой конденсированные возгоны сырьевых материалов, а также органическими примесями. Развивая эту мысль, Н.А. Смирнова [308] на основе анализа работ А.Ф. Корецкого [184, 185] приходит к выводу, что основными стабилизаторами фосфорной эмульсии являются твердые эмульгаторы, присутствующие в виде суспензии в дисперсной среде и вытягивающиеся на межфазную границу в момент ее возникновения.

Соглашаясь с авторами указанных работ, следует отметить, что предложенная теория шламообразования фосфора не может ответить на вопрос, почему, имея практически всегда достаточное количество твердых эмульгаторов в дисперсионной среде, не всегда получаем агрегативно устойчивые шламы при конденсации фосфора; почему в одном случае при старении шлама происходит увеличение ее агрегативной устойчивости, а в другом– понижение. Это принципиальные вопросы, без ответа на которые невозможно грамотно подойти к решению такой сложной проблемы, как предотвращение шламообразования фосфора и разрушение образовавшихся фосфорных эмульсий.

Из приведенного выше обзора современного состояния вопроса образования и разрушения стойких фосфорных эмульсий, называемых фосфорными шламами, видно, что вопрос шламообразования остается одним из важнейших вопросов фосфорной промышленности, сдерживающий освоение предприятиями проектных мощностей и дальнейшее развитие подотрасли.

Образование фосфорного шлама ухудшает качество товарной продукции, снижает технико-экономические показатели предприятия и ухудшает экологическое состояние воздушного и водного бассейнов в районе размещения производств.

Силами многих исследователей накоплен определенный объем знаний и представлений о механизме стабилизации и разрушения фосфорной эмульсии, о роли отдельных компонентов шлама в стабилизации этой системы.

Неоднозначный характер результатов исследований, полученных рядом авторов, объясняется не только разными объектами и методами анализа. В ряде случаев исследуемые объекты рассматривались как равновесные системы, в то время как шламы представляют собой сложные метастабильные коллоидные системы, способные под воздействием различных факторов изменять свои поверхностные и объемные коллоидно-химические свойства.

Сложные процессы протекают на границе раздела фаз фосфорвода в процессе формирования шлама. До настоящего времени нет четкого объяснения повышения устойчивости фосфорной эмульсии в процессе «старения» шлама, не раскрыты причины изменения устойчивости фосфорных эмульсий, полученных на разных заводах из различного сырья, отсутствует какая-либо корреляционная связь между устойчивостью фосфорных эмульсий и адсорбционной способностью компонентов пыли, относительным содержанием в стабилизаторе фосфорного шлама поверхностно-активных веществ, препятствующих коалесценции частичек фосфора в крупные капли; нет критериев, по которым можно было бы оценивать и прогнозировать эмульгирующие свойства фосфора, полученного из фосфоритов различных месторождений.

Глава VIII

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ В СИСТЕМАХ ГАЗ–ТВЕРДОЕ И ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ

8.1. КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И ОБРАЗОВАНИЕ ШЛАМОВЫХ СТРУКТУР

Любая дисперсная система, обладая избытком свободной поверхностной энергией, термодинамически неустойчива и стремится уменьшить дисперсность частиц либо путем коагуляции, т.е. слипания отдельных элементов структуры в агрегаты, либо за счет переконденсации – перетока вещества дисперсной фазы от мелких частиц к более крупным через дисперсионную среду [15, 145, 153, 282, 341].

Примером укрупнения частиц дисперсной фазы за счет процесса переконденсации, выражающемся в перетоке вещества от меньших частиц к большим, является изотермическая перегонка фосфорных частичек в аэрозоле печных газов.

Укрупнение капель фосфора в аэрозолях происходит путем их слияния, т.е. коалесценции, интенсивность которых значительно превышает интенсивность изотермической перегонки. Однако этот процесс играет определенную роль при формировании и развитии капелек на ранней стадии, когда размеры их находятся в области коллоидной дисперсности.

Как и в любом другом переконденсационном процессе [145, 153], явление изотермической перегонки вызвано наличием избытка свободной поверхностной энергии вследствие высокоразвитой поверхности аэрозоля. Согласно уравнению Таммана, давление пара над очень маленькими капельками, образующимися в начальной стадии конденсации, превышает давление пара над более крупными капельками. Поэтому даже при постоянной температуре распределение капелек по размерам в аэрозоле будет меняться со временем вследствие испарения более мелких капелек и конденсации образующегося пара на более крупных каплях.

Этот процесс будет протекать довольно интенсивно в начальный момент образования аэрозоля, когда частицы очень малы и зависимость давления пара от размера капелек значительна. Со временем вследствие укрупнения частиц аэрозоля и уменьшения влияния их

размера на равновесное давление пара, интенсивность этого процесса падает.

На изометрическую перегонку влияют различные факторы, которые часто трудно учесть, особенно, если это касается печных газов фосфорного производства, где меняется не только температура, давление, но и концентрация частиц в дисперсной системе.

При малой концентрации аэрозоля превалирует процесс изотермической перегонки, а при концентрации аэрозоля свыше 1-2 г/нм^3 основным процессом является коагуляция [84].

В процессе конденсации фосфора из печных газов стараются получить крупные капли фосфора, не связанные в шламовую структуру. Этот процесс, кроме известных условий, во многом зависит от физико-химических свойств печных газов, наличия в их составе паров органических веществ и твердых эмульгаторов, способных блокировать поверхность сконденсировавшихся частиц фосфора на ранней стадии конденсации, предотвращая тем самым рост капель за счет изотермической перегонки и коалесценции.

Пары органических веществ, выделяющиеся из печи за счет разложения природного сырья и образованные за счет вторичных химических реакций, адсорбируются на активных центрах тонкодисперсной пыли возгонного характера (метафосфаты щелочных металлов, сажа, оксид кремния и др.), модифицируя их поверхность, и делают ее дифильной, т.е. смачиваемой как фосфором, так и водой. Модифицированная пыль является основой фосфорного шлама.

Адсорбцию паров смол на поверхности пыли исследовали на специальной высокотемпературной установке в динамических условиях. В качестве смол использовали продукты нефтепереработки, подобные по свойствам органическим стабилизаторам фосфорных эмульсий в шламах. Согласно кинетики высокотемпературной адсорбции паров смол (рис. 8.1, а) и асфальто-смолистых веществ (рис. 8.1, б), рост десорбции во времени линейный, а затем наступает адсорбционное насыщение. С увеличением температуры скорость поглощения пылью паров замедляется и снижается предельное динамическое насыщение. Поверхность пыли модифицируется и из несмачиваемой фосфором превращается в смачиваемую.

В табл. 8.1 приводятся результаты замеров краевых углов смачивания фосфором немодифицированной и модифицированной смолой

Таблица 11.2. **Поверхностно-активные свойства деэмульгаторов при Т=333 К**

Концентр.	ОП-10		К-4		К-17		КО-1		КО-3		К-4 ÷ ОП-10	
деэмульг. $C \cdot 10^3$, %	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$
0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0
0,05	46,2	3,5	49,7	0,0	47,3	2,4	–	–	–	–	–	–
0,075	44,2	3,5	49,1	0,6	43,7	6,0	–	–	–	–	–	–
0,1	33,4	16,3	46,8	2,9	41,0	8,7	49,7	0,0	49,7	0,0	41,4	0,0
0,125	33,1	16,6	45,7	4,0	40,6	9,1	–	–	–	–	–	–
0,15	33,1	16,6	44,7	5,0	40,2	9,5	–	–	–	–	–	–
0,175	33,1	16,6	43,2	6,5	39,4	10,3	–	–	–	–	–	–
0,2	33,1	16,6	42,7	7,0	39,0	10,7	–	–	44,7	5,0	38,2	11,5
0,225	33,1	16,6	42,3	7,4	–	–	–	–	–	–	–	–
0,25	33,1	16,6	41,4	8,3	–	–	–	–	–	–	–	–
0,275	33,1	16,6	40,6	9,1	–	–	–	–	–	–	–	–
0,3	33,1	16,6	40,2	9,5	37,1	12,6	–	–	39,4	10,3	36,1	13,6
0,4	33,1	16,6	38,2	11,5	35,5	14,2	–	–	35,2	14,5	34,9	14,8
0,5	33,1	16,6	32,0	17,7	30,6	19,1	45,2	4,5	32,3	17,4	29,7	20,0
0,6	34,3	15,4	32,0	17,7	30,6	19,1	–	–	–	–	29,4	20,3
0,7	35,2	14,5	32,0	17,7	31,8	17,9	–	–	–	–	29,4	20,3
1,0	37,1	12,6	32,0	17,7	35,2	14,5	36,5	13,2	32,3	17,4	29,4	20,3
2,0	–	–	–	–	36,2	14,5	34,6	15,1	32,3	17,4	29,4	20,3
3,0	–	–	–	–	35,2	14,5	33,4	16,3	32,3	17,4	29,4	20,3
5,0	–	–	–	–	–	–	32,6	17,1	32,3	17,4	29,4	20,3
6,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	29,4	20,3
8,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	29,4	20,3
10,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	–	–
20,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	–	–
30,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	–	–

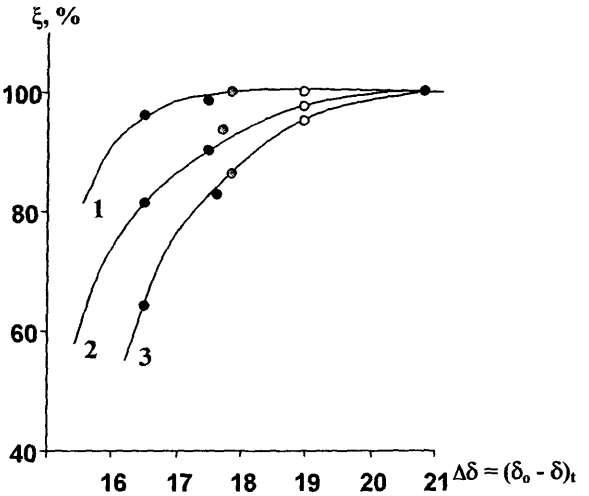


Рис. 11.7. Зависимость извлечения фосфора из шлама от активности деэмульгаторов. ● - ОП-10; ● - КО-3; ○ - К-4; ○ - К-17; ● - смесь ОП-10+ К-4 (1:5). 1 – $К_{сп}$ = 5800; 2 – $К_{сп}$ = 10950; 3 – $К_{сп}$ = 11300

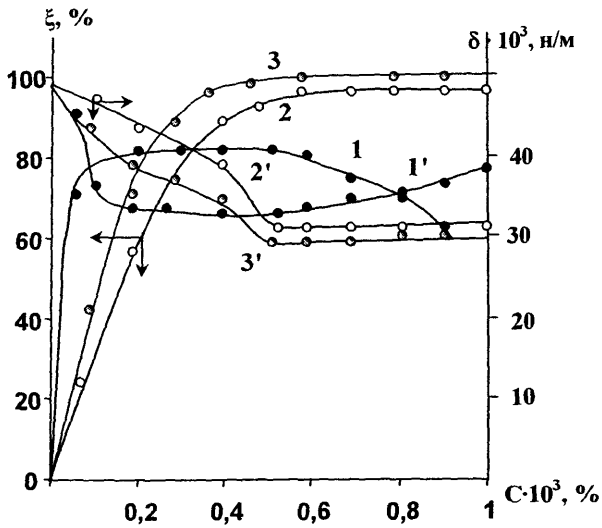


Рис. 11.8. Зависимость межфазного натяжения (1', 2', 3') и расслаиваемости фосфорных эмульсий (1,2,3) от концентрации деэмульгатора 1,1' – ОП-10; 2,2' – К-4; 3,3' – ОП-10+К-4 (КО-3, К-17)

Этот факт показывает, что наряду с поверхностными свойствами для вытеснения с границы раздела фаз коллоидных стабилизаторов фосфора (асфальтенов) полигликолевые эфиры алкилфенолов должны обладать высокими смачивающими свойствами, наиболее резко проявляющимися у них в области мицеллообразования.

Сравнение эмульгирующих свойств эфиров алкилфенолов с их деэмульгирующим действием в зависимости от концентрации эфира в водной фазе показывает, что возникновение максимума на кривой деэмульгирования связано с образованием при высоких концентрациях эфира (в области критической концентрации мицеллообразования) эмульсии обратного типа (рис. 11.9).

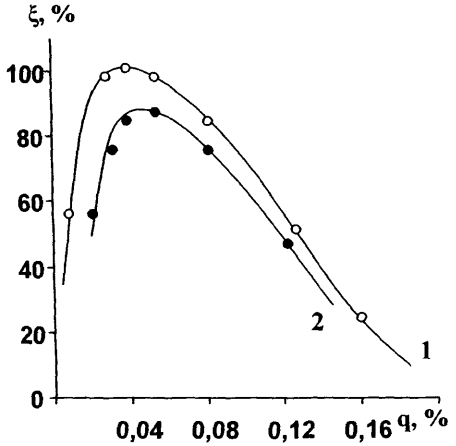


Рис. 11.9. Влияние расхода деэмульгатора на расслаиваемость фосфорных эмульсий.
1 – 0,5% раствор ОП-10;
2 – 0,5% раствор ОП-7,
шлам ДПО «Химпром», $К_{сп}$ = 5800

Ширина максимума на кривой деэмульгирования определяет область оптимальных концентраций эфира, в которых проявляются их максимальные деэмульгирующие свойства; высота же максимума характеризует степень разрушения фосфорных эмульсий при оптимальном расходе эфира. Разрушение фосфорных эмульсий с помощью полиамфолитных полиэлектролитов типа «К» и «КО» имеет другую картину. Интервал оптимальных концентраций здесь достаточно велик. В пределах изученных концентраций указанных полиэлектролитов мы не заметили образования эмульсий обратного типа, т.е. в пределах изученных концентраций полиэлектролиты не обладали стабилизирующими свойствами по отношению к фосфорным эмульсиям (рис. 11.8).

11.4. РАЗРУШЕНИЕ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ

Нами проведены исследования деэмульгирующей способности ряда ПАВ отечественного и зарубежного производства в отношении фосфорных эмульсий самого стабильного типа. Из характера расположенных точек (рис. 11.10), связывающих деэмульгирующую способность и поверхностную активность различных ПАВ, следует, что вещества с более высокой поверхностной активностью на границе

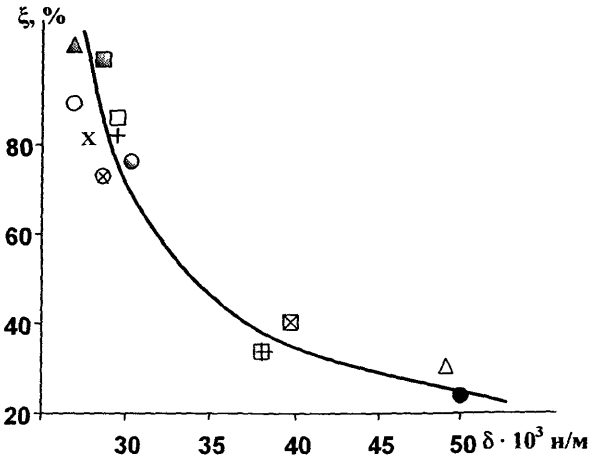


Рис. 11.10 Зависимость деэмульгирующей способности ПАВ (ξ, %) от поверхностного натяжения (δ) на границе раздела фосфор-вода.
1) ○ - ОП-10; □ - ОП-7; ◎ -ОЖК; ⊗ - ОЭС – неионогенные ПАВ, $C=0{,}5\cdot10^{-3}$ %; Δ - ТПФН; ● - сульфонол-анионактивные ПАВ, $C=0{,}5\cdot10^{-3}$ %;
3) x – СП-Na-ОЭП; + СП-ОЭП $C=0{,}5\cdot10^{-3}$ % и
⊠ - СП-Na-ОЭП ($C=0{,}5\cdot10^{-3}$ %)
⊞ - СП-ОЭП: ◬ - ВРПЭ-«К»; ▣ - ВРПЭ- «КО» катионактивные ПАВ

раздела фаз фосфор-вода являются более эффективными деэмульгаторами и что наибольшей деэмульгирующей способностью обладают неионогенные поверхностно-активные вещества –полигликолевые эфиры алкилфенолов и полиэлектролиты серии «К» и «КО». Реагенты, относящиеся к другим группам ПАВ – алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, соли аминов и другие показали более низкую деэмульгирующую способность, чем неионогенные ПАВ (рис. 11.10, 11.11).

Как следует из табл. 11.2, при концентрации ОП-10 в растворе $0{,}125\cdot10^{-3}$% ее поверхностная активность составляет $16{,}6\cdot10^{-3}$ н/м, что гораздо выше активности других ПАВ при аналогичных концентрациях. Поэтому для разрушения структуры шламов мы использовали растворы ОП-10 указанной концентрации. На рис. 11.12 показаны кривые деэмульгирования фосфорных эмульсий в шламах типа «песок» НДФЗ и ЧПО «Фосфор, обработанных раствором ОП-10. При одинаковых условиях обработки шламы НДФЗ разрушались в 7 раз быстрее, чем

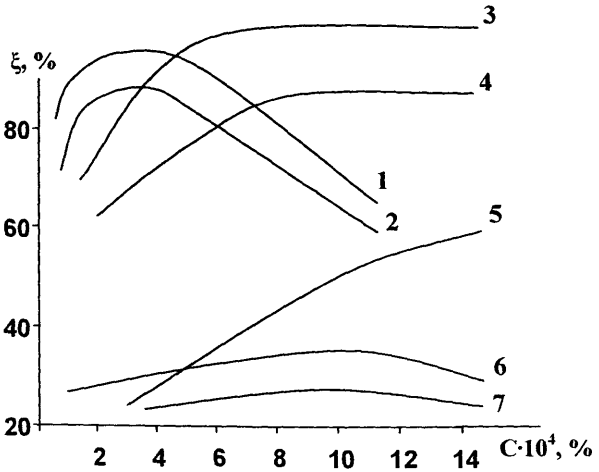
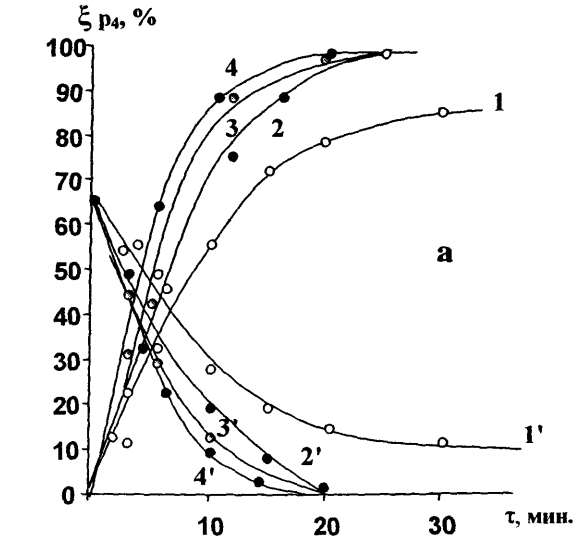


Рис. 11.11. Зависимость деэмульгирующей способности ПАВ от концентрации их в водном растворе: 1 – ОП-10; 2 – ОЖК; 3 – КО-3; 4 – К-4; 5 – СП-Na-ОЭП; 6 – сульфонол; 7 – триполифосфат натрия (ТПФН)

шламы ЧПО «Фосфор», что говорит о различном характере стабилизирующих пленок в тех и других шламах. За счет высокой вязкости шлама при температурах ниже 333 К скорость коалесценции частичек фосфора замедляется (кривая 1 и 1 на рис. 11.12, а), поэтому температуру деэмульсации фосфорных эмульсий в шламах следует поддерживать не ниже 60°С. Фосфорные шламы с повышенной концентрацией минеральных частиц плохо разрушаются индивидуальными ПАВ (ОП-10 или К-4). При обработке их композициями из указанных ПАВ разрушение идет с большей эффективностью. Это объясняется тем, что молекулы полиэлектролита «сшивают» гидрофильные участки дисперсных частиц и «втягивают» их из неводной фазы в водную. Происходит разрыхление и уменьшение толщины оболочки стабилизатора, и она легко разрушается даже при меньших расходах неионогенного деэмульгатора.

Установлены закономерности извлечения фосфора из шлама с помощью композиций ОП-10 и К-4 (рис. 11.13). На извлечение фосфора из шлама определенное влияние оказывает массовое соотношение шлам:вода, которое для оптимальной концентрации ОП-10 ($1 \cdot 10^{-4}$%),



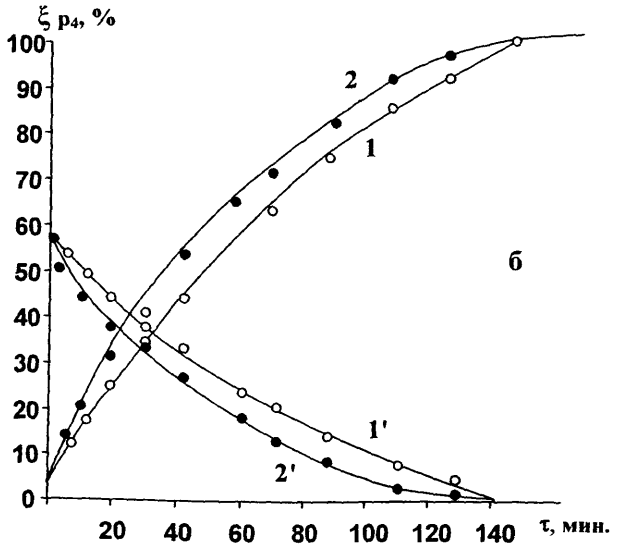


Рис. 11.12. Влияние Т и τ на извлечение P_4 из шлама НДФЗ (а) и ЧПО «Фосфор» (б). а) 1,1' – 323 К, 2,2' – 333К, 3,3' – 343 К, 4,4' – 353 К; б) 1,1' – 333 К, 2,2' – 343 К

соответствующей максимальной активности на границе раздела вода-фосфор (рис. 11.6), составляет 1,7; увеличение этого соотношения выше указанного значения снижает степень извлечения фосфора за счет повышения вязкости шлама, а уменьшение этого соотношения ниже 1,7 ведет к снижению извлечения фосфора за счет снижения активности ОП-10 (рис. 11.13, а, в). Повышение концентрации К-4 с $1 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ % ведет к увеличению извлечения фосфора, дальнейшее повышение концентрации нежелательно, т.к. ведет к увеличению вязкости системы (рис. 11.13, б).

Опыты по замене К-4 на эквивалентное количество КО-3 и К-17 показали совершенно идентичные результаты. Теоретическое объяснение эффективности совместного действия реагента-деэмульгатора ОП-10 и полиамфолитного водорастворимого полиэлектролита дано в предыдущем разделе.

На рис. 11.14 показано влияние состояния стабилизатора фосфорной эмульсии на извлечение фосфора из шлама с помощью композиций ПАВ. Чем меньше значение $К_{сп}$ стабилизатора фосфорных эмульсий, тем выше извлечение при постоянстве других факторов и наоборот.

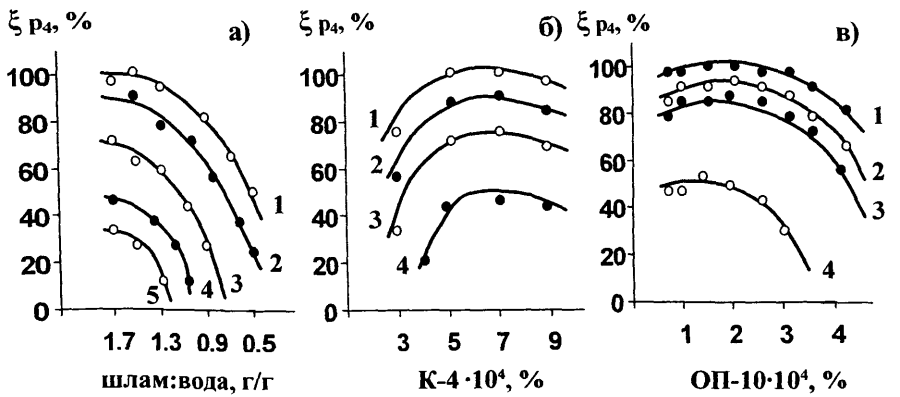


Рис. 11.13. Извлечение фосфора из шлама в зависимости от соотношения шлам:вода (а), концентрации неионогенного деэмульгатора ОП-10 (б) и полиэлектролита К-4 (в) Т=343 К; τ=2 часа; $К_{сп}$ 10000; n=450 об/мин.
а) $С_{оп\text{-}10} = 1 \cdot 10^{-4}$%; $К_{сп} \cdot 10^{3}$%: 1 – 0,7; 2 – 0,4; 3 – 0,3; 4 – 0,2; 5 – 0,1;
б) $С_{оп} = 1 \cdot 10^{-4}$%; шлам/вода, г/г: 1 – 1,7; 2 – 1,3; 3 – 09; 4 – 0,5;
в) $С_{к} = 7 \cdot 10^{-4}$%; шлам/вода, г/г: 1 – 1,7; 2 – 1,3; 3 – 0,9; 4 – 0,5

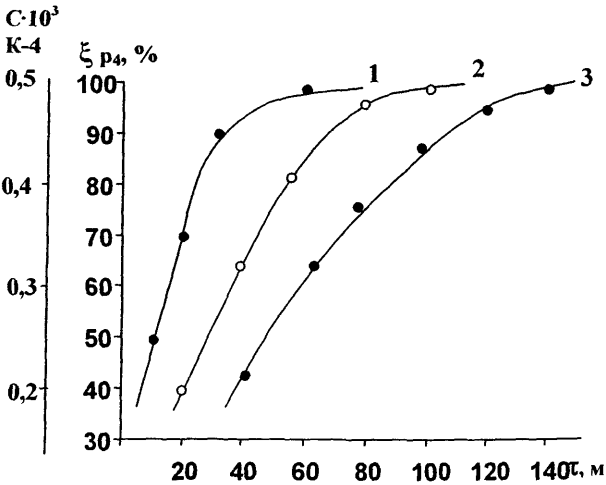


Рис. 11.14. Влияние состояния стабилизатора эмульсии на извлечение фосфора из шлама. T=333 K; ОП-10 = 0,125·10⁻³%; 1 – $K_{сп}$ = 5800; 2 – $K_{сп}$ = 10950; 3 – $K_{сп}$ = 11300

Наиболее стабильные фосфорные эмульсии (шламы из поддонов) с $K_{сп}$ свыше 11000 разрушаются указанными композициями ОП+К (при соотношении 1:5) при перемешивании в течение 2-х и более часов.

В табл. 11.3 показаны результаты испытаний по разрушению различных шламов Ново-Джамбульского фосфорного завода композициями ПАВ ОП-10+К-4, взятыми в массовом отношении 1:5. Несмотря на то, что обработке этой композицией были подвергнуты различные шламы из отстойников, содержащие от 29,94 до 71,25% P_4, извлечение

Таблица 11.3. **Извлечение фосфора из шлама композицией ПАВ**

№ п/п	Содержание P_4 в шламе, %	Расход 0,5% р-ра ОП-10 от веса шлама, %	Расход 0,5% р-ра К-4 от веса шлама, %	Время обработки, %	Содержан. P_4 в остатках, %	Степень извлечения фосфора, %
1	71,25	0,01	0,05	30	0,76	99,54
2	66,28	0,01	0,05	40	0,82	99,48
3	63,21	0,01	0,05	45	0,89	99,41
4	57,81	0,01	0,05	60	0,88	99,32
5	56,19	0,01	0,05	60	0,90	99,30
6	55,91	0,01	0,05	60	0,94	99,26
7	43,49	0,01	0,05	75	0,88	99,14
8	42,92	0,01	0,05	80	0,80	99,14
9	29,94	0,01	0,05	120	0,98	99,09

Таблица 8.2. **Коэффициент захвата для сферы при различных значениях числа Рейнольдса (сводные данные)**

K \ Re	1	2,5	5,0	10	20	50	90	180	300	300
1,0	0,0	0,058	0,089	0,15	0,27	0,31	0,36	0,39	0,42	0,46
1,5	0,08	0,21	0,25	0,32	0,43	0,46	0,50	0,54	0,57	0,60
2,0	0,16	0,33	0,36	0,43	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,65
3,0	0,28	0,48	0,51	0,55	0,60	0,64	0,68	0,70	0,72	0,74
5,0	0,46	0,62	0,64	0,72	0,76	0,78	0,80	0,80	0,82	0,83
10,0	0,64	0,75	0,76	0,77	0,82	0,87	0,88	0,91	0,91	0,91
15,0	0,72	0,79	0,80	0,81	0,85	0,91	0,92	0,94	0,94	0,94
20,0	0,76	0,81	0,82	0,83	0,87	0,93	0,94	0,95	0,95	0,95

Зная счетную концентрацию частиц (n) в набегающем потоке аэрозоля и зная величину коэффициента захвата, можно рассчитать число действительно столкнувшихся с каплей фосфора за время τ частичек

$$N = \xi \cdot N_{max} = \xi \cdot \pi r^2 \cdot n \cdot u \cdot \tau . \qquad (8.9)$$

Зная запыленность газа по практическим замерам, секундный объем газа, объем занимаемый пылью, и объем одной частички с радиусом r, можно рассчитать счетную концентрацию частиц в набегающем потоке печного газа

$$n = \frac{3Vc \cdot \alpha}{4P \cdot \pi \cdot r^3}, \qquad (8.10)$$

где n – счетная концентрация пыли в газе; Vc – секундный объем газа; α - запыленность газа на выходе из электрофильтра, 10 г/нм^3; r – средний радиус частиц $0{,}27 \cdot 10^{-6}$ м; P – насыпная масса пыли, 418,5 кг/м^3.

Подставив данные, получим

$$n = \frac{3 \cdot 3000 \cdot 0{,}01}{4 \cdot 3600 \cdot 418{,}5 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}27^3 \cdot 10^{-18}} = 2{,}4 \cdot 10^{14} .$$

Это количество частичек в секундном объеме газа, т.е. 3000/3600= =0,83 м^3.

В пересчете на 1 м^3 газа счетная концентрация частичек составит

$$n = \frac{2{,}4 \cdot 10^{14}}{0{,}83} = 2{,}9 \cdot 10^{14} .$$

Определим число частичек в элементарном объеме (целиндре столкновений), заключающего в себе все частицы, которые не избегут столкновения с каплей фосфора, со средним радиусом $R = 43 \cdot 10^{-6}$ м.

$$N_{max} = \pi R^2 \cdot n \cdot u \cdot \tau = 3{,}14 \cdot (43 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 2{,}9 \cdot 10^{14} \cdot 1{,}66 \cdot 1 = 2794900 \text{ частичек.}$$

Тогда число действительно столкнувшихся с каплей фосфора частичек в цилиндре столкновений будет равно:

$$N = \xi \cdot N_{max} = 0{,}916 \cdot 2794900 = 25{,}6 \cdot 10^5,$$

т.е. в секунду на каплю фосфора радиусом $43 \cdot 10^{-6}$ м будет осаждаться $25{,}6 \cdot 10^5$ частичек тонкодисперсной пыли радиусом $0{,}27 \cdot 10^{-6}$ м. Слипание этих частичек пыли с каплей фосфора будет определяться физико-химическими свойствами их поверхности. Наличие лиофобных участков на поверхности а\пыли за счет адсорбции и конденсации из газа высококипящих органических веществ, поступающих в печь с сырьем и образующихся за счет вторичных химических реакций в газовой фазе, дает основание полагать, что поверхность капли фосфора будет заблокирована осевшей пылью до поступления печных газов в конденсационную систему, т.е. образование шламовых структур идет по всему газотракту до конденсационной системы. Непосредственные замеры адгезии частичек пыли к поверхности капелек фосфора на модельной установке полностью подтвердили наши выводы (рис. 8.3).

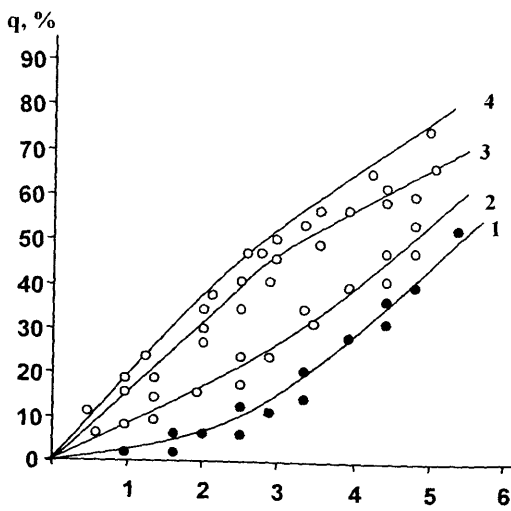


Рис. 8.3. Зависимость адгезии пыли к фосфору от температуры и скорости движения частичек: 1 – 318 К; 2 – 333 К; 3 – 343 К; 4 – 368 К

При орошении печных газов водой в конденсационной системе образовавшиеся структуры гидратируются и покрываются сольватной оболочкой, что создает дополнительный структурно-механический барьер, препятствующий коалесценции частичек фосфора.

Образование шлама здесь идет за счет смачивания вновь образующихся капель фосфора водной суспензией компонентов пыли, обладающих определенным сродством к фосфору, которое определяется краевым углом смачивания. Как видно из данных табл. 8.3, 8.4, величина этого угла меняется как от pH суспензии, так и от наличия в ней водорастворимых ПАВ-эмульгаторов. В реальных условиях производства фосфора основным компонентом пыли, который в водной среде может смачивать фосфор и образовывать шлам, является сажа, в какой-то степени, в зависимости от условий, этой способностью обладают полифосфаты. Основная же масса пыли, судя по результатам замера, в виде суспензии не может смачивать фосфор, а смачивает капельки фосфора в безводной среде. Из этого можно заключить, что основную роль в шламообразовании играют процессы, протекающие до орошения печных газов водой. Такой механизм стабилизации фосфорных эмульсий не противоречит исследованиям А.Ф. Корецкого [284, 285], изучавшего механизм стабилизации нефтяных эмульсий твердыми порошками. По его мнению только хемоадсорбционное модифицирование поверхности твердых частиц гидрофильных эмульгаторов адсорбционными слоями ПАВ, вызывая образование поверхностных коагуляционных структур за счет возникновения связей

Таблица 8.3. **Краевые углы смачивания фосфором компонентов пыли печного газа в различных средах при температуре 60°С. Время гистеризиса 1 ч**

№ п/п	Наименование компонентов	Краевые углы смачивания со стороны фосфора в среде					
		Инертный газ	Водный раствор				
			pH=7	pH=5	pH=4	pH=3	pH=2
1	Сажа	30	46	62	59	45	55
2	Триполифосфат натрия	74	130	110	121	112	95
3	Пирофосфат натрия	66	116	108	76	84	78
4	Силикогель	83	132	118	112	105	78
5	Коттрельная пыль	73	136	109	114	132	82
6	Коксовая пыль	66	121	114	118	104	130
7	Фосфорная пыль	75	131	118	99	126	110

Таблица 8.4. **Краевые углы смачивания фосфором компонентов пыли печного газа в различных средах в присутствии ПАВ-эмульгаторов при температуре 60°С. Время гистеризиса 1 ч, содержание ПАВ в водной среде 0,03%**

№ п/п	Наименование компонентов	Краевые углы смачивания со стороны фосфора в различных средах			
		Водный раствор			
		pH=2	pH=3	pH=4	pH=5
1	Сажа	55	78	66	37
2	Триполифосфат натрия	100	76	105	61
3	Пирофосфат натрия	86	76	87	79
4	Силикогель	98	125	107	74
5	Коттрельная пыль	109	104	106	116
6	Коксовая пыль	114	98	102	101

«частица-капля» и частица-частица», сообщает им способность устойчиво стабилизировать эмульсии [285].

Минеральная часть фосфорного шлама представляет собой продукт коагуляции и гетерокоагуляции дисперсных частиц с адсорбированными на активных участках поверхности органическими веществами (ПАВ-эмульгаторами) [104, 312]. В состав минеральной части шлама входят как кислые, так и основные соединения, а органическая часть шлама включает в себя кислые и нейтральные битуменозные вещества [33]. Смачиваемость исследуемых минеральных частиц и водой, и фосфором (табл. 8.3, 8.4) говорит о дифильном характере, причем гидрофильность преобладает над гидрофобностью. Таким образом, с точки зрения теории А.Ф. Корецкого минеральная часть шлама представляет собой идеальный твердый эмульгатор.

Согласно А.Ф. Корецкого, адсорбционные слои влияют на эмульгирующую способность гидрофильных эмульгаторов не только вследствие модифицирования поверхности, но и вследствие присущих им структурно-механических свойств, определяющих возможность образования на каплях фосфора поверхностных коагуляционных структур, в которых частицы твердой фазы являются центрами структурообразования.

В процессе сближения частиц в поле действия ван-дер-ваальсовых сил преодолевается энергетический барьер в структурированной жидкости [164, 284, 340] или электростатические силы отталкивания,

возникающие вследствие образования двойных адсорбционных слоев [155]. В связи с этим частицы в коагуляционной структуре могут фиксироваться на расстояниях ближней (h_{min}. = 10^{-9} м) или дальней (h = 10^{-7}) коагуляции, что и определяет разницу почти на два порядка в энергии и силе связи между ними [268].

Прочность и энергия связи коагуляционных контактов резко падают при покрытии поверхности частиц монослоями ПАВ [15]. В этом случае полярная группа молекул ПАВ адсорбируется непосредственно поверхностью твердой фазы, а неполярная цепь обращена наружу. Адсорбируясь, ПАВ раздвигают частицы, по крайней мере, на расстояние двух молекулярных слоев, одновременно экранируя наиболее энергетически активные участки микромозаичной поверхности частиц. Взаимодействие между частицами при этом осуществляется по углеводородным метильным группам CH_3 с минимальной прочностью связи.

Обязательным условием образования истинно-коагуляционных структур является наличие во всей совокупности частиц твердой фазы частиц коллоидных размеров (10^{-9} – 10^{-7}) [148, 199], способных совершать броуновское движение [215, 337, 357]. Распределяясь в общем объеме дисперсии, они образуют в совокупности с более крупными частицами пространственный трехмерный каркас, состоящий из цепочек или агрегатов частиц.

Верхним пределом коллоидной дисперсности является размер частиц, при котором еще сохраняется понятие о фазе и система остается гетерогенной. Этому условию соответствует размер частиц порядка 10^{-9} м [337]. Нижним пределом коллоидной дисперсности принято считать дисперсность, которой соответствует размер частиц порядка 10^{-6} м.

Действительно, при размере частиц $5 \cdot 10^{-6}$ м они могут только колебаться относительно фиксированной точки при размерах более $5 \cdot 10^{-6}$ м. Броуновское движение частиц не обнаруживается вообще, и системы переходят от микрогетерогенных, практически не седиментирующих систем с дисперсными фазами, активно участвующими в тепловом движении, к грубодисперсным, микрогетерогенным системам [330]. Приведенные в работе [167] данные также подтверждают, что размер частиц порядка 10^{-6} м в известной мере отражает качественный переход от микрогетерогенных практически не седиментирующихся систем, к грубодисперсным, в которых седиментационные явления становятся определяющим фактором движения частиц, а их участие

в броуновском движении становится несущественным или вообще прекращается.

Исходя из данных замеров дисперсности фосфорсодержащих шламов, приведенных в работе [171] и наших исследований [103], можно заключить, что большинство фосфорсодержащих шламов относится к грубодисперсным системам, отличающихся от высокодисперсных тем, что частицы дисперсной фазы оседают в гравитационном поле, не проходят через бумажные фильтры и видимы в обычный микроскоп.

Но такое разделение на микрогетерогенные и грубодисперсные системы, оправданные для разбавленных дисперсий, становится недостаточным при рассмотрении таких высококонцентрированных дисперсных систем, какими являются фосфорные шламы [148].

Сильно развитая межфазовая поверхность и, как следствие, большое значение избыточной поверхностной энергии Гиббса, предопределяют все основные свойства объектов коллоидной химии в очень широком диапазоне дисперсности. Но поверхность, отнесенная к единице объема дисперсной системы, зависит не только от размера частиц, но и от концентрации дисперсной фазы, и поэтому она может даже расти при переходе в область систем с существенно большим размером частиц, если этот переход компенсируется увеличением концентрации дисперсной фазы в единице объема. Так, при объемной концентрации дисперсной фазы с размером частиц 10^{-7}, равной 0,1%, что характерно для разбавленных коллоидов, поверхность дисперсной фазы, отнесенная к $1 \cdot 10^{-6}$ м^3, составляет примерно 0,1 м^2. При увеличении размера частиц на два порядка до 10^{-5} м, что характерно для некоторых типов фосфорсодержащих шламов, такое же значение удельной поверхности достигается при объемной концентрации твердой фазы 10%. В большинстве случаев объемная концентрация шламов от отстаивания фосфора-сырца и фосфорсодержащих сточных вод составляет 50-80%.

Для определения дисперсности и характера распределения частиц по размерам был проведен седиментационный анализ пылей электрофильтров и минеральной основы шлама [103]. Пробы были представительны и отбирались ежедневно в течение двух месяцев в процессе обследования производства и усреднялись. Пыль электриофильтров исследовали без дополнительной обработки, а из первичных шламов предварительно удаляли фосфор перегонкой с водяным паром. Изучаемые

объекты представляли собой мелкодисперсные однородные порошки от светло-серого цвета у пылей электрофильтров до почти черного цвета у минеральной основы первичных фосфорных шламов. Анализ проводился по известной методике на седиментометре Фигуровского [332]. По результатам измерений построены кривые седиментации для всех видов изучаемых образцов. Затем, исходя из кривых седиментации, были построены интегральные и дифференциальные кривые распределения (рис. 8.4, 8.5). Для большей наглядности для минеральных основ шламов приведены дифференциальные диаграммы распределения составляющих их частиц по размерам (рис. 8.6). Дифференциальная кривая распределения частиц пыли первого поля отличается наличием нескольких максимумов с вероятнейшими радиусами частиц, составляющих соответствующие фракции 1,25; 2,25; 11,6; 19,6; 24,7 мкм. Дифференциальная кривая распределения частиц пыли второго поля имеет отчетливо выраженный максимум в области низкой дисперсности. Этим максимумам соответствуют фракции частиц с вероятнейшими радиусами 1,11 и 13,5 мкм. Все изучаемые объекты состоят из частиц с радиусами от 1 до 33 мкм, но пыль второго поля электрофильтра и минеральные основы шламов имеют более ровное

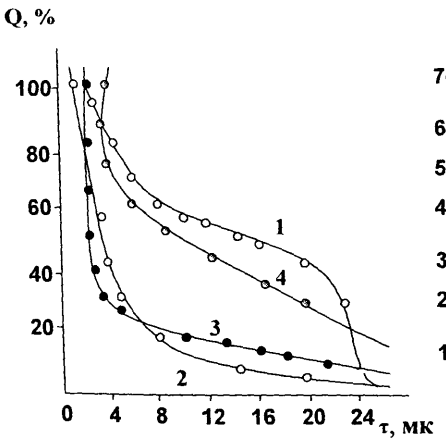


Рис. 8.4. Интегральные кривые по размерам частиц пылей и МЧШ:
1 – пыль I-поля; 2 – пыль II-поля;
3 – шлам, содержащий 30% P_4;
4 – шлам содержащий 80% P_4

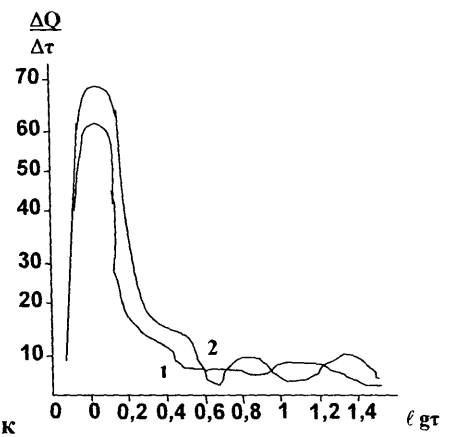


Рис. 8.5. Дифференциальные кривые по размерам частиц пылей:
1 – пыль I-поля; 2 – пыль II-поля

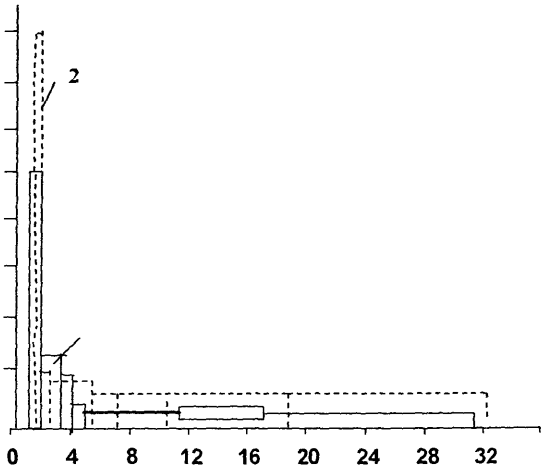


Рис. 8.6. Дифференциальная диаграмма распределения по размерам частиц МЧШ: 1 – МЧШ, содержащая 30% P_4; 2 – 80% P_4

распределение составляющих их частиц по размерам. Минеральные основы шламов содержат относительно большее количество мелких частиц и в то же время некоторое количество частиц, превышающих по размерам частички пыли, полученные, очевидно, за счет агрегации в момент шламообразования.

Резкое отличие распределения частиц пыли первого поля объясняется, видимо, наличием в ней частиц компонентов шихты, что согласуется с выводами работы [159].

Подобная интерпретация седиментационных кривых имеет относительный характер. Нельзя забывать, что анализируемые объекты являются продуктами коагуляции (пыль электрофильтра) и гетерокоагуляции (минеральная основа шлама) дисперсных частиц пыли на пути от печи до конденсационной системы. Поэтому, очевидно, что первоначальные размеры частиц пыли были другими и их дисперсность была выше.

В табл. 8.5 представлены данные по изменению химического состава пыли второго поля электрофильтров, удельной поверхности, плотности и пористости при обработке различными растворителями.

Образец пыли обрабатывался растворителем, высушивался до постоянного веса и по убыли последнего определяли процент растворения в растворителе. Остаток после первого растворителя растворялся в порядке, указанном в таблице. Анализируемый образец пыли содержал до 40% водорастворимых соединений, что согласуется

Таблица 8.5. **Анализ образцов пыли второго поля электрофильтров ЧПО «Фосфор», обработанных различными растворителями**

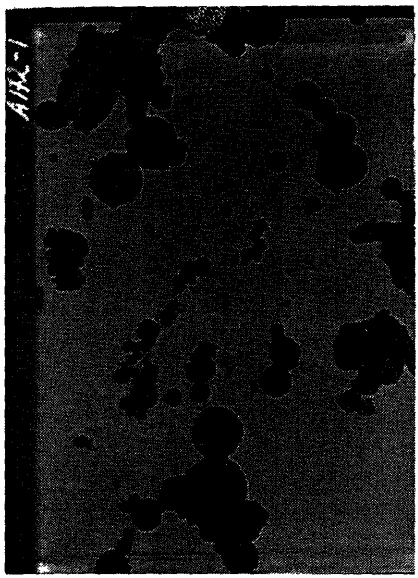
Пыль, обработанная растворителями	Химический состав, %								Удельная поверхность, $м^2/г$	Плотность, $г/см^3$	Пористость, %
	P_2O_5	CaO	SiO_2	F	Fe_2O_3	Al_2O_3	C	Na_2O			
Исх. проба	20,33	24,07	57,03	0,4	1,03	1,5	1,03	8,18	20,9	2,87	10,0
Вода	24,87	20,3	43,86	0,7	1,57	1,7	2,3	1,3	54,0	2,87	26,8
H_3PO_4 (15 г/л)	35,17	18,0	43,13	0,73	1,7	1,92	1,87	0,7	80,7	3,78	13,72
CCl_4	38,3	19,22	42,18	0,8	1,77	2,0	0,94	0,94	110,0	3,0	17,27
Ацетон	39,0	17,7	42,0	0,87	1,76	2,0	1,17	0,8	160,2	4,6	28,93
Царская водка	48,4	3,27	36,0	0,77	0,99	1,15	4,0	–	180,0	2,71	27,92
Плавиковая к-та (2,5% HF)	50,05	–	18,0	2,99	0,40	1,03	1,93	–	217,0	3,40	30,12

с данными работы [159]; в фосфорной кислоте (15 г/л) растворилось до 10% пыли, в CCl_4 и ацетоне растворилось соответст-венно 5 и 9%, в царской водке и плавиковой кислоте (2,5% HF) растворилось соответственно 20 и 8% компонентов пыли.

Анализ этих данных говорит о том, что кроме минеральной части в составе пыли имеются органические соединения, которые экранируют активные участки поверхности частиц. При растворении их в CCl_4 и ацетоне удельная поверхность и пористость частиц пыли резко возрастет.

На электронном микроскопе марки УЭМВ-100 исследована минеральная основа первичного шлама. Образец готовили осаждением суспензии в этиловом спирте на медную сетку с угольной подложкой. Предварительно диспергирования образцов не проводили. Наблюдали при увеличении от 14500 до 89000. Фотографии образцов (рис. 8.7; 8.8) показали наличие большого числа мелких сфероидальных частиц и их агрегатов, имеющих значительные размеры. Агрегацией мелких частиц и объясняется, по-видимому, наличие в шламах частиц с размерами, превышающими пылевые, что было показано в результате седиментационного анализа.

а



б

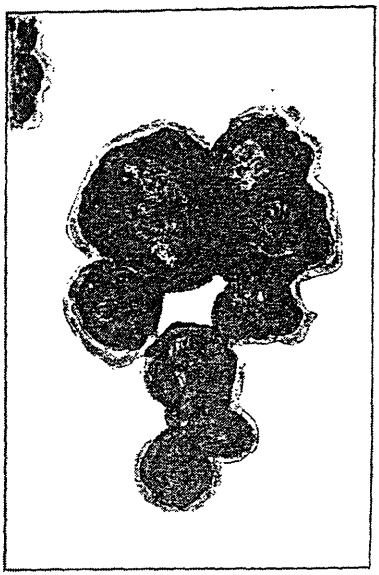


Рис. 8.7 Электронно-микроскопические снимки минеральной основы фосфорного шлама без предварительной обработки
(а – увеличение в 14500 раз, б – увеличение в 89000 раз)



Рис. 8.8. Электронно-микроскопические снимки минеральной основы шлама, предварительно обработанной органическими растворителями

Дисперсность фосфора в шламе исследована достаточно детально [29]. Средний диаметр капли фосфора в гранулированном шламе из ванн конденсации составляет $39{,}3 \cdot 10^{-6}$ м, а в монолитном шламе из ванн конденсации $43 \cdot 10^{-6}$ м [308]. Н.А. Смирнова, анализируя образование капель фосфора в момент конденсации, исходя из формулы Лапласа [307]

$$P = \frac{2\delta}{R}, \qquad (8.11)$$

где P – давление Лапласа в формирующейся сфере; R – радиус капли; δ – межфазное натяжение делает вывод, что размер капель фосфора в шламе тем меньше, чем меньше межфазное натяжение и чем выше температура конденсации, определяющая давление пара. На величину межфазного натяжения влияет наличие в системе органических веществ, обладающих поверхностной активностью на границе раздела фаз, а также минеральных примесей [307]. В опытах Н.А Смирновой по измерению межфазного натяжения в присутствии твердых частиц в воде падение поверхностного натяжения составило $18{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, $\delta_{вф} - \delta_{вф} \cdot \cos = 18{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, откуда $\cos = 0{,}689$. На основании этих данных она рассчитала работу адгезии и адсорбции.

Работа адгезии, согласно [308], равна

$$Wa = \delta_{вф} \cdot (1 + \cos \textcircled{v}) = 99{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

что выше работы адгезии для классических твердых адсорбентов, что можно объяснить влиянием ПАВ. Принимая, что твердые частички образуют монослой на поверхности капель фосфора, что концентрация минеральной части в фазе фосфора (С) равна 0,1% или $0{,}0017 \cdot 10^3$ кг/м^3, концентрация стабилизатора на межфазной поверхности (C_S) в расчете на фосфор равна 4,13% или $0{,}0712 \cdot 10^3$ кг/м^3, плотность пыли $\rho = 2{,}48 \cdot 10^3$ кг/м^3, удельная поверхность $S_{уд} = 750$ м^2/кг. Н.А. Смирнова определила работу адсорбции, т.е. работу «вытаскивания стабилизатора (W) с межфазной поверхности в объем водной фазы [307].

$$W = \pi \cdot S \cdot \ell n \frac{\Gamma}{\delta C},$$

где π – поверхностное давление, которое принимается равным разности

межфазного натяжения в присутствии и в отсутствие пленки стабилизатора, т.е.

$$\pi = \delta_{вф} - \delta_{вф} \cdot \cos \textcircled{v} = 18{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

S – площадь поверхности в монослое, т.е. $S = \frac{1}{\Gamma}$; Г – адсорбция;

$\Gamma = \delta (C_S - C)$, где δ – толщина слоя стабилизатора

$$\delta = \frac{1}{\rho \cdot S_{уд}} = \frac{1}{2{,}48 \cdot 10^3 \cdot 750} = 5{,}4 \cdot 10^{-7} \text{м}.$$

$$\Gamma = 5{,}4 \cdot 10^{-7} (0{,}0712 \cdot 10 - 0{,}0017 \cdot 10) = 3{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^2.$$

Тогда

$$W = 18{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{3{,}8 \cdot 10^{-5}} \cdot \ell n \frac{3{,}8 \cdot 10^{-5}}{5{,}4 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}0017 \cdot 10^3} = 17{,}9 \cdot 10^2 \text{ Дж/кг}.$$

Исходя из этих данных, рассчитана максимальная поверхность фосфора $S\infty$, которую могут стабилизировать минеральные частички в заданном объеме воды [15, 307]

$$S\infty = \frac{(C_S - C)}{\Gamma} \cdot V_{непр},$$

где $V_{непр}$ – объем непрерывной (водной) фазы, которая принимается 10^{-6} м^3.

$$\text{Тогда } S\infty = \frac{(0{,}0712 \cdot 10^3 - 0{,}0017 \cdot 10^3)}{3{,}8 \cdot 10^5} \cdot 10^{-6} = 1{,}8 \text{ м}^2.$$

Исходя из этого, делается вывод об исключительно высокой стабилизирующей способности минеральных частичек.

Здесь уместно напомнить, что в качестве твердых эмульгаторов Н.А. Смирнова использовала минеральную часть фосфорного шлама, полученную после отгонки из шлама фосфора и воды. Как мы уже говорили, частицы пыли газовой фазы фосфорного производства являются типичными стабилизаторами фосфорной эмульсии [103, 104, 306, 308], т.к. в процессе коагуляции и гетерокоагуляции они приобретают дифильные свойства, т.е. смачиваются и фосфором, и водой; причем гидрофильность преобладает над гидрофобностью. Представлены они в своей основе метафосфатами калия [306], другими фосфатами, силикатами, сажистым углеродом и другими продуктами конденсации.

Расчет среднего диаметра частиц по данным об удельной поверхности и плотности дает величину $0{,}54 \cdot 10^{-6}$ м по сравнению со средним диаметром капли фосфора $43 \cdot 10^{-6}$ м [308]. При таком соотношении размеров сплошное «бронирование» капли фосфора осуществимо.

Таким образом, образование частиц пыли закономерно при высокотемпературном восстановлении природных фосфатов, однако активные центры, способствующие шламообразованию, формируются примесями сырья в процессе коагуляции и гетерокоагуляции, причем значительная роль при этом отводится примесям органического характера. В процессе стабилизации фосфорных эмульсий определяющую роль играют запыленность печных газов и физико-химические процессы, протекающие в газовой фазе, связанные с модифицированием поверхности частичек парами органических веществ-эмульгаторов, входящих в состав печных газов. Поэтому с целью уточнения механизма шламообразования при производстве фосфора необходимо изучить влияние компонентов пыли печных газов на образование и стабилизацию фосфорных шламов. Знание механизма формирования шлама и действующих в системе сил поможет обоснованно подойти к выбору способа предотвращения шламообразования фосфора и разрушения образовавшихся фосфорных эмульсий.

8.2. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПЫЛИ ПЕЧНОГО ГАЗА НА ШЛАМООБРАЗОВАНИЕ ФОСФОРА

Как уже говорилось, механизм образования фосфорного шлама трактуется многими исследователями по разному, единого мнения по этому поводу нет. В работах [96, 97] решающую роль отводят взаимодействию фосфора с минеральными частичками в газовой фазе на стадии, предшествующей конденсации фосфора, а в работе [181] – органическим соединениям, выделяющимся из фосфатно-кремнистого сырья при его переработке.

Авторы [255] синтезировали искусственный шлам на углеродистой основе, перемешивая фосфор с сажей. Синтез шлама по другому способу осуществляли, пропуская воду и фтористый кремний через расплавленный фосфор. Образование шлама по второму варианту происходило только при одновременном воздействии всех трех компонентов.

Все эти факты позволили авторам рассматривать фосфорный шлам как коллоидную систему, у которой дисперсионной средой является

расплавленный желтый фосфор, а дисперсной фазой – мельчайшие частицы диоксида кремния и углерода.

Эту точку зрения, как известно, опровергают работы [171, 427, 428]. Очевидно, что без уточнения этого вопроса невозможно подойти к решению столь сложной проблемы, к разряду которой относится процесс шламообразования при производстве фосфора. Поэтому, мы решили экспериментально показать роль каждой составляющей фосфорного шлама на процесс формирования и стабилизации его структуры.

На лабораторной модели детально изучено влияние пыли фосфорита, кварцита, кокса, МЧШ, полифосфатов и сажи на процесс шламообразования при их взаимодействии с расплавленным фосфором в инертной атмосфере при температуре 60^{0}С. В реакционную колбу с расплавленным фосфором в атмосфере азота вносили исследуемый компонент и интенсивно перемешивали повторно в течение 10 мин, затем к смеси приливали воду и перемешивали повторно в течение 20 мин. Соотношение (массовое) компонентов в смеси брали близким к составу естественных шламов, т.е. отношение фосфор:вода:твердая основа в смеси составляло 70:23:7. При синтезе шлама на основе МЧШ, фосфора и воды получена однородная шламовая система серого цвета. Попытки выделить фосфор методом отстаивания по известной схеме не дали положительных результатов. Микроскопические исследования позволили сделать заключение о том, что полученная система содержит до 70% P_4, который находится в виде шариков правильной формы (размер капли от 1 до 30 мк), равномерно распределенных в объеме. Удельный вес полученного шлама 1,68÷1,75 г/см^3. Попытки получить устойчивую, однородную систему, аналогичную вышеописанной при использовании в качестве минеральной фазы пыли фосфорита, кварцита и кокса не увенчались успехом. В этих пробах абсолютно четко была видна граница раздела фаз: фосфорит-фосфор, кварцит-фосфор и кокс-фосфор. Изучение этих систем под микроскопом показало, что фосфорит и кварцит в пробах, отобранных на границе раздела фаз ««фосфор-минеральная фаза»», не имеют с фосфором никакой связи и под микроскопом просматриваются как вещества абсолютно обособленные. Размер частиц фосфора 80-100 мк.

Попытка синтезировать фосфорный шлам на основе смеси фосфорита, кварцита и кокса как единой минеральной фазы также не дала положительных результатов, так как и в этом случае образовывалась

обособленная трехкомпонентная система: фосфор-минеральная фаза-вода. Микроскопические исследования показали аналогичную предыдущему случаю картину. Фосфорит в системе представлен в виде зерен угловатой формы размером от 5 до 20 мк. Зерна образуют между собой агрегаты в виде сгусткообразных концентраций. Кварцит в искусственно приготовленной пробе представлен в виде зерен угловатой формы от 5 до 20 мк. Зерна рассеяны и обособлены. Слипания между собой не образуют. Кокс в системе представлен пластинками размером от 5 до 30 мк. Зерна рассеяны, слипания с фосфором не образуют.

При взаимодействии расплавленного фосфора с пылью пирофосфата и триполифосфата натрия установлено, что последние играют роль твердых эмульгаторов. Фосфор в образовавшемся шламе представлен в виде частичек размером 40 мк. Вокруг частичек фосфора концентрируются частицы пыли. Отчетливо видно сцепление молекул фосфора и пыли полифосфатов.

При синтезе шлама на основе сажистого углерода, фосфора и воды образуется однородная масса черного цвета с металлическим блеском, жирно-маслянистая, комплектующаяся, по консистенции напоминает пластилин. Тонкий срез, нанесенный на предметное стекло, высыхает, но не самовозгорается. Микроскопический анализ среза показал наличие элементарного фосфора до 60%. Размер частиц фосфора около 50 мк. Отчетливо видно идеальное сцепление молекул элементарного фосфора и сажистого углерода.

Был приготовлен также искусственный шлам на основе смеси сажистого углерода, коттрельной пыли и фосфора. Результаты опытов показали, что элементарный фосфор с сажистым углеродом образует шарики размером до 30 мк. Оболочка шариков плотная, внутри шарика концентрируется фосфор, а во внешней оболочке густая смесь фосфора с сажистым углеродом, поэтому внешняя оболочка имеет черный цвет. Отчетливо видно, что вокруг этих образований концентрируются частицы коттрельной пыли, причем по мере удаления от центра шарика концентрация коттрельной пыли снижается.

Таким образом, МЧШ, пыль полифосфатов и сажа дают устойчивую шламовую структуру при взаимодействии с расплавленным фосфором, а искусственно приготовленная пыль кварцита, фосфорита и кокса при взаимодействии с фосфором шлам не образует, что согласуется с выводами [255, 256]. Полученные данные согласуются

с данными табл. 8.1 и 8.4, соласно которым сажа, МЧШ, полифосфаты натрия и модифицированная коттрельная пыль лучше смачиваются фосфором, чем остальные компоненты пыли печного газа.

8.3. УСТАНОВЛЕНИЕ РОЛИ ГЕЛЯ SiO_2 В СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ШЛАМА

Для определения роли SiO_2 в стабилизации структуры шламов мы решили обработать последние раствором фтористого аммония, который в кислой среде должен хорошо растворять гелеобразный кремнезем. Выделение фосфора из шлама в процессе такой обработки должно служить доказательством стабилизирующей роли геля SiO_2 при образовании шлама.

Для определения поведения геля SiO_2 в кислых растворах фторида аммония мы изучили кинетику растворения и растворимость в указанных системах. Опыты по растворению диоксида кремния проводили в термостатированном полиэтиленовом реакторе при перемешивании. В качестве геля SiO_2 использовали силикагель дисперсностью 50 мкм, предназначенный для хроматографии.

В реактор заливали заданное количество раствора фторида аммония принятой концентрации и раствор фосфорной или сернорй кислоты, затем засыпали силикагель и определенное время перемешивали. Суспензию разделяли на фильтре, осадок многократно, до нейтральной реакции, промывали дистиллированной водой при температуре опыта, прокаливали, взвешивали и по разности массы диоксида кремния до и после опыта определяли степень перехода его в раствор.

При обработке силикагеля фосфорно- и сернокислыми растворами фторида аммония предположительно протекают следующие реакции:

$$6NH_4F + 4H_3PO_4 + SiO_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4H_2PO_4 + 2H_2O, \quad (8.1)$$

$$6NH_4F + 2H_2SO_4 + SiO_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O. \quad (8.2)$$

На рис. 8.9, а (кривая 1, 2) приводятся графические интерпретации опытных данных, где явно видны области максимальных степеней перехода SiO_2 в раствор, достигаемых при соотношении $NH_4F : SiO_2 = 3 \div 4:1$.

Согласно реакции (8.1), стехиометрическое соотношение $NH_4F:SiO_2:H_3PO_4$ равно 3,7:1:6,5. В нашем эксперименте $H_3PO_4:SiO_2=10:1$, оптимальное $NH_4F : SiO_2$ для температур 323 и 368 К

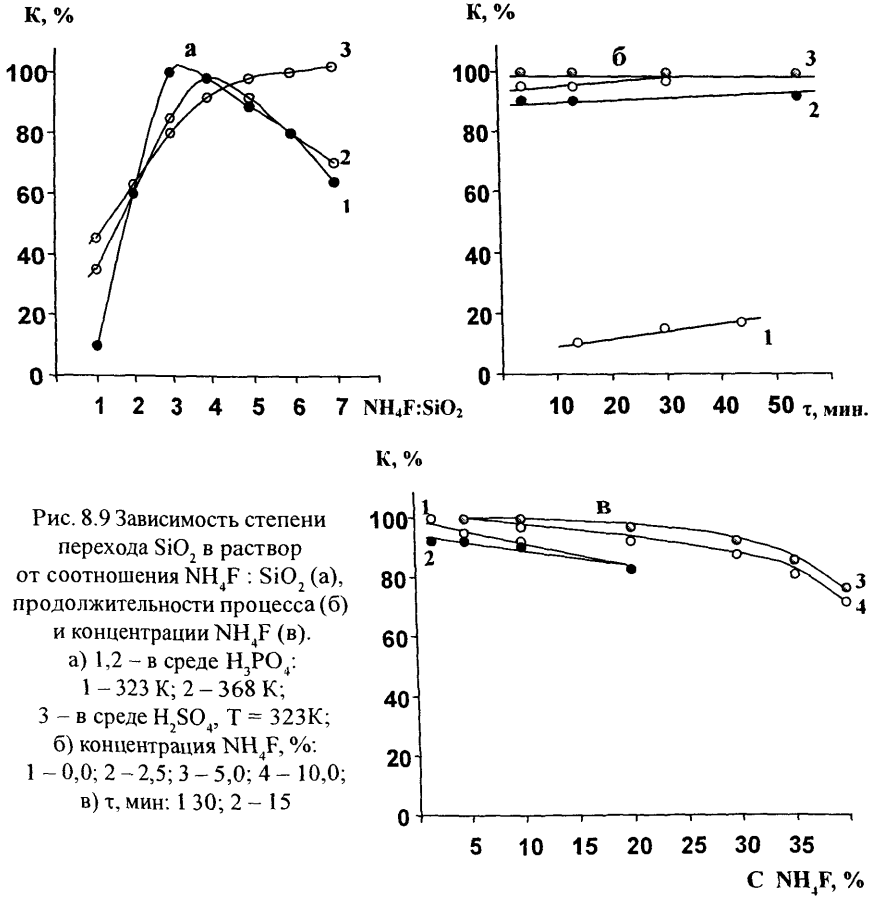


Рис. 8.9 Зависимость степени перехода SiO_2 в раствор от соотношения $NH_4F : SiO_2$ (а), продолжительности процесса (б) и концентрации NH_4F (в).
а) 1,2 – в среде H_3PO_4: 1 – 323 К; 2 – 368 К; 3 – в среде H_2SO_4, Т = 323К;
б) концентрация NH_4F, %: 1 – 0,0; 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10,0;
в) τ, мин: 1 30; 2 – 15

лежит в пределах 3÷4:1, т.е. близко к стехиометрическому и даже меньше его. Возможно, это связано с тем, что в реакцию с SiO_2 вступает и избыточная фосфорная кислота.

Известно [166], что соединение с координационным числом 6 по фтору, скорее всего, не образуется, а соотношение $HF : SiO_2$ в кремнефтористоводородной кислоте равно пяти. Это заключение, вероятно, сохраняется и для кремнефторидов. Предполагают такое изоморфное замещение фтора на гидроксил-ион с образованием ионов $[SiF_5(OH)]^{2-}$ и $[SiF_4(OH)_2]^{2-}$, что в нашем случае снижает расход фторида аммония по сравнению со стехиметрическим.

Снижение степени перехода в раствор SiO_2 до 70% при увеличении соотношения NH_4F : SiO_2 от 4:1 до 7,5÷8,1 происходит, вероятно, вследствие высаливания кремнефторида аммония в присутствии избытка NH_4F и ухудшения условий диффузии.

О диффузионном характере протекания процесса растворения говорит и тот факт, что увеличение температуры от 323 до 368 К практически не сказывается на процессе растворения (рис. 8.9 а).

Установлено, что с увеличением продолжительности контакта реагентов независимо от концентрации раствора фторида аммония в изученном интервале степень перехода SiO_2 в раствор растет, но незначительно, следовательно, реакция идет в основном в первые минуты, что происходит, вероятно, благодаря высокой дисперсности SiO_2 и созданию благоприятных кинетических условий. В отсутствие NH_4F степень перехода SiO_2 в раствор низкая (кривая 1, рис. 8.9, б).

Для сравнения степеней растворения SiO_2 за определенное время мы построили изохроны зависимости от концентрации NH_4F (рис. 8.9, в). Оптимальная область концентраций, как следует из графиков, лежит в пределах 2,5-5% NH_4F. Увеличение концентрации NH_4F ведет к ухудшению условий растворения, что можно объяснить исходя из диаграммы растворимости в системе $(NH_4)_2SiF_6$ – $NH_4H_2PO_4$ – H_2O, о чем будет сказано ниже.

На рис. 8.10 показана зависимость перехода SiO_2 в раствор от соотношения H_3PO_4:SiO_2 (масс). Приведенные данные свидетельствуют о том, что при соотношении H_3PO_4 : SiO_2, равном 8-10, достигается практически полное растворение SiO_2 в фосфорнокислом растворе

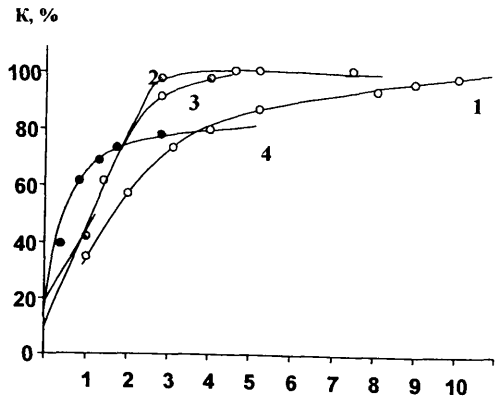


Рис. 8.10. Зависимость степени перехода SiO_2 в раствор от соотношения (q) H_3PO_4 : SiO_2 (1) и H_2SO_4 : SiO_2 (2-4)

фторида аммония. Стехиометрическое соотношение H_3PO_4 : SiO_2 по предлагаемому нами уравнению реакции (8.1) составляет 6,5:1.

Немаловажное значение для суждения о протекающих процессах имеет pH, который мы замеряли на фоне раствора с концентрацией 10% NH_4F при прибавлении к нему раствора H_3PO_4 (рис. 8.11).

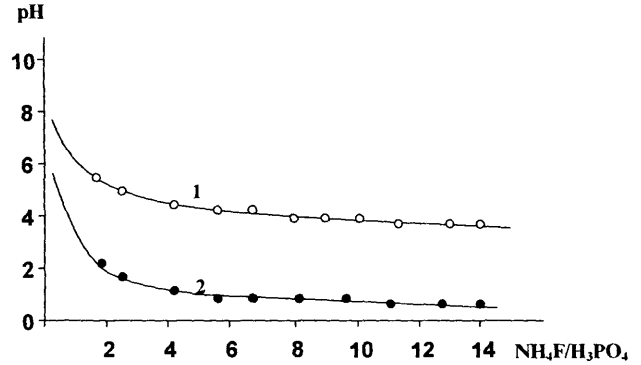


Рис. 8.11. Зависимость pH раствора от соотношения NH_4F : H_3PO_4 1 – на фоне H_4F; 2 – H_2O

Результаты замера показывают, что полное растворение SiO_2 происходит при pH = 3,5÷3,7, т.е. в области, где образуется в основном моноаммонийфосфат. При более низких pH вероятно наличие свободной кислоты или H_2SiF_6.

При растворении диоксида кремния в сернокислых растворах фторида аммония наблюдается примерно такая же закономерность, как и при растворении в фосфорнокислых растворах.

Однако, как показано на рис. 8.9, а (кривая 3), увеличение соотношения NH_4F : $SiO_2 > 3$ не снижает степени растворения SiO_2, как это имело место в фосфорнокислых растворах, что можно объяснить более высокой растворимостью образующихся солей $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2SiF_6$ в сернокислых растворах.

На рис. 8.10 (кривые 2-4) показана зависимость степени растворения SiO_2 от расхода серной кислоты. Из представленных данных следует, что увеличение доли H_2SO_4 и NH_4F в растворе ведет к лучшему растворению диоксида кремния, при этом практически полное растворение достигается при соотношении H_2SO_4 : SiO_2 = 3÷4:1. Стехиометрическое соотношение H_2SO_4 : SiO_2 согласно уравнению (8.2), равно 3,27, т.е. практические данные подтверждают о том, что при растворении SiO_2 в сернокислых растворах фторида аммония идет образование в основном соли $(NH_4)_2SO_4$.

Итак, оптимальным сотношением реагентов при растворении SiO_2 в сернокислых растворах фторида аммония является H_2SO_4: SiO_2 = 3÷4:1, что в два раза меньше, чем при растворении в фосфорнокислых растворах.

Зависимость степени растворения SiO_2 в сернокислых растворах фторида аммония от концентрации NH_4F, показанных на рис. 8.9, б (кривая 3, 4). Из представленных данных следует, что независимо от изученных соотношений NH_4F:SiO_2, максимальная степень растворения достигается в растворах с концентрацией до 10% NH_4F. Дальнейшее увеличение концентрации раствора от 10 до 40% NH_4F ведет к постепенному снижению степени растворения SiO_2 от 99,4 до 64,9, что, очевидно, можно объяснить ростом концентрации образующегося кремнефторида, что ведет к резкому росту плотности и вязкости жидкой фазы системы. Кроме того, при высоких концентрациях фторида аммония возможно высаливание кремнефторида.

Для выяснения причин, ведущих к снижению растворимости SiO_2 при увеличении концентрации NH_4F в фосфорнокислых растворах, мы рассмотрели систему $(NH_4)_2$ SiF_6 - $NH_4H_2PO_4$-H_2O. По нашему мнению при растворении диоксида кремния в фосфорнокислых растворах фторида аммония образуется именно такая система, иногда, возможно, с избытком фосфорной кислоты.

В табл. 8.6 приведены данные по кинетике растворения и составу жидкой фазы, полученной в результате взаимодействия SiO_2 с NH_4F в фосфорнокислой среде.

Таблица 8.6. **Зависимость коэффициента растворения SiO_2 и состава жидкой фазы от соотношения NH_4F : SiO_2**

№ п/п	Соотношение NH_4F : SiO_2	Коэффициент растворения SiO_2, %	Содержание, %	
			$(NH_4)_2SiF_6$	$NH_4H_2PO_4$
1	2 : 1	62,0	–	–
2	2,5 : 1	77,0	–	–
3	3,5 : 1	99,5	6,1	14,3
4	4,1 : 1	99,4	5,5	16,0
5	4,6 : 1	92,0	5,1	17,4
6	5,1 : 1	88,1	4,6	18,1
7	6,1 : 1	86,2	4,3	19,6
8	7,0 : 1	75,0	4,0	19,9
9	7,0 : 1	78,0	3,5	20,1
10	7,5 : 1	70,2	3,3	20,9

Составы жидкой фазы рассчитаны на основе исходных данных для каждого опыта и нанесены на изотерму системы $(NH_4)_2SiF - NH_4H_2PO_4-H_2O$ (рис. 8.12 а), откуда следует, что они расположены в области ненасыщенных растворов, закономерно продвигаясь с увеличением концентрации NH_4F в области более высоких концентраций $NH_4H_2PO_4$, что ведет к повышению вязкости систем, ухудшению условий диффузии в них, и, как следствие, уменьшению степени растворения SiO_2.

Кроме того, по мере увеличения соотношения $NH_4F : SiO_2$ (стехиометрическое ~ 3,7) в системе остается избыток NH_4F, который оказывает влияние на растворимость в рассматриваемой системе. Известно [166], что внесение в насыщенный раствор кремнефторида аммония 10% NH_4F приводит к снижению растворимости $(NH_4)_2SiF_6$ почти в два раза.

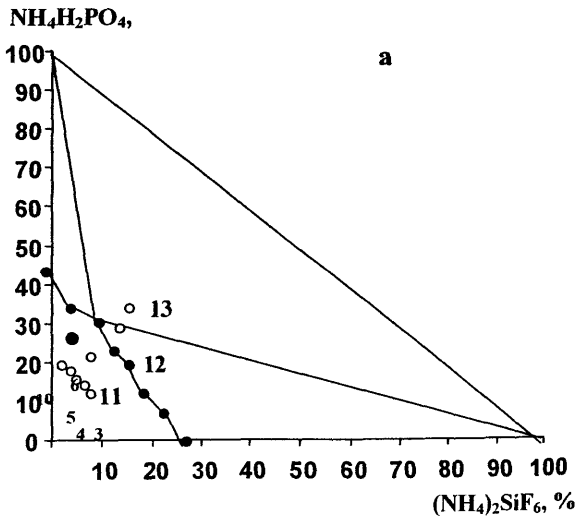
В табл. 8.7 представлены данные по изменению коэффициента растворения SiO_2 и состава жидкой фазы в зависимости от концентрации раствора NH_4F.

Таблица 8.7. **Зависимость коэффициента растворения SiO_2 от концентрации раствора NH_4F в фосфорнокислой среде**

Точки системы	Концентрация NH_4F, %	Коэффициент растворения SiO_2, %	Содержание, %	
			$(NH_4)_2SiF_6$	$NH_4H_2PO_4$
3	10	99,5	6,1	14.3
11	20	92,1	6,8	22,6
12	30	83,7	11,5	28,5
13	40	61,3	13,2	31,0

Согласно табл. 8.7, с увеличением концентрации NH_4F от 10 до 40% происходит повышение содержания солей, составы жидкой фазы продвигаются в область более концентрированных растворов (рис. 8.12). Это, наряду с ухудшением взаимодействия реагентов из-за увеличения вязкости, приводит к кристаллизации солей, т.е. переходу в осадок в виде $(NH_4)_2SiF_6$ растворившегося диоксида кремния.

В отличие от систем, содержащих фосфорную кислоту и фосфат аммония, в сернокислых растворах фторида аммония мы не наблюдали понижения степени растворения при увеличении соотношения $NH_4F : SiO_2$. Однако повышение концентрации NH_4F в растворе сказалось



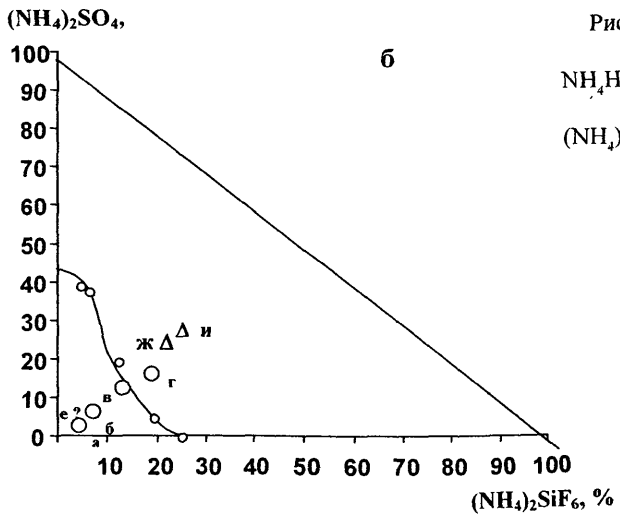


Рис. 8.12. Растворимость в системах $NH_4H_2PO_4$-$(NH_4)_2SiF_6$-H_2O (*а*) и $(NH_4)_2SO_4$-$(NH_4)_2SiF_6$-H_2O (*б*) при 323 К

отрицательно на растворении диоксида кремния, как и в случае с фосфорнокислыми растворами (табл. 8.8).

Для объяснения причин такого протекания процесса мы изучили растворимость в системе $(NH_4)_2SO_4$ - $(NH_4)_2SiF_6$ - H_2O, о которой в литературе мы не нашли сведений.

Таблица 8.8. **Зависимость коэффициента растворения SiO_2 и состава жидкой фазы от концентрации NH_4F в сернокислых растворах**

Точки системы	Соотношение $NH_4F : SiO_2$	Концентрация NH_4F, %	Коэффициент растворения SiO_2, %	Содержание, %	
				$(NH_4)_2SiF_6$	$(NH_4)_2SO_4$
А	3 : 1	5	99,9	4,6	4,5
Б	«	10	94,4	8,4	7,8
В	«	20	90,4	14,5	13,5
Г	«	30	88,3	19,2	18,0
Д	3,5 : 1	5	99,9	4,6	5,0
Е	«	10	99,5	7,4	9,2
Ж	«	30	96,0	19,0	24,0
З	«	35	90,0		
И	«	40	64,9	21,0	26,6

Растворимость в указанной системе изучали по методу Шрейнемакерса или методу «остатков» [208], согласно которому анализируются составы насыщенного раствора и «остатка», представляющего собой смесь осадка и захваченной при отборе пробы жидкой фазы. Фигуративные точки составов раствора, «остатка», твердой фазы должны лежать на одной прямой. Пересечение нескольких таких прямых, соответствующих линиям кристаллизации одной соли, дает местоположение состава твердой фазы.

Для опытов использовали перекристаллизованные сульфат аммония (ГОСТ 3769-63), кремнефторид аммония (ГОСТ 698-2-75) и бидистиллированную воду.

Изучению растворимости предшествовало определение продолжительности равновесия в системе. Об изменениях в системе судили по анализам жидкой фазы на содержание SO_4^{2-} и плотности. Как показали опыты, через 4 ч от начала опыта уже не происходило изменение состава жидкой фазы, следовательно, и системы. Для большей достоверности мы приняли продолжительность опытов, равной 6 ч.

Эксперимент проводили в термостатированном реакторе с мешалкой и гидрозатвором. В реактор заливали рассчитанное количество воды, затем засыпали одну из солей в количестве, чуть большем, чем в настоящем растворе, затем через некоторое время, вносили различные количества другой соли. Через 6 ч постоянного перемешивания при температуре 323 К отбирали пробу жидкой фазы и «остатка» на

анализ, в некоторых случаях определяли состав отмытой этилацетатом и высушенной твердой фазы.

Полученные данные представлены в табл. 8.9.

Состав жидкой, твердой фазы и остатка анализировали на содержании SO_4^{2-} иона, F – иона, азота.

Ион SO_4^{2-} определяли весовым методом путем осаждения в виде сульфата бария, содержание азота – формалиновым методом, фторпотенциометрическим титрованием с фторселективным электродом [350]. Результаты анализа использовали для расчета вещественного состава жидкой, твердой фазы и «остатка». Полученные расчетные и исходные данные нанесли на треугольник состава и получили диаграмму-изотерму растворимости в системе $(NH_4)_2SiF_6$ - $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O при 323 К (рис. 8. 12 б). Точки, соответствующие растворимости в воде чистых солей, взяты из [267]. Диаграмма представляет собой плавную кривую без заметных изгибов. Точки 1 и 2 соответствуют, судя по результатам химических анализов, составу эвтонического раствора. Большую часть диаграммы составляет область кристаллизации смеси солей, значительную часть – область кристаллизации кремнефторида аммония, который, вероятно, оказывает высаливающее действие на сульфат аммония.

Рентгенофазовый анализ твердой фазы и чистых исходных солей подтвердил результаты химического исследования состава: в твердых фазах опытов 4, 5, 6 присутствуют обе соли; опытов 1,2,3 – сульфат аммония; опытов 7, 8, 9, 10, 11 – кремнефторид аммония (табл. 8.9).

Мы использовали полученную диаграмму для анализа технологических данных по растворению SiO_2.

Состав системы (табл. 8.8) мы нанесли на полученную диаграмму – точки а, б, в, г, е, ж, и. Из представленных данных следует, что низкие коэффициенты растворения наблюдаются в тех случаях, когда образующиеся системы находятся в области кристаллизации кремнефторида аммония.

Таким образом, процесс растворения диоксида кремния определяется как условиями равновесия в рассматриваемых системах, так и кинетическими факторами.

Практически полное растворение диоксида кремния в NH_4F происходит в фосфорнокислой среде при следующих массовых соотношениях реагирующих веществ: $NH_4F : SiO_2 = 3 \div 4 : 1$; $H_3PO_4 : SiO_2 = 8 \div 10 : 1$; а в сернокислой среде $NH_4F : SiO_2 = 3 : 1$; $H_2SO_4 : SiO_2 = 3 \div 4 : 1$.

Таблица 8.9. **Растворимость в системе $(NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_2SiF_6 - H_2O$, %**

Номер опыта	Состав исходной системы, %			NH_3			F			SO_4			$(NH_4)_2SO_4$			$(NH_4)_2SiF_6$		
	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2SiF_6$	H_2O	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	55	2	43	13,0	20,8	–	1,3	0,8	–	31,5	54,9	–	44,7	80,1	–	2,1	1,5	–
2	55	3	42	13,3	24,6	23,3	2,6	0,2	0,2	25,1	58,0	59,6	40,9	95,6	98,5	4,1	0,3	0,3
3	50	4,5	45,5	11,6	24,1	23,5	2,7	0,4	0,3	24,5	54,9	59,9	40,4	90,6	98,9	4,2	0,6	0,5
4	50	8	42	12,0	–	23,5	3,6	–	12,6	23,8	32,7	46,9	39,2	53,2	76,1	5,6	–	–
5	50	10	40	11,5	15,3	23,1	3,4	6,5	12,9	23,8	32,9	47,9	39,3	54,3	79,4	5,3	10,1	20,1
6	50	20	30	12,0	22,1	22,5	3,5	20,5	23,9	23,8	34,5	37,0	39,2	56,9	61,0	5,5	32,0	37,4
7	17	35	48	5,8	18,4	21,5	8,3	60,8	64,0	13,2	1,6	0	21,8	2,6	0	13,0	94,9	100
8	10	35	55	6,3	18,2	21,3	10,4	60,8	63,3	7,5	1,0	0	12,4	1,5	0	16,2	94,3	98,8
9	10	30	60	6,5	13,2	–	10,5	31,2	–	7,2	6,6	–	11,9	9,3	–	16,0	50,2	–
10	5	35	60	5,6	9,7	–	12,7	24,7	–	3,3	2,9	–	4,9	4,0	–	20,0	38,1	–
11	5	40	55	9,6	20,4	21,5	12,6	60,8	64,0	23,0	2,3	0,1	5,8	0,6	0,2	19,3	95,0	100

Примечание 1 – жидкая фаза; 2 – остаток; 3 – твердая фаза.

За оптимальные условия ведения процесса следует принять концентрацию NH_4F в растворе 2,5÷5%, температуру 323÷368 К.

Для определения стабилизирующей роли SiO_2 в фосфорных шламах мы обработали последние раствором фторида аммония в кислых средах. Для эксперимента был использован шлам состава, %: P_4 – 64,0; H_2O – 28,0; твердого – 8,0; который не выделял фосфор при промывке горячей водой, т.е. был стабильный. Обработку шлама вели при условиях, соответствующих полному растворению геля SiO_2.

Для удобства пользования ранее выведенные соотношения реагентов были пересчитаны на единицу фосфора с учетом того, что во взятом шламе соотношение фосфор:SiO_2 равнялось 64,0:(8,0 0,4) = 20, где 0,4 – доля SiO_2 в минеральной части шлама (40% SiO_2).

Тогда соотношение NH_4F : SiO_2 = 3÷4 : 1 преобразуется в соотношение P_4 : NH_4F = 1 : 0,15÷0,20, а H_3PO_4 : SiO_2 = 8÷10 : 1 в P_4 : H_3PO_4 = = 1 : 0,4÷0,55 и т.д.

Учитывая, что фосфорные шламы относятся к сложным многокомпонентным системам и при обработке их указанными реагентами возможны различные реакции, протекающие с участием кислот, мы в опытах варьировали соотношениями компонентов в ту и другую сторону от ранее принятых за оптимальные.

Результаты опытов представлены в табл. 8.10 и 8.11, из которых следует, что фторид аммония, растворяя SiO_2 в структуре шлама, способствует выделению фосфора. Причем, установлено, что с увеличением доли NH_4F в системе до определенного предела (табл. 8.10)

Таблица 8.10. **Влияние массового соотношения P_4: NH_4F на извлечение фосфора из шлама. Условия опыта: Т = 370 К; P_4:H_2SO_4 = 1:0,536; τ = 30 мин**

Массовое соотношение P_4 : NH_4F	1:0,16	1:0,165	1:0,177	1:0,2
Извлечение фосфора из шлама, %	94,5	97,2	99,2	81,7

Таблица 8.11. **Влияние массового соотношения P_4: H_2SO_4 на извлечение фосфора из шлама. Условия опыта: Т = 370 К; P_4: NH_4F = 1:0,177; τ = 30 мин**

P_4 : H_2SO_4	1:0	1:0,16	1:0,27	1:0,47	1:0,53	1:0,8	1:1,6	1:1,9
Извлечение фосфора, %	49,3	90,5	93,6	97,6	99,9	96,0	79,4	61,2

извлечение фосфора из шлама растет и достигает максимального значения 99,24% при массовом соотношении P_4: NH_4F = 1:0,177. При дальнейшем увеличении доли NH_4F в системе до соотношения P_4:NH_4F = = 1:0,2, извлечение фосфора снижается до 81,7%, что можно объяснить, исходя из диаграммы растворимости (рис. 8.12, б), высаливанием из раствора $(NH_4)_2SiF_6$, которая блокирует поверхность капелек фосфора и препятствует их коалесценции.

Зависимость извлечения фосфора из шлама фторидом аммония от расхода серной кислоты также носит экстремальный характер (табл. 8.11).

Оптимальное массовое соотношение компонентов в системе фосфорный шлам – фторид аммония – серная кислота, при котором наблюдается максимальный выход фосфора из шлама, составляет P_4:NH_4F = 1:0,177 и P_4:H_2SO_4 = 1:0,536, что вполне соответствует оптимальному соотношению компонентов при растворении SiO_2 (NH_4F:SiO_2 = 3:1 и H_2SO_4 : SiO_2 = 3÷4 : 1), Интерпретации опытных данных представлены на рис. 8.13 и 8.14.

При замене серной кислоты на фосфорную, закономерности извлечения фосфора из шлама фторидом аммония сохраняются.

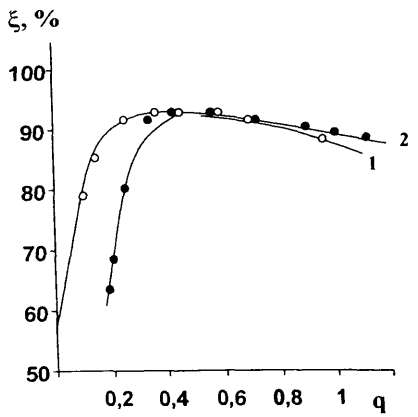


Рис. 8 13 Зависимость извлечения фосфора от расхода серной (1) и фосфорной (2) кислот). Т=370 К; τ = 30 мин; P_4: NH_4F = 1:0,177

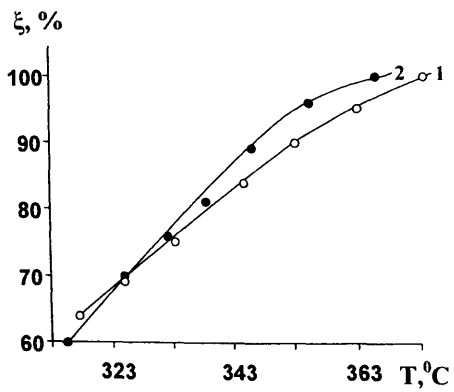


Рис. 8.14. Зависимость извлечения фосфора от температуры в среде серной (1) и фосфорной (2) кислот τ = 30 мин; P_4:NH_4F = 1:0,177; P_4: H_2SO_4=1:0,536; P_4:H_3PO_4=1:0,5

Из изложенного следует, что оксид кремния в составе фосфорного шлама является не просто «инертным наполнителем» [171], а играет активную роль как стабилизатор фосфорной эмульсии. В этом отношении следует согласиться с выводами работы [255].

Для оптимизации процесса разрушения структуры фосфорных шламов с помощью фторида аммония в кислой среде использован рототабельный план второго порядка. Изучено влияние расхода H_2SO_4, NH_4F, температуры и времени контатирования на извлечение фосфора из шлама.

Основные уровни переменных и матрица планирования представлены в табл. 8.12 и 8.13.

В результате расчетов получено следующее уравнение регрессии:

$$У = 85,48+2,38X_1-1,37X_2+2,74X_3+5,21X_4+1,07X_1X_3+2,18X_2X_3- \\ - 1,63X_2X_4-4,63X_3X_4-2,21X_1^2-1,84X_2^2-3,09X_3^2+1,18X_4^2, \qquad (8.12)$$

где У – извлечение фосфора из шлама, %.

Полученная модель была проверена на адекватность по критерию Фишера и для 5% уровня значимости оказалась адекватной, т.е. она достаточно хорошо описывает процесс. Уравнение регрессии, выведенное для оптимизации извлечения фосфора из шлама фторидом аммония в сернокислой среде, вполне удовлетворяет условиям извлечения фосфора из шлама фторидом аммония в фосфорнокислой среде и фторидом натрия в серно- и фосфорнокислой средах.

Используя уравнение (8.12) математической модели, мы рассчитали долю оставшегося фосфора в шламе в зависимости от времени контакта при разных температурах (рис. 8.15) и определили средние константы скорости реакции, а полученные данные свели в таблицу.

Таблица 8.12. **Области и уровни исследования независимых переменных**

№ п/п	Переменные наименования	Время перемешивания	Расход H_2SO_4 на 100 г P_4 X_2	Расход NH_4F на 100 г P_4 X_3	Температура, К X_4
1	Основной уровень	30	50	17	353
2	Интервал варьирования	10	10	2,5	10
3	Верхний уровень	40	60	19,5	363
4	Нижний уровень	20	40	14,5	343
5	Верхняя звездная точка	50	70	22	373
6	Нижняя звездная точка	10	30	12	333

Таблица 8.13. **Матрица планирования и результаты экспериментальных и расчетных значений степени извлечения фосфора из шлама**

№ п/п	X_1	X_2	X_3	X_4	$У_{эксп}$	$У_{расч}$	№ п/п	X_1	X_2	X_3	X_4	$У_{эксп}$	$У_{расч}$
1	-1	-1	-1	-1	70,52	69,31	17	-2	0	0	0	71,70	75,88
2	+1	-1	-1	-1	71,03	71,93	18	+2	0	0	0	81,0	85,4
3	-1	+1	-1	-1	64,27	65,47	19	0	-2	0	0	84,17	83,9
4	+1	+1	-1	-1	62,23	68,09	20	0	+2	0	0	77,54	78,42
5	-1	-1	+1	-1	77,77	77,55	21	0	0	-2	0	68.18	67,64
6	+1	-1	+1	-1	83,45	84,45	22	0	0	+2	0	77.43	78,6
7	-1	+1	+1	-1	82,69	82,43	23	0	0	0	-2	81.45	79.78
8	+1	+1	+1	-1	90,77	89,33	24	0	0	0	+2	98,37	100.0
9	-1	-1	-1	+1	92,05	92,25	25	0	0	0	0	84,6	85,48
10	+1	-1	-1	+1	95,39	94,87	26	0	0	0	0	83,7	85.48
11	-1	+1	-1	+1	83.2	81.89	27	0	0	0	0	86,4	85,48
12	+1	+1	-1	+1	86,02	84.51	28	0	0	0	0	85,2	85.48
13	-1	-1	+1	+1	83,58	81,97	29	0	0	0	0	84,9	85.48
14	+1	-1	+1	+1	90,33	88,87	30	0	0	0	0	87,12	85.48
15	-1	+1	+1	+1	80.97	80,33	31	0	0	0	0	87.12	85,48
16	+1	+1	+1	+1	88,32	87,23							

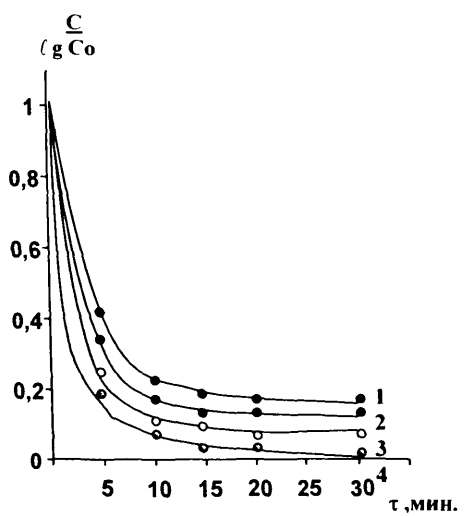


Рис 8 15 Зависимость $\ell g\, C/Co$ от времени.
1 – 343 К; 2 – 353 К;
3 – 363 К; 4 – 373 К

Результаты апробированы к нескольким кинетическим уравнениям. Наилучшим образом они удовлетворяют топокинетическому уравнению Б.В.Ерофеева $\alpha=1-\exp(-K\tau^n)$, где α – доля извлеченного фосфора; К – константа скорости реакции; τ – время опыта; n – кинетический параметр.

Таблица 8.14. **Значение констант скорости реакции извлечения фосфора из шлама фторидами**

Параметры	Температура, К			
	343	353	363	370
К, мин$^{-1}$	0,1079	0,1185	0,1476	0,2124
ℓg К	-0,967	-0,926	-0,831	-0,673

Параметр n находится из уравнения прямой:

$$\ell g[-\ell g(1-\alpha)] = n\,\ell g\tau + \ell g(K\,\ell ge). \qquad (8.13)$$

Графическая зависимость $\ell g[-\ell g(1-\alpha)]$ от $\ell g\tau$ представлена на рис. 8.16. По тангенсу угла наклона находим значение n:

$$n = tg\alpha = \frac{0,203}{0,602} = 0,337.$$

Зависимость ℓgК от 1/Т представлена на рис. 8.16.

Обработка экспериментальных данных приводит к следующему уравнению Аррениуса:

$$\ell g\ K = 2,935 - \frac{3079}{T},$$

откуда кажущаяся энергия активации реакции извлечения фосфора из шлама равна $E = 3079 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} = 25,6$ кДж/моль. Тогда топокинетическое уравнение имеет вид:

$$\alpha = 1 - \exp\{-\exp(2,935 - \frac{3079}{T})\tau^{0,337}\}.$$

Температурные коэффициенты скорости реакции($\gamma_t = 1,09 \div 1,4$) и величина энергии активации 25,6 кДж/моль говорят о диффузионном характере процесса, т.е. определяющей является скорость растворения оксида кремния шлама в кислом растворе фторида аммония.

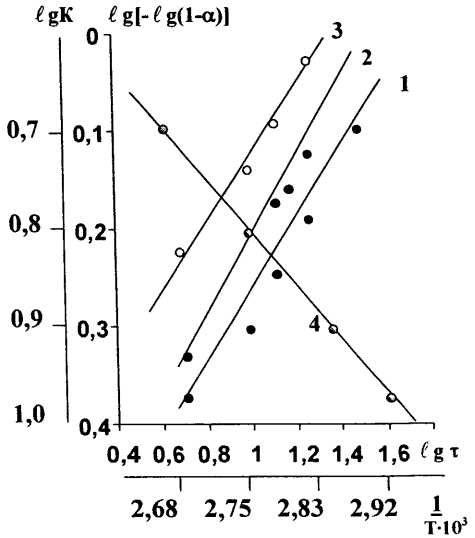


Рис. 8.16. Зависимость $\ell g\, K$ от T (4) и $\ell g[-\ell g(1-\alpha)]$ от $\ell g\tau$ (1-3). 1 – 343 К; 2 – 353 К; 3 – 363 К

За оптимальные условия выделения фосфора из шлама фторидом аммония в кислой среде принимаются: массовые соотношения $NH_4F : P_4 : H_3PO_4 = 0,18:1:0,57$; T = 370 К; время интенсивного перемешивания 30 мин. Очевидно, этим способом лучше перерабатывать сравнительно бедные шламы (шламы из поддонов, цеха нейтрализации, застарелые шламы), к которым неприменимы существующие способы переработки. Способ может быть экономичным, если рядом с фосфорными предприятиями имеются производства, получающие в виде отходов соединения фтора (например, Джамбулский регион, где рядом с фосфорными предприятиями – ДПО «Химпром» и НДФЗ имеется суперфосфатный завод, который в виде полупродукта получает фторид аммония и фторид натрия).

8.4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ СТРУКТУРЫ ШЛАМА

Для анализа органических соединений в шламах использован люминесцентный метод, основанный на способности органических веществ люминесцировать в органических растворителях, что позволяет провести их фракционное разделение и качественную идентификацию [85, 336]. Обычно органические соединения, находящиеся в подобных

объектах, делятся на смолы, асфальтены, карбены и карбоиды. В свою очередь, все эти компоненты входят в состав так называемых битуминозных соединений, которые делятся на пять типов:

1. Легкие битуминоиды (не содержат – смол и асфальтенов);
2. Маслянистые (содержат больше тяжелых углеводородов и смол);
3. Маслянисто-смолистые (содержат до 50% масел и 1-2% асфальтенов);
4. Смолистые (содержат тяжелые смолы и до 20% асфальтенов);
5. Смолисто-асфальтеновые (содержат асфальтенов больше 20%).

Указанные группы битуминозных соединений делятся селективной экстракцией органическими растворителями. Так, хлороформ растворяет легкую и маслянистую фракции и нейтральные компоненты. Смесь спирта с бензолом растворяет кислые компоненты. В 2% раствор едкого калия переходят преимущественно гуминовые вещества и фульвокислоты. При нейтрализации щелочных растворов соляной кислоты из них выпадают в виде аморфных бурых осадков гуминовые кислоты. После отделения осадка в растворе остаются органические соединения, которые объединяются под названием фульвокислот (высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот) [85, 219].

Для селективного выделения органических веществ навеску (2 г) анализируемого объекта встряхивали в течение часа со 100 мл хлороформа и выдерживали после этого в течение 12 ч. Затем нерастворившийся остаток отфильтровывали. Растворитель из фильтрата удаляли испарением на водяной бане при 60°С. Содержание проэкстрагировавшейся фракции битуминоидов определяли по результатам взвешивания высушенного нерастворившегося остатка и собственно органических веществ после удаления растворителя. Затем аналогичным образом в остатке после обработки хлороформом определяли содержание органических веществ, растворимых в спирто-бензольной смеси.

Таким образом, органические соединения, входящие в состав анализируемых материалов, были поделены по фракциям: нейтральные битуминоиды, кислые и небитуминозные (гуминовые вещества). Далее битуминозные фракции вновь растворяли и подвергали люминесцентному исследованию. Инфракрасные спектры поглощения анализируемых материалов снимали до и после обработки органическими растворителями. Кроме того, во всех исследуемых материалах определяли содержание углерода.

Полученные результаты приведены в табл. 8.15.

Таблица 8.15. **Содержание углерода и органических веществ в фосфорных шламах**

№ п/п	Исследуемый материал	Содержание углерода, %	Содержание органических веществ, %	Содержание органических веществ, растворимых, %	
				В CHCl	$C_2H_5OH+ C_6H_6$
1	Коттрельная пыль ЧПО «Фосфор»	5,00	1,01	0,15	0,86
2	Минеральная основа превичного шлама от отстаивания фосфора-сырца ЧПО «Фосфор»	12,04	8,28	1,43	6,85
3	Минеральная основа первичного шлама от отстаивания фосфора-сырца ДПО «Химпром»	10,8	7,17	0,51	6,66

Люминесцентные исследования. Спектры флюоресценции хлороформных и спирто-бензольных экстрактов из исследуемых материалов снимали в кювете с толщиной слоя 2 см на установке, смонтированной на базе монохроматора УМ-2, с фотоумножителем ФЭУ-29, питаемым высоковольтным стабилизатором ВС-22. Пропорциональную интенсивности флюоресценции силу тока измеряли микроамперметром М-95. Полученные спектры флюоресценции приведены на рис. 8.17 и 8.18. Яркость флюоресценции (Ф) измеряли также в кювете с толщиной слоя 2 см на флюориметре ФО-1 с осветителем ОП-18, имеющим лампу накаливания СВД-12, и светофильтрами: первичным – УФС-2, вторичным – ЖС-4, ЖС-12 и СЗС-21. Результаты измерения яркости флюоресценции исследуемых экстрактов приведены в табл. 8.16.

Спектры поглощения исследуемых экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-16 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см относительно чистого органического растворителя (хлороформа или спиртобензольной смеси). Полученные спектры поглощения приведены на рис. 8.19 и 8.20.

Для качественной характеристики каждой из выделенных фракций органических веществ были рассчитаны так называемые «приведенные» показатели, как светопоглощение (A_{366})и яркость флюоресценции (Ф) на единицу массы вещества, их условно назвали

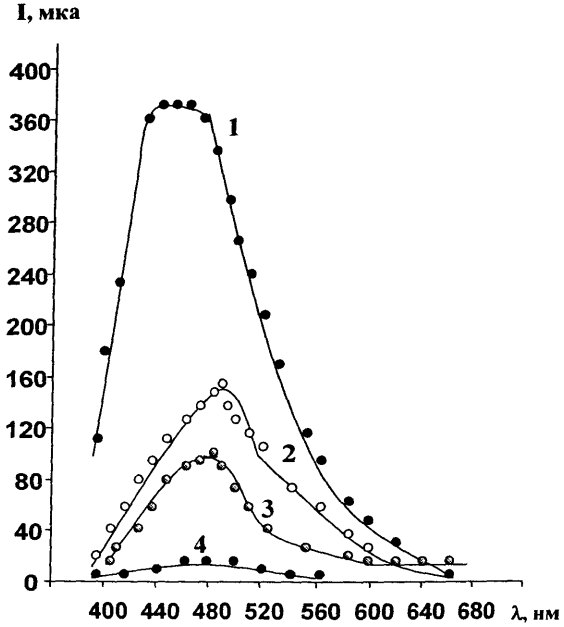


Рис. 8.17. Спектры флуоресценции хлороформных экстрактов из пыли (1), МЧШ (2), остатка от сжигания шлама (4) ЧПО «Фосфор» и МЧШ ДПО «Химпром» (3)

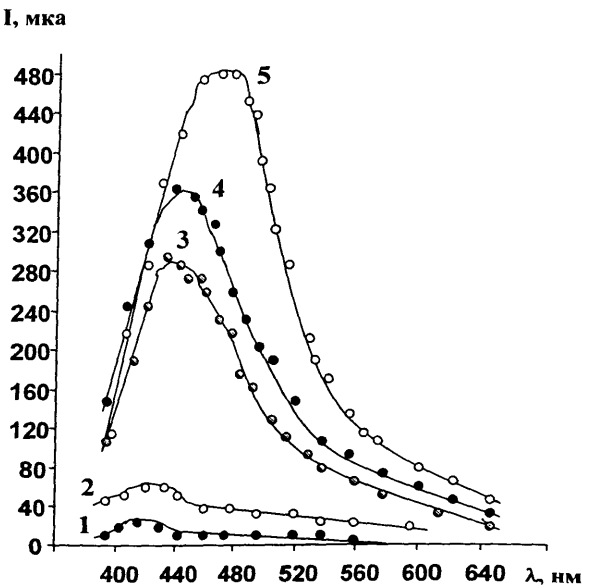


Рис. 8.18. Спектры флуоресценции спиртобензольной смеси (1) и спиртобензольных экстрактов из остатка сжигания шлама (2), пыли (3), МЧШ (5) ЧПО «Фосфор» и МЧШ ДПО «Химпром» (4)

Таблица 8.16. **Спектральные характеристики органических веществ, входящих в состав фосфорных шламов**

№ п/п	Исследуемый материал	Светопоглощен., λmax	Флюоресценц., нм	Интенсивность флюоресцен., Ф	Удельная яркость, Ф/%	Выход флюоресценции, Ф/А
1	Пыль ($CHCl_3$ – экстракт.)	260, 370	450	15	500	12
2	Шлам ЧПО «Фосфор» ($CHCl_3$ – экстрак.)	270 390	490	16	800	12,8
3	Шлам ДПО «Химпром» ($CHCl_3$ – экстрак.)	265,370 390	488	17	850	11,3
4	Пыль (спиртобенз. экстрак.)	290,370	435	11	100	30,5
5	Шлам ЧПО «Фосфор» (спиртобензольная экстрак.)	290	455	19	211	63
6	Шлам ДПО «Химпром» (спиртобензольная экстрак.)	285	440	26	520	30

«удельное светопоглощение» ($A_{366\%}$) и «удельное свечение» (Ф %). Также был рассчитан «условный относительный выход флюоресценции», за который приняли отношение яркости свечения экстрактов битума к его светопоглощению ($Ф/A_{366}$), значение которых приведены в табл. 8.16.

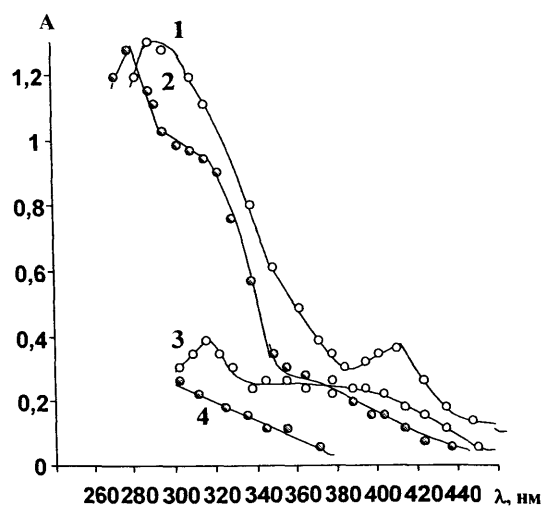


Рис. 8.19. Спектры поглощения экстрактов из МЧШ (1 – хлорофлом; 4 – спирто-бензольн. смесь) и к оттрельной пыли (2 – хлороформ; 3 – спирто-бензольная смесь) ЧПР «Фосфор»

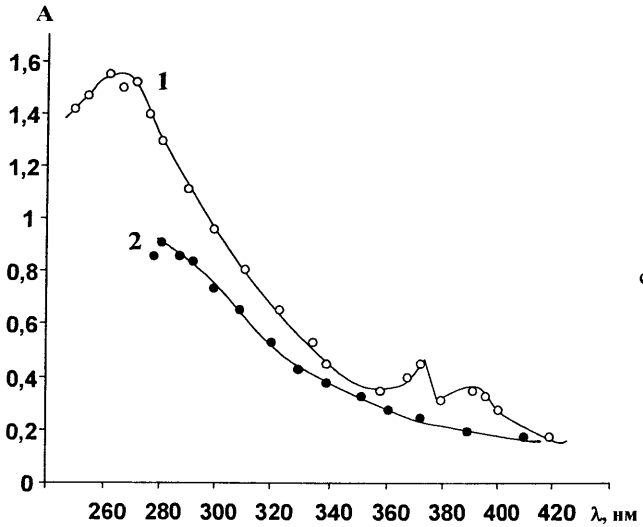


Рис. 8.20.
Спектры поглощения хлороформного (1) и спиртобензольного (2) экстрактов из МЧШ ДПО «Химпром»

Для определения типа битуминозных фракций и характеристики их состава изучали флюоресценцию полученных экстрактов на хроматографической бумаге. Для этого квадратики хроматографической бумаги помещали в сосуды с исследуемыми экстрактами и оставляли до полного испарения растворителя. Высохшие образцы, имеющие одинаковые размеры 2,5х2,5 см, помещали в гнезда фосфороскопа и наблюдали свечение, сравнивая его со свечением кусочка хроматографической бумаги, обработанной чистым растворителем. Хлороформные экстракты из всех исследуемых материалов, нанесенные на хроматографическую бумагу, давали свечение светло-коричневых тонов, что свидетельствует о принадлежности находящихся в них битуминоидов к масляно-смолистой фракции, характеризующейся содержанием тяжелых смол и заметного количества асфальтенов. Это заключение о сходстве составов компонентов исследуемых материалов, извлекающихся хлороформом, сделано на основании цвета фосфоресценции 500, 800 и 850 и практически совпадающими значениями выходов флюоресценции 12; 12,8; 11,3 для хлороформных экстрактов из коттрельной пыли ЧПО «Фосфор», минеральной основы шламов ЧПО «Фосфор» и ДПО «Химпром», соответственно. Максимумы в спектрах флюоресценции и светопоглощения этих экстрактов также совпадают (см. табл. 8.16, рис. 8.17, 8.19, 8.20). Однако положение

максимумов в спектрах экстрактов из минеральной основы шламов несколько отличаются от максимумов спектров хлороформных экстрактов из образца коттрельной пыли. В отличие от нейтральных битуминоидов, находящихся в хлороформных экстрактах, однозначного заключения о составе фракций, растворимых в спиртобензольной смеси, на основании цвета их флюоресценции сделать не удалось. Впрочем, одинаковые сине-зеленые тона флюоресценции этих образцов свидетельствуют о сходстве состава кислых битуминозных фракций органических веществ, входящих в состав всех изучаемых материалов. Спектры поглощения и спектры флюоресценции спирто-бензольных экстрактов из минеральной основы шламов имеют одинаковый характер и близкие максимумы светопоглощения 290 и 285 нм, флюоресценции – 435 и 440 нм, соответственно для минеральной основы шлама ЧПО «Фосфор» и минеральной основы шлама ДПО «Химпром». Таким образом, данные люминесцентных исследований свидетельствуют о близкой природе органических битуминозных веществ, содержащихся в пылях и шламах электротермического производства фосфора, а также о наличии в их составе тяжелых смол и асфальтенов [104, 214].

ИК-спектроскопические исследования. Инфракрасные спектры поглощения образцов коттрельной пыли и минеральной основы шлама до и после обработки их органическими растворителями снимали на спектрофотометре ИК-20. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле и спектры снимали при компенсации полос поглощения последнего. Спектры исследуемых образцов приведены на рис. 8.21. Одинаковый характер полученных спектров для всех образцов свидетельствует о сходстве природы коттрельной пыли и минеральной основы шлама и подтверждает ранее полученные данные [159, 255, 256], Из сравнения спектров минеральной основы шлама ДПО «Химпром», обработанной органическими растворителями и не прошедшими такой обработки (см. спектры 1 и 2, рис. 8.21) видно, что такая обработка существенно снижает интенсивность полосы поглощения 900-1300 $см^{-1}$. В указанном интервале находятся полосы поглощения, соответствующие колебаниям углеродного скелета органических соединений, группировок с вторичными и третичными атомами углерода, полициклических группировок насыщенного характера. Столь резкое ослабление и сужение полосы поглощения 900-1300 $см^{-1}$

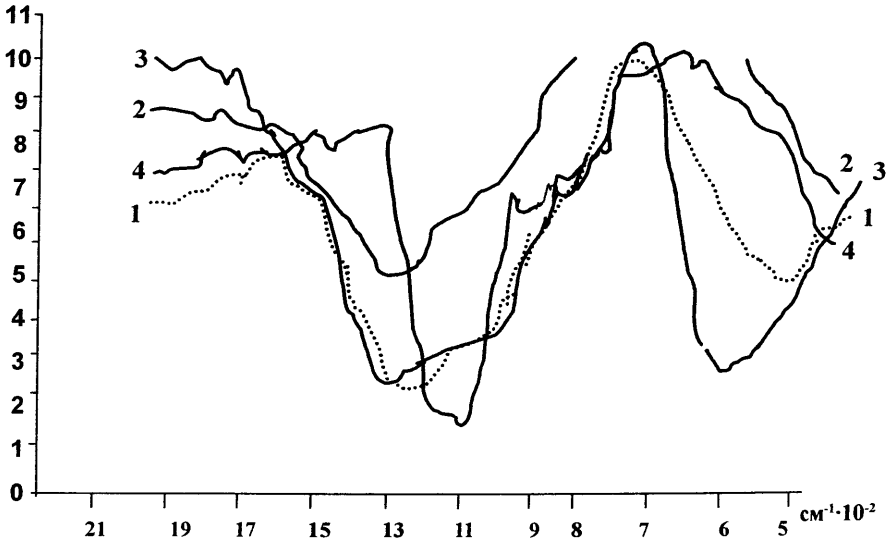


Рис. 8.21. Инфракрасные спектры поглощения минеральной основы шлама ДПО «Химпром» до (1) и после (2) обработки органическими растворителями, коттрельной пыли (3) ЧПО «Фосфор» и минеральной основы шлама (4) ЧПО «Фосфор»

после обработки органическими растворителями свидетельствуют о наличии в исследованных образцах органических соединений, имеющих в своем составе вышеперечисленные группировки. Следует отметить, что интенсивных полос поглощения, соответствующих ароматическим соединениям (1500- 1600 $см^{-1}$) во всех спектрах не обнаружено. Отсутствие таких полос также указывает на наличие в исследуемых материалах битуминоидов масляно-смолистого характера.

Данные по содержанию углерода и органических веществ в фосфорных шламах (табл. 8.15) показывают, что наряду с увеличением содержания общего углерода в минеральных основах шламов возрастает и содержание органических веществ. Для всех исследованных материалов содержание растворимых в спиртобензольной смеси органических веществ превышает содержание растворимых в хлороформе, т.е. содержание кислых битуминоидов выше, чем содержание нейтральных.

Следует отметить, что минеральная основа шламов отличается более высоким отношением содержания органических веществ к общему содержанию углерода, которое составляет 0,69 для минеральной основы шлама ЧПО «Фосфор» и 0,66 для минеральной основы шлама ДПО «Химпром». Для коттрельной пыли это соотношение равно 0,2 [104].

Таким образом, наряду с увеличением содержания «общего углерода» при переходе от пыли к шламам происходит изменение соотношения форм углеродсодержащих компонентов в сторону увеличения содержания «органического» углерода, что наводит на мысль о влиянии органических веществ на процесс шламообразования.

Масляно-смолистые фракции битуминоидов, обладая высокими температурами кипения, могут сорбироваться в газовом тракте на поверхности частиц пыли. Далее эти частицы, покрытые масляной пленкой, т.е. имеющие поверхность лиофильного характера, будут стабилизировать образующиеся при конденсации печных газов капельки фосфора, активно участвуя в процессах шламообразования. Кислые же битумы и асфальтены склонны к отложению на металлических поверхностях, что может объяснить явление «замасливания» электродов электрофильтров и служить причиной снижения их эффективности.

Для определения функциональных групп экстракцию органической составляющей фосфорного шлама проводили различными растворителями [107]. Обработку фосфорного шлама водой и четыреххлористым углеродом проводили при Т = 373 К, а петролейным эфиром и ацетоном соответственно при температурах 313К и 323 К при массовом соотношении растворитель:фосфорный шлам равном 50:1 в течение 20 мин при интенсивном перемешивании. Полученные вытяжки проанализированы на содержание органических соединений по известной методике [140, 169, 257, 349].

Данные по качественному анализу органических соединений в фосфорном шламе приводятся в табл. 8.17, а результаты спектроскопического анализа – в табл. 8.18.

Указанные функциональные группы могут образовывать с фосфором комплексные соединения путем донорно-акцепторных связей, которые создают структурно-механический барьер, замедляющий коалесценцию капель фосфора в момент конденсации его из газовой фазы [93, 94].

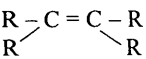
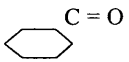
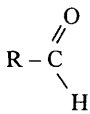
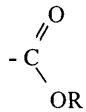
При экстракции органических соединений из фосфорных шламов вместе с ними частично экстрагируется и элементарный фосфор.

Таблица 8.17. **Содержание органических веществ в фосфорных шламах (аналитическое определение)**

Функцион. группы	Качественные реакции	Наблюдение	Растворители		
			вода	ацетон	СС
Амины $-NH_2$	$RNH_2 + HCl \rightarrow [RNH_3]Cl$	выпал желтый осадок	–	+	+
Альдегиды	$>C=O + H_2N-NH- C_6H_4 - NO_2 \rightarrow$ $\rightarrow >C=N-NH- C_6H_4 - NO_2 + H_2O$	ярко-желтое окрашивание (осадок)	+	не проводили	+
Кетоны $>C=O$	$R-C(=O)-H + 2[Ag(NH_3)_4]OH \rightarrow$ $\rightarrow RCOOH + 2Ag + 2NH_3$	Выделение серебра на стенках пробирки	+	–	+
Фенолы	$C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow Fe(OC_6H_5)_3$	Фиолетовое окрашивание	+	+	+
Двойная связь	$>C=C< + Br_2 \rightarrow >C(Br)-C(Br)<$	бесцветный раствор, исчезновение окраски брома	+	+	+
Кислоты	$RCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow RCOONa_2 + CO_2 + H_2O$	выделение CO_2	+	–	+
Сложные эфиры	$R-C(=O)-OR_1 + NH_2OH_3 \rightarrow$ $\rightarrow R-C(=O)-N(H)-OH + R_1OH$ $3R-C(=O)-NH-OH + FeCl \rightarrow$ $\rightarrow [R-C(=O)-NHO]_3 Fe + 3HCl$				

Примечание Знаком «+» отмечено наличие тех или иных функциональных групп; «–» –отсутствие этих групп.

Таблица 8.18. **Содержание органических веществ в фосфорных шламах (спектроскопическое определение)**

№ п/п	Группы	ИК-спектры ($см^{-1}$) в CCl_4
1	$-CH_3$	2956
2	$-CH_2$	2920 (алифатический ряд)
3	$-CH_2$	1470 (в цикле)
4	_NH -	3425
5		710
6	- C=C -	1600; 1580; 1493
7		808
8	OH	3500
9		1735
10		1705
11		1020

В целях получения информации о состояниях элементарного фосфора в органических растворителях были сняты спектры оптического поглощения растворов фосфора в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в диапазоне длин волн от 260 до 700 нм [224]. Полученные спектры показаны на рис. 8.22-8.25. Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре СФ-26 А относительно соответствующего чистого растворителя.

Спектры поглощения фосфора в трехлорэтилене представляют собой взаимоперекрывающиеся три полосы (рис. 8.22). Максимумы двух полос приходятся на длины волн 318 и 334 нм, положение максимума третьей полосы, находящейся в ультрафиолетовой области, не установлено.

Зависимость оптической плотности растворов от молярной концентрации фосфора (рис. 8.22) показывает, что светопоглощение

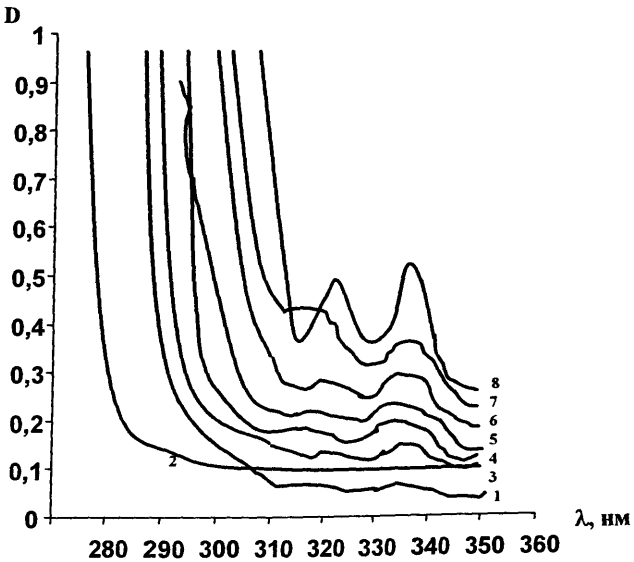


Рис. 8.22. Спектры поглощения растворов фосфора в ТХЭ относительно чистого ТХЭ (1,3-6,8) и ТХЭ относительно воды (2). Условия опыта: P_4,(моль/л): $0{,}565 \cdot 10^{-2}$ (1); $3{,}35 \cdot 10^{-2}$ (3); $4{,}97 \cdot 10^{-2}$ (4); $5{,}48 \cdot 10^{-2}$ (5); $7{,}40 \cdot 10^{-2}$ (6,7); $3{,}85 \cdot 10^{-2}$ (8). Спектр (7) снят относительно воды. Толщина светопоглощающегося слоя 1,0 см

растворов фосфора в трихлорэтилене подчиняется основному закону спектрометрии – закону Бугера-Ламберта-Бера [198]. Молярные коэффициенты экстинкции, вычисленные по уравнению:

$$\xi = D / \ell \cdot C, \qquad (8.14)$$

где ξ – коэффициент экстинкции, л/моль см; D – оптическая плотность; ℓ – толщина слоя, см; C – молярная концентрация фосфора, моль/л и составляет 3,6 и 5,6 л/моль см соответственно при длинах волн 334 и 300 нм. Низкие значения коэффициентов экстинкции, свидетельствующие о весьма слабой интенсивности поглощения, указывают на запрещенный характер соответствующих электронных переходов.

Спектры поглощения фосфора в бензоле полностью идентичны его спектрам в трихлорэтилене, что видно из сопоставления рис. 8.22 и 8.23. Полное совпадение положений максимумов и значений коэффициентов экстинкции, по-видимому, обусловлено одинаковой природой светопоглощающих «центров» фосфора в трихлорэтилене и бензоле.

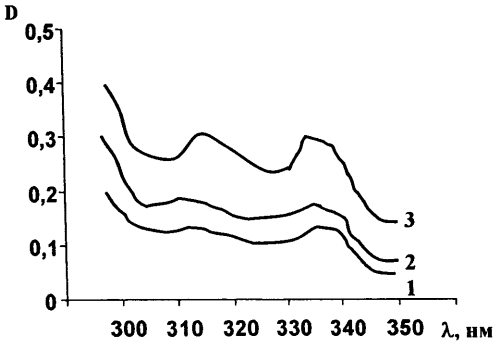


Рис. 8.23. Спектры поглощения $3{,}31 \cdot 10^{-2}$ м (1); $4{,}58 \cdot 10^{-2}$ м (2); $7{,}33 \cdot 10^{-2}$ м (3) растворов фосфора в бензоле относительно бензола. Толщина светопоглощения слоя 1,0 см

Спектры поглощения фосфора в четыреххлористом углероде отличаются от таковых в трихлорэтилене и представляют собой бесструктурные полосы, интенсивность которых непрерывно возрастает с уменьшением длины волн (рис. 8.24). Оптическая плотность при фиксированной длине волны, как это следует из рис. 8.25 (кривая 3), прямо пропорциональна концентрации фосфора. Молярный коэффициент экстинкции фосфора в четыреххлористом углероде при $\lambda = 340$ нм составляет 22,5 л/моль см. Это значение коэффициента экстинкции в 6,3 раза превышает значение, наблюдаемое в трихлорэтане и бензоле, т.е. светопоглощение фосфора в четыреххлористом углероде интенсивнее, чем в бензоле и трихлорэтилене, что обусловлено тем, что электронный переход, ответственный за светопоглощение фосфора, становится более разрешенным при замене трихлорэтилена и бензола

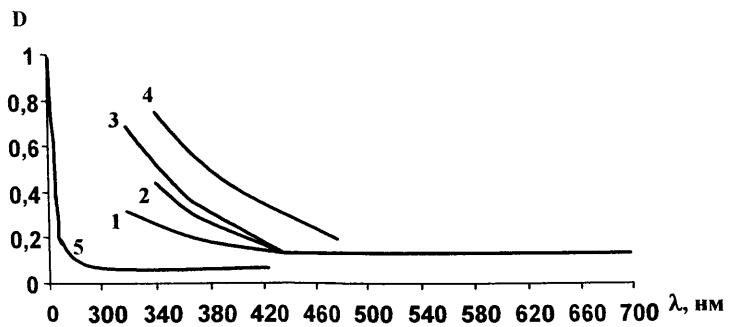


Рис. 8.24. Спектры поглощения $0{,}45 \cdot 10^{-2}$ м (1); $1{,}41 \cdot 10^{-2}$ м (2); $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ м (3); $3{,}72 \cdot 10^{-2}$ м (4) растворов фосфора в CCl_4 относительного чистого CCl_4 и CCl_4 (5) – относительно воды. Толщина светопоглощения слоя 1,0 см

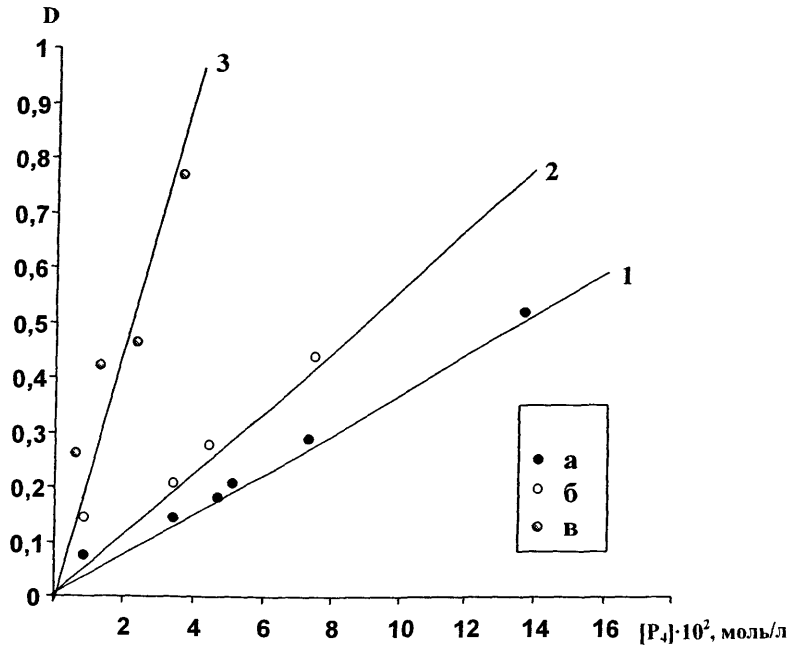


Рис. 8.25. Зависимость оптической плотности растворов фосфора в ТХЭ (а), бензоле (б) и четыреххлористом углероде (в) при длинах волны (300 (2), 334 (1) и 340 нм (3). Толщина светопоглощающего слоя 1,0 см

на четыреххлористый углерод. Данное различие в спектрах поглощения указывает на то, что состояние фосфора в четыреххлористом углероде в какой-то степени отличается от его состояния в бензоле и трихлорэтилене.

Установлено, что органические составляющие фосфорных шламов поглощают свет в той же области спектра, что и фосфор. Однако, как было показано выше, интенсивность светопоглощения растворов фосфора весьма слабая (рис. 8.22), коэффициенты экстинкции не превышают 6 л/мин см. Это обстоятельство позволяет изучать спектры органических составляющих, экстрагированных в бензоле, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, кетоны, петролейный эфир и другие растворители, без предварительного удаления фосфора из растворов [108].

Растворы органических составляющих шлама готовят путем экстракции, согласно методике [291].

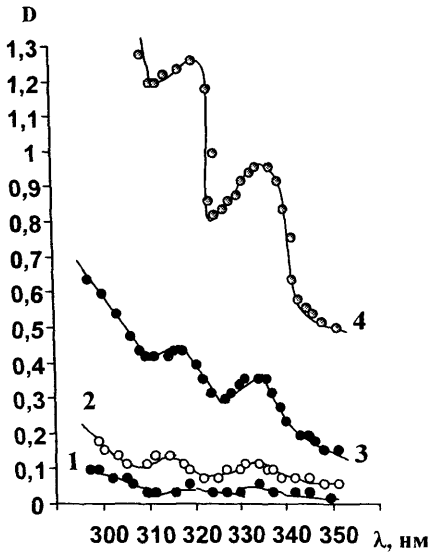


Рис. 8.26. Спектры оптического поглощения растворов органических составляющих шлама (3:4) в бензоле и модельных бензольных растворов (1, 2), содержащих $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ м (1, 2) и $3{,}1 \cdot 10^{-2}$ м (2, 4) фосфора, относительно чистого бензола. Толщина светопоглощающего слоя 1,0 см

На рис. 8.26 показаны спектры бензольных растворов органических составляющих шлама. Эти растворы, по данным иодометрического анализа [291], содержали $3{,}1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль/л фосфора. Показаны также спектры модельных растворов, содержащих такое же количество фосфора, что и исследуемый раствор.

Из этих данных видно, что интенсивность светопоглощения модельного раствора, в соответствии с нашими данными [224], весьма слабая, в то время как светопоглощение исследуемого раствора достаточно интенсивное. Это свидетельствует о том, что светопоглощение бензола, использованного для экстракции фосфора из шлама, обусловлено органическими составляющими шлама, переходящими в бензол вместе с фосфором.

Аналогичные результаты получаются при использовании в качестве экстрагента трихлорэтилена (рис. 8.27) и петролейного эфира (рис. 8.28).

Таким образом, наличие органических соединений в фосфорном шламе должно играть определенную роль в стабилизации его структуры. Если это так, то при экстрагировании органики из шлама должен выделяться фосфор.

Для доказательства этого предположения мы провели серию опытов по дестабилизации структуры фосфорных шламов с помощью

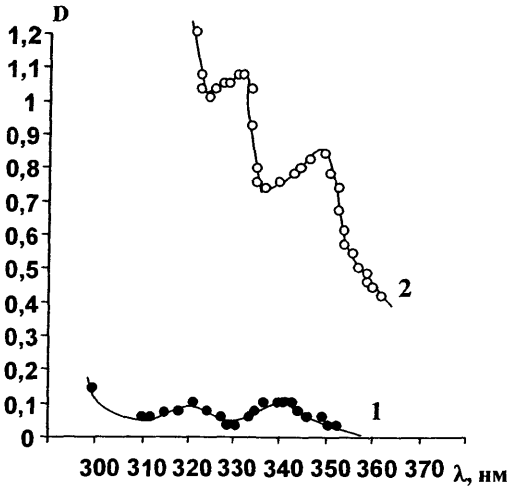


Рис. 8.27. Спектры поглощения раствора органических составляющих шлама в трихлорэтилене (2) и модельного (1) раствора, содержащих $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ м фосфора, относительно чистого трихлорэтилена. Толщина светопоглощающего слоя 1,0 см

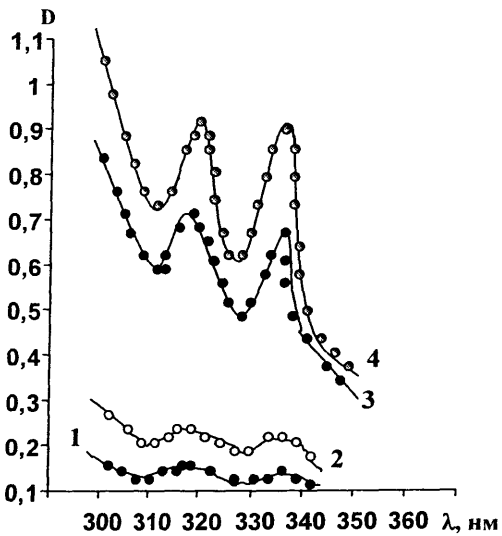


Рис. 8.28. Спектры поглощения растворов огранической составляющей шлама в петролейном эфире (3,4) и модельных петролейных растворов (1,2), содержащих $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ м (1,3) и $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ м (2,4) фосфора, относительно чистого петролейного эфира. Толщина светопоглощающего слоя 1,0 см

трихлорэтилена, четыреххлористого углерода, парафина, кубового остатка, петролейного эфира и ацетона [59, 60, 63, 67, 78, 79, 109-111].

Выбор этих экстрагентов обусловлен тем, что они плохо растворяют фосфор и хорошо экстрагируют органику из шлама.

Кинетику растворения фосфора в трихлорэтилене, четыреххлористом углероде, парафине, кубовом остатке, ацетоне и петролейном

эфире мы изучали путем определения концентрации фосфора в растворе через определенные промежутки времени. Концентрацию фосфора определяли иодометрическим методом [291].

Кинетические кривые растворения фосфора в указанных растворителях, полученные в условиях вынужденной конвекции, показаны на рис. 8.29. Как видно, концентрация фосфора вначале пропорциональна времени взаимодействия, но затем постепенно замедляется и при определенном времени контакта полностью прекращается и концентрация фосфора в растворе достигает предельного значения, что соответствует насыщению раствора и может быть принято за растворимость фосфора. В этой связи представляется уместным упомянуть наблюдения, сделанные при попытках более точного определения растворимости фосфора. На первый взгляд, более надежно определение растворимости фосфора в вышеуказанных растворителях методом определения концентрации насыщенного раствора, приготовленного путем длительного насыщения раствора фосфором. Однако, наблюдения показали, что этот метод сопряжен с определенными трудностями. Замечено, что вначале фосфор растворяется, образуя прозрачный раствор, через некоторое время раствор начинает мутнеть вследствие обратного выделения фосфора в виде объемистых хлопьев. Это затрудняет отбор пробы и вносит заметную ошибку в определение концентрации фосфора.

Опыты по дестабилизации шламов проводили указанными растворителями в термостатированном реакторе с механическим перемешиванием. Процесс контролировали по весу выделяемого фосфора. На каждый параметр проводили три опыта и при сопоставимости полученных результатов брали средние данные. Предварительными опытами установлено, что процесс экстракции органической составляющей фосфорного шлама указанными выше растворителями практически заканчивается в течение 2 мин обработки, поэтому во всех остальных опытах продолжительность контакта составляла 20 мин.

Для опытов использовали стабильный илистый шлам, содержащий 57,5% P_4, который не выделял фосфор при промывке и отстаивании по стандартной методике.

Результаты экспериментов и условия их проведения приводятся на рис. 8.30. Как видно, трихлорэтилен и четыреххлористый углерод при Т=328 К и массовом соотношении ТЭХ (CCl_4):шлам = 5:1 за 20 мин

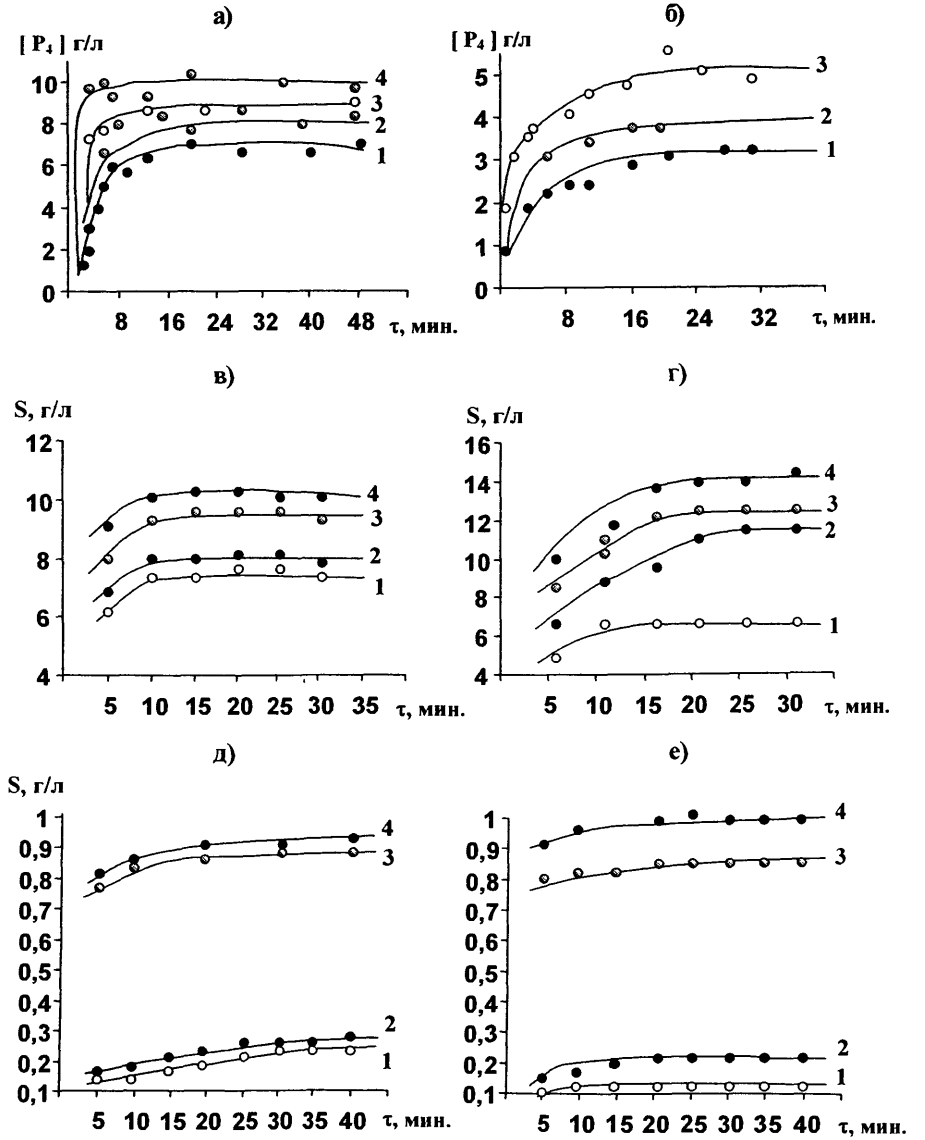


Рис. 8.29. Кинетика растворения фосфора в ТХЭ (а) CCl_4 (б), парафине (в), куб. остатке (г), петролейном эфире (д) и ацетоне (е):
а) 1-293 К, 2 – 303 К, 3 – 313 К, 4 – 333К; б) 1 – 293 К, 2 – 303 К, 3 – 313 К; в. г) 1 – 333 К, 2 – 343 К, 3 – 353 К, 4 – 363 К; д) 1 298 К, 2 – 303 К, 3 – 313 К, 4 – 323 К; е) 1 – 303 К, 2 – 313 К, 3 – 323 К, 4 – 329 К

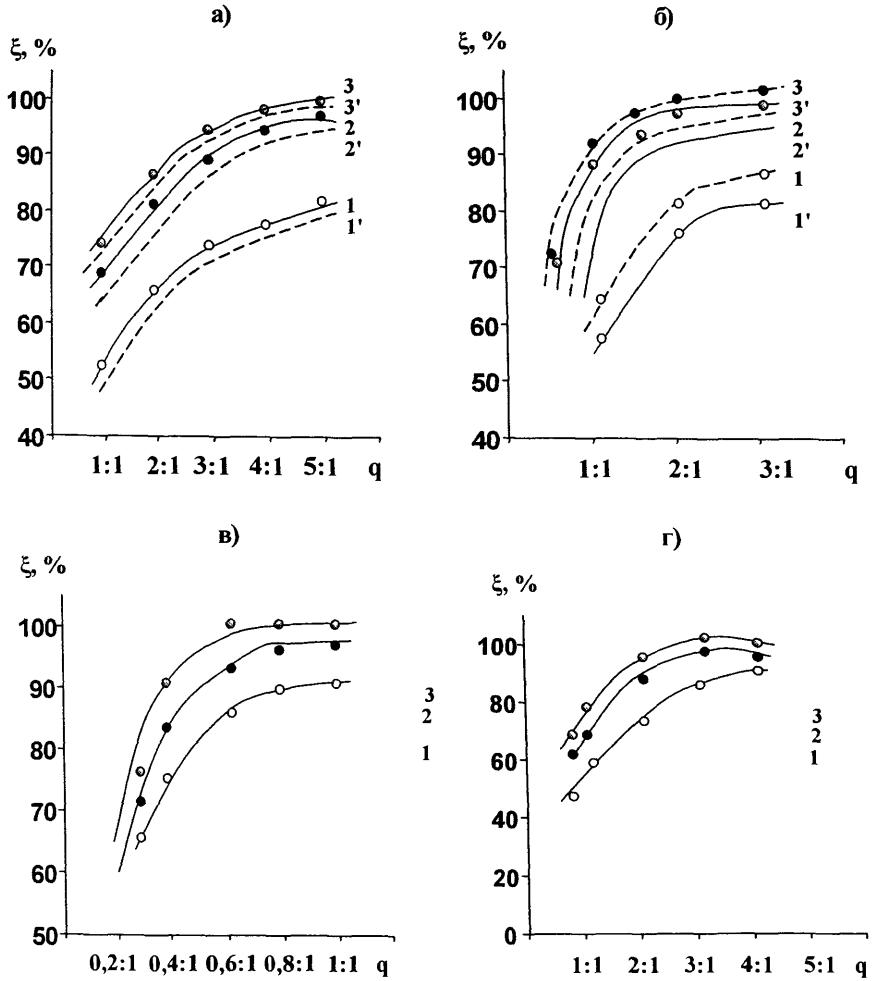


Рис. 8.30. Влияние массового соотношения экстрагент:шлам на разрушение фосфорных эмульсий. а) 1-3 – экстракция ТХЭ; 1'-3' экстракция CCl_4 1,1' – 318 К; 2,2' – 323 К; 3,3' – 328 К; τ = 20 мин; б) 1-3 – экстракция парафином; 1'-3' экстракция куб.ост. 1,1' – 328 К; 2,2' – 333 К; 3,3' – 343 К; τ = 20 мин.; в) 1-3 – экстракция петролейным эфиром 1 – 303 К; 2 – 313 К; 3 – 323 К; τ = 20 мин.; г) 1-3 – экстракция ацетоном 1 – 318 К; 2 – 323 К; 3 – 328 К; τ = 20 мин

контакта практически полностью экстрагируют органику из шлама и тем самым создают условия коалесценции капель фосфора.

При экстракции парафином или кубовыми остатками (рис. 8.30, б) такой же эффект достигается при Т=343 К и соотношении парафин (куб. остаток) : шлам = 2:1. Петролейный эфир экстрагирует органику из шламов даже при комнатной температуре; за оптимальные условия, при которых практически полностью выделяется фосфор, следует принять Т=313-323 К, соотношение петролейный эфир:шлам = 0,6÷0,8:1 (рис. 8.30, в).

Ацетон разрушает структуру шлама и выделяет фосфор практически при Т=323-328 К и массовом соотношении ацетон:шлам=3:1 (рис. 8.30, г). Ни один из указанных растворителей не взаимодействует с минеральной частью шлама, а растворяет только его органическую часть. Из этого следует, что основная роль в образовании шламовых структур и их стабилизации принадлежит органическим веществам.

Органические стабилизаторы фосфорной эмульсии представляют собой преимущественно гидрофобные вещества, возгоняющиеся из шихтовых материалов и образующиеся в результате побочных реакций в руднотермической печи в процессе электротермического восстановления природных фосфатов.

Взаимодействие активной пыли и органических стабилизаторов сопровождается резким снижением поверхностного натяжения на межфазовой поверхности фосфор-вода и приводит к образованию конденсированной пленки, отличающейся высокой прочностью и являющейся структурно-механическим барьером, препятствующим коагуляции и коалесценции фосфора.

При взаимодействии гидрофобная часть органических молекул втягивается в пограничный слой фосфора, а гидрофильная часть находится в воде. Адсорбция на гидрофильной части органических веществ минеральной части шлама способствует увеличению диаметра гидрофильной части, что, благодаря эффекту «клин», изгибает межфазовую поверхность в сторону фосфора. Структурно-механический барьер под влиянием органических веществ становится высоковязким, упругопрочным, легко восстанавливается при местных разрывах. Эти пластично-вязкие адсорбционные пленки дают более устойчивые эмульсии по сравнению с более прочными, но хрупкими пленками твердых частиц. Сочетание же этих двух компонентов способствует образованию

очень устойчивых фосфорных шламов. Действительно, все устойчивые шламы характеризуются высоким содержанием органических веществ (свыше 5%) и минеральной части шлама (свыше 4%), а малоустойчивые шламы содержат более низкие количества органических веществ [93]. Кроме того, гидратная оболочка вокруг гидрофильных частиц создает положительное расклинивающее давление, препятствующее контактам частиц фосфор-фосфор, что также значительно затрудняет коалесценцию фосфора.

Исходя из данных представлений, мицелла фосфорсодержащего шлама может быть представлена в виде следующей формулы:

$$\{ P_n [(R\Gamma)_m \cdot (SiO_2OH^-)_к] \cdot H^+_{к\text{-}х} \} H^+_х,$$

где P_n – n молекул фосфора; $(R\Gamma)_m$ – m молекул органического вещества; R – гидрофобный радикал; Г – гидрофильная группа; $(SiO_2OH^-)_к$ – потенциалопределяющие ионы (минеральная часть шлама); $H^+_{к\text{-}х}$ – противоионы плотной части двойного электрического слоя; $H^+_х$ – противоионы диффузионного слоя.

В зависимости от соотношения количеств фосфора, органических веществ и коттрельной пыли в печном газе, поступающем в конденсационную систему, возможны три типа структуры межфазового поверхностного слоя (рис. 8.31).

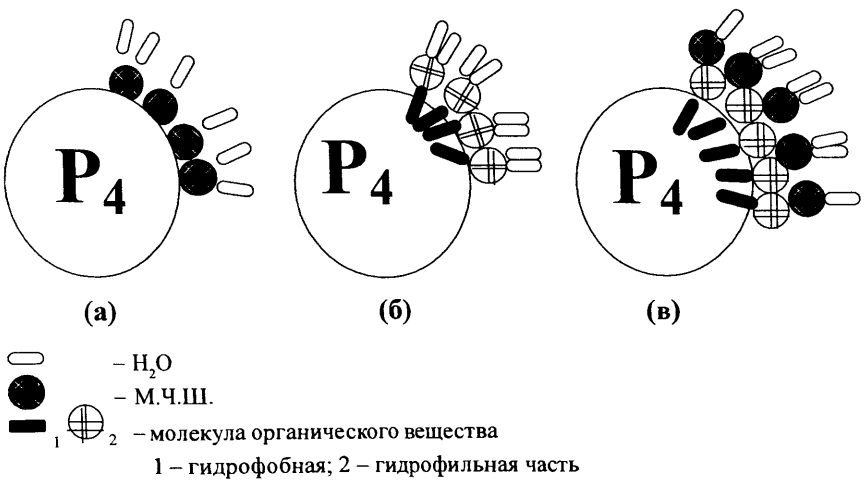


Рис. 8.31. Структура шламов, стабилизированных МЧШ (а), органическими веществами (б) и совместно МЧШ и органическими веществами (в)

Первый тип структуры образуется при работе электрофильтров в проектном режиме и работе руднотермической печи с оптимальной мощностью. При этом твердых частиц становится недостаточно для сплошного блокирования поверхности фосфора и на некоторых участках адсорбционно-солеватный слой образуется только за счет адсорбции фосфором дифильных органических веществ.

Второй тип структуры образуется при работе на сырье, прошедшем глубокую термоподготовку, но при плохой вольт-амперной характеристике электрофильтров. В этом случае стабилизация отдельных участков частичек фосфора может происходить, в основном, только твердыми частицами пыли, не уловленными в электрофильтре.

Третий тип структуры соответствует самому агрегативно-устойчивому шламу. Он образуется при наличии в печном газе достаточного количества как органического вещества, так и пыли. В этом случае структура межфазной поверхности будет полностью соответствовать приведенной выше структурной формуле, в которой под SiO_2 подразумевается гидрофильная часть частиц пыли, в роли которой могут выступать и другие оксиды, а также и фосфаты.

Глава IX

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

9.1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРНЫХ ШЛАМОВ И ИХ СВЯЗЬ С АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В отличие от разбавленных коллоидов, одним из свойств которых является кинетическая устойчивость, в высококонцентрированных системах, к которым относятся фосфорные шламы, устойчивость обеспечивается высокой прочностью возникающих структур.

Вопрос о наличии пространственной структуры в данном теле решается определением его механических свойств по развитию деформации сдвига под действием постоянного напряжения, возрастающего от опыта к опыту.

Для установления корреляции между агрегативной устойчивостью фосфорных эмульсий и их реологическими свойствами мы провели структурно-механический анализ образцов фосфорных шламов, получаемых на предприятиях фосфорной промышленности.

На рис. 9.1 представлены фотографии указанных типов шламов, выполненных под микроскопом. Для удобства пользования мы решили сохранить термины, которыми пользуются на предприятиях для характеристики шламов: «ил», «песок», «крупа», «пластилин». Характеристики образцов шлама представлены в табл. 9.1.

Для определения структурно-механических свойств дисперсных систем предложено [286, 300] экспериментальное определение семейства кривых: деформация чистого сдвига ξ – время τ, дающие нарастание сдвига во времени под действием постоянного напряжения $P = \text{const}$.

В пластичных твердообразных телах существует явно выраженный предел текучести $P_к$. При достаточно малых напряжениях сдвига развивается медленное течение ползучести с постоянной и предельно большой вязкостью. При таком течении структура разрушается настолько медленно, что успевает вновь восстанавливаться, и равновесная степень разрушения является весьма малой. Повышение напряжения приводит при переходе через предел текучести к резкому

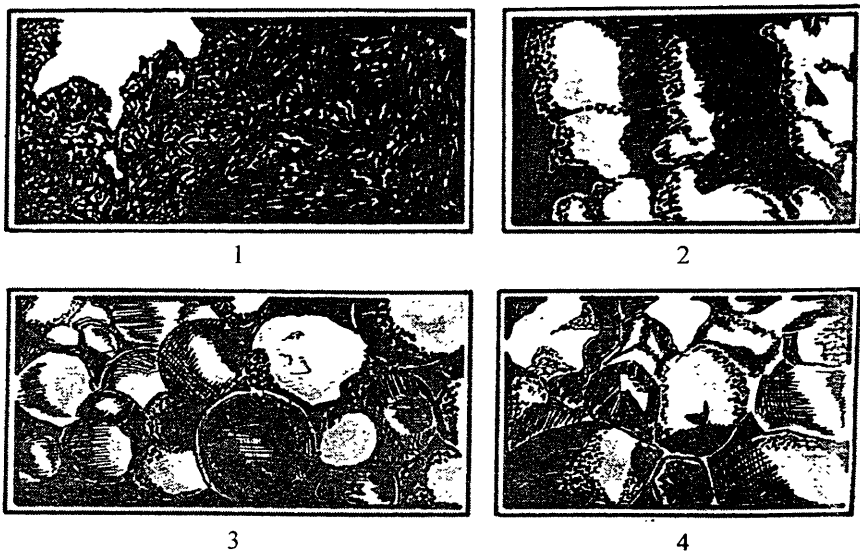


Рис. 9.1. Фотографии фосфорсодержащих шламов разных типов (увеличение х200). 1 – «Ил»; 2 – «пластилин»; 3 – «песок»; 4 – «крупа»

Таблица 9.1. **Характеристика образцов шлама**

№ п/п	Группа по классификации	Содержание P_4, %	Соотношение МЧШ к P_4, %	Содержание H_2O, %	Агрегативная устойчивость, %
1	«Ил»	72,3	11,9	18,4	90
2	«Ил»	78,8	11,9	14,5	80
3	«Песок»	62,8	10,0	30,9	63
4	«Крупа»	74,5	5,0	21,8	30

падению вязкости в результате лавинного разрушения структуры. То есть, при $P<P_к$ – условного статического предела текучести развивается лишь упругое последействие. Вся возникшая деформация является обратимой, а при $P>P_к$ появляется остаточная деформация, которая после завершения упругого последействия приводит к стационарному течению. Вдоль таких кривых пластическая вязкость $d\xi/d\tau$ стремится к наименьшему постоянному значению.

Шведов и Бингам [143, 144, 286] показали, что пластические тела характеризуются в первом приближении двумя константами: пределом

текучести $P_к$ и так называемой пластической вязкостью $d\xi/d\tau$, которое в некоторой области выше предела текучести остается практически постоянной, тогда как в этой области эффективная вязкость с увеличением напряжения сдвига падает. Из двухчленного уравнения Шведов-Бингама

$$P = P_к + \eta\, d\xi/d\tau\,. \qquad (9.1)$$

следует, что в отличие от вычисления эффективной вязкости для вычисления пластической вязкости вместо действующего напряжения берется его избыток над пределом текучести $P\text{-}P_к$.

Многочисленные исследования механических свойств структур водных дисперсий [216, 228, 229, 301] показали, что процесс развития деформаций во времени $\xi = f(\tau)$ при постоянных напряжениях сдвига – P хорошо описывается уравнением последовательно соединенных механических моделей Максвелла-Шведова и Кельвина:

$$\xi = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2}\left(1 - \frac{\tau E_2}{\xi\eta}\right) + \frac{P\text{-}P_к}{\eta}\tau\,, \qquad (9.2)$$

где ξ – относительная деформация; E_1 – модуль быстрой эластической деформации; E_2 – модуль медленной эластической деформации.

Из уравнения 9.2 следует, что структурно-механические свойства дисперсных систем с неразрушенными структурами могут быть охарактеризованы следующими независимыми константами системы:

– модуль быстрой эластической деформации

$$E_1 = P/\xi_0\,, \qquad (9.3)$$

– модуль медленной эластической деформации

$$E_2 = P/\xi_2\,, \qquad (9.4)$$

– наибольшей пластической вязкостью

$$\eta = (P\text{-}P_к)\Big/\frac{d\xi}{d\tau}\,, \qquad (9.5)$$

вычисляемой в условиях стационарного потока по наклону конечного линейного участка кривых $\xi = f(\tau)$, где $P\text{-}Pк_1$ – действующее напряжение, поддерживающее стационарный поток;

– условным статическим пределом текучести $Pк_1$, определяемым при помощи прямой

$$d\xi/d\tau = f(P)\,, \qquad (9.6)$$

отсекающей на оси P отрезок $Pк_1$.

Распространенным методом определения структурно-механических свойств дисперсных структур является метод тангенциального смещения пластинки, разработанный С.Я.Вейлером и П.А.Ребиндером [142, 286].

Для систем с умеренной прочностью широко используется принцип сдвига рифленой пластинки, помещенной в исследуемую дисперсную систему.

Нами использован метод измерения деформаций при постоянном напряжении сдвига с помощью разработанной и изготовленной в Институте коллоидной химии и химии воды им. Думанского АН УССР автоматической установки [48, 49, 201].

Для более полного изучения упруго-пластических свойств фосфорсодержащих шламов и процессов структурообразования нами был также применен разработанный Ребиндером [287] метод определения предельного напряжения сдвига (P_m) при помощи конического пластомера. Этот метод отличается простотой и позволяет оценить пластическую прочность структурированной системы.

Для проведения экспериментов нами был использован конический пластомер, отличающийся простотой конструкции и высокой чувствительностью [218] (рис. 9.2).

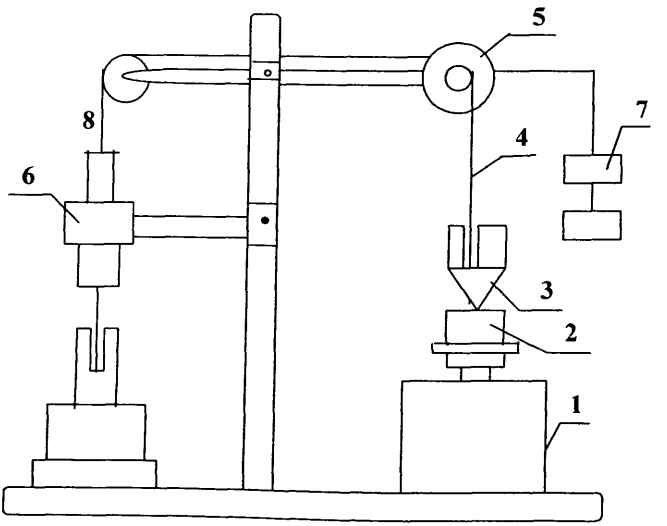


Рис. 9.2. Схема прибора для определения свойств пластично-вязких дисперсных систем: 1 – квадрантные весы; 2 – кювета; 3 – конический индентор; 4 – нить; 5 – сельсин; 6 – микрометрический винт; 7 – блок индикации

Предельное напряжение сдвига определяли по формуле:

$$P_m = K \frac{F2}{(\eta - K_n F_1)} \cdot 10^3, \qquad (9.7)$$

где P_m – предельное напряжение сдвига; К – поправочный коэффициент, для конуса с углом 45° равен 0,416; F_1 – нагрузка на систему при внедрении конуса; η – вертикальное перемещение конуса по блоку индикации; K_n – коэффициент проседания для данного типа весов, равный 0,09; F_2 – истинная сила сопротивления структуры дисперсной системы внешнему воздействию со стороны конуса, определяемая как разность между F_1 и F_a – силой выталкивания конуса дисперсной средой в отсутствии дисперсной фазы.

Для определения F_2 измерены значения F_a для отстоявшейся надшламовой воды (табл. 9.2).

Результаты измерений зависимости деформации от времени представлены графически на рис. 9.3-9.8.

Быстрая эластическая деформация ξ_0 рассчитывается по первому секундному отсчету, а медленную эластическую деформацию ξ_2 определяют как отрезок оси ординат между точкой пересечения прямолинейного конечного участка кривой с ординатой и точкой, соответствующей ξ_0.

Таблица 9.2. **Экспериментальные значения силы выталкивания конуса надшламовой водой на разных глубинах погружения**

Образец шлама № 1		Образец шлама № 2		Образец шлама № 3	
$h \cdot 10^3$, кг	$Fa \cdot 10^3$, кг	$h \cdot 10^3$, кг	$Fa \cdot 10^3$, кг	$h \cdot 10^3$, кг	$Fa \cdot 10^3$, кг
10,1	0,10	10,2	0,10	10,1	0,10
11,1	0,13	11,5	0,12	11,5	0,16
12,1	0,22	12,5	0,20	12,1	0,20
13.2	0,34	13,1	0,30	13,0	0,30
14,0	0,48	14,0	0,40	14,2	0,40
15.1	0,51	15,2	0,50	15,0	0,50
16.0	0,70	16,0	0,60	16,2	0,70
17,1	1,00	17,2	0,70	17,1	0,90
18,3	1,20	18,2	1,00	18,2	1,10
18,4	1,30	19,1	1,10	19,0	1,15
19,0	1,40	20,1	1,30	20,0	1,40
20,0	1,70	21,1	1,90	21,2	2,00
22,4	2,60	22,3	2,60	22,3	2,50

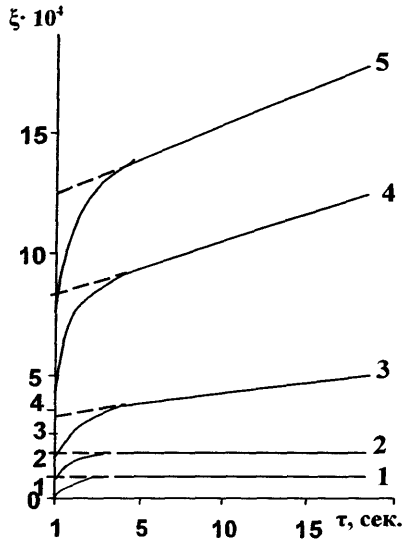


Рис. 9.3. Зависимость деформации шлама № 1 от времени при напряжении: 1 – 1 Па; 2 – 2 Па; 3 – 5 Па; 4 – 10 Па; 5 – 15 Па

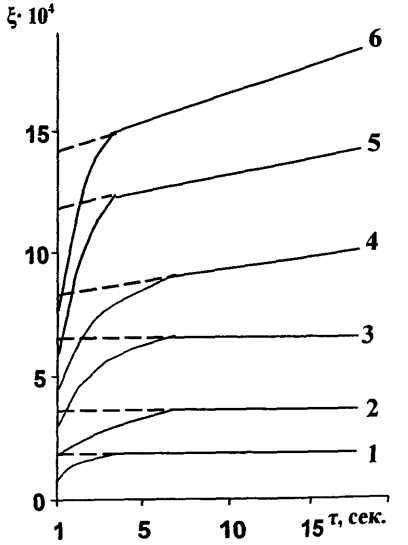


Рис. 9.4. Зависимость ξ от τ (шлам № 2): 1 – 5 Па; 2 – 10 Па; 3 – 15 Па; 4 – 20 Па; 5 – 25 Па; 6 – 30 Па

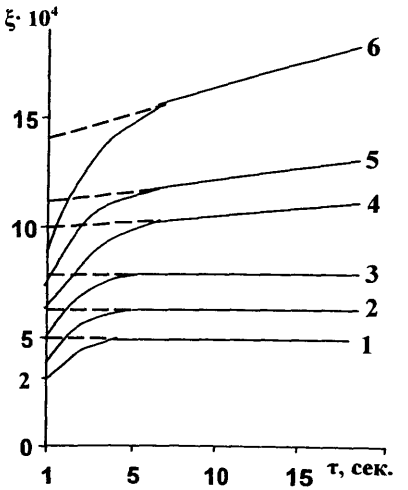


Рис. 9.5. Зависимость деформации шлама № 4 от времени при напряжении: 1 – 20 Па; 2 – 30 Па; 3 – 40 Па; 4 – 50 Па; 5 – 60 Па; 6 – 80 Па

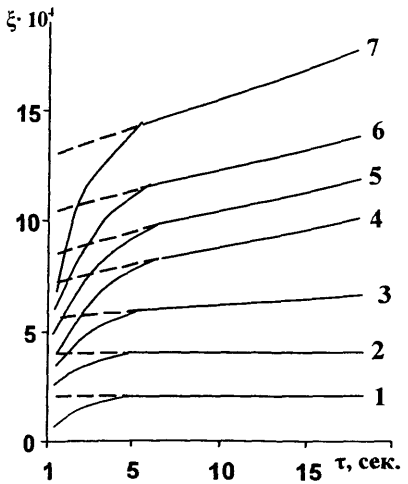


Рис. 9.6. Зависимость ξ от τ (шлам № 3) 1 – 10 Па; 2 – 20 Па; 3 – 25 Па; 4 – 35 Па; 5 – 40 Па; 6 – 45 Па; 7 – 50 Па

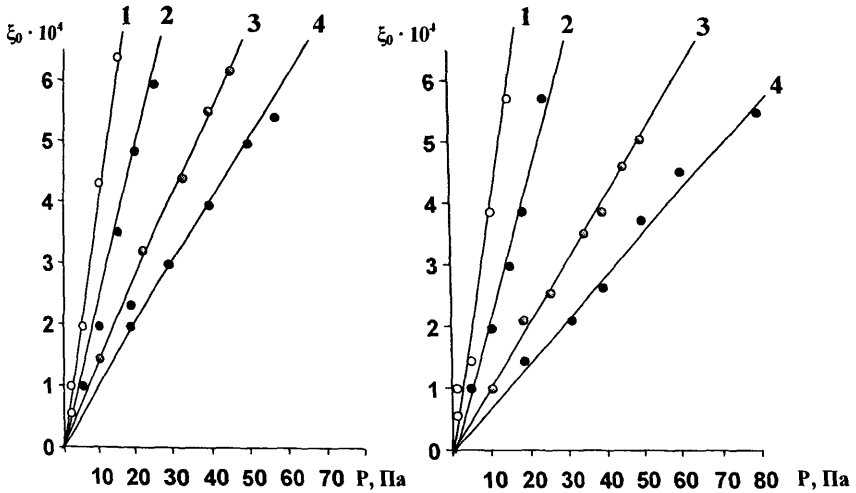


Рис. 9.7. Зависимость быстрой (а) и медленной (б) эластической деформации от напряжения: 1, 2, 3, 4 – соответствующие образцы шламов

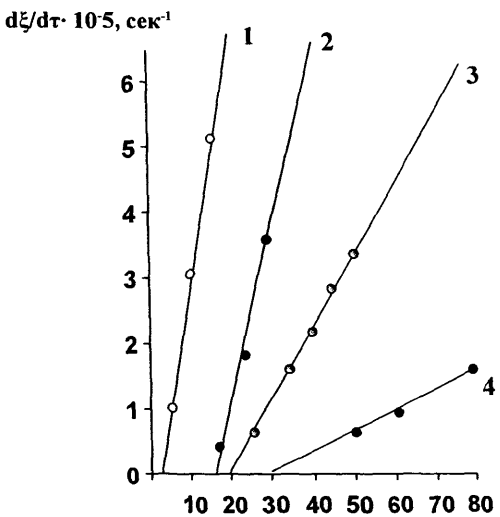


Рис. 9.8. Зависимость пластической деформации от напряжения: 1, 2, 3, 4 – соответствующие образцы шламов

Градиент скорости развития пластической деформации $d\xi/d\tau$ = вычисляют как отношение $\Delta\xi$ и $\Delta\tau$ на прямолинейном участке кривой $\xi=f(\tau)$.

Напряжение сдвига рассчитывается по формуле:

$$P = F \cdot g / Sn, \qquad (9.8)$$

где F – нагрузка; Sn – площадь пластинки.

Результаты определения величины P, ξ_0, ξ_2, $d\xi/d\tau$ представлены в табл. 9.3.

Кривые зависимости $\xi_0 = f(P)$, $\xi_2 = f(P)$ и $d\xi/d\tau = f(P)$, построенные по данным табл. 9.3, представлены на рис. 9.7 и 9.8.

Таблица 9.3. **Деформация характеристики фосфорсодержащих шламов**

№ образца шлама	Напряжение, Па	$\xi_0 \cdot 10^4$	$\xi_2 \cdot 10^4$	$d\xi/d\tau \cdot 10^5$
1	1	0,5	0,5	–
	2	1,0	1,0	–
	5	2,0	1,7	–
	10	4,4	3,7	3,2
	15	6,6	5,5	5,1
2	5	1,1	0,9	–
	10	2,1	2,1	–
	15	3,5	3,1	–
	20	5,1	3,9	0,33
	25	6,1	5,5	1,92
	30	7,2	6,5	3,6
3	10	1,3	1,0	–
	20	2,5	2,0	–
	25	3,5	3,0	0,5
	35	4,5	3,6	1,6
	40	5,3	3,8	2,2
	45	6,0	4,6	2,7
	50	7,5	5,0	3,3
4	20	2,1	1,5	–
	30	3,2	2,0	–
	40	4,0	2,8	–
	50	5,0	3,08	0,64
	60	5,5	4,5	1,0
	80	7,5	5,5	1,6

Для каждого образца шлама по данным графикам определены: модуль быстрой эластической деформации (E_1), модуль медленной эластической деформации (E_2), наибольшая пластическая вязкость (η) и условно статический предел текучести ($Рк_1$).

Рассчитаны также равновесный модуль упругости (Е) по уравнению:

$$E = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \qquad (9.9)$$

и период истинной релаксации (θ) по уравнению

$$\theta = \frac{\eta}{E}. \qquad (9.10)$$

Результаты анализа представлены в табл. 9.4.

Таблица 9.4. **Реологические свойства фосфорного шлама**

№ образцов шлама	E_1, Па	E_2, Па	Е, Па	$Рк_1$, Па	ξ, Па	θ, сек.
1	$2{,}3 \cdot 10^4$	$2{,}7 \cdot 10^4$	$1{,}2 \cdot 10^4$	2,5	$2{,}5 \cdot 10^5$	21,0
2	$4{,}8 \cdot 10^4$	$5{,}0 \cdot 10^4$	$2{,}4 \cdot 10^4$	19,0	$3{,}0 \cdot 10^5$	12,5
3	$7{,}7 \cdot 10^4$	$1{,}0 \cdot 10^4$	$4{,}4 \cdot 10^4$	20,0	$9{,}3 \cdot 10^5$	21,0
4	$9{,}5 \cdot 10^4$	$1{,}4 \cdot 10^5$	$5{,}7 \cdot 10^4$	30,0	$3{,}0 \cdot 10^6$	52,6

Анализируя данные, представленные в табл. 9.4, можно сделать вывод о том, что по мере снижения агрегативной устойчивости фосфорсодержащих шламов возрастают условный статический предел текучести, модули быстрой и медленной эластической деформации, модуль упругости и наибольшая пластическая вязкость.

Величина θ представляет собой время, в течение которого начальное напряжение Р в теле уменьшается в е раз. Чем больше θ, тем медленнее рассасываются (релаксируют) напряжения в системе, т.е. поведение системы определяется временем действия напряжения по отношению ко времени релаксации. Если время релаксации значительно больше времени действия напряжения, то тело называют твердым, если же меньше, то тело ведет себя, как жидкость [338].

Время релаксации для всех типов шламов значительно превышает время релаксации воды ($\theta = 10^{-13}$с), и, согласно А.А.Трапезникову, шламы относятся к жидкопластичным системам [330].

Пластическая прочность фосфорсодержащих шламов, имеющих различный состав и агрегативную устойчивость, представлена в табл. 9.5. В результате регрессионного анализа данных табл. 9.5 построены математические модели зависимостей предельного напряжения сдвига P_m от агрегативной устойчивости шламов (А) и отношения М = МЧШ : P_4.

Уравнения регрессии представлены в виде следующих полиномов:

$$P_m = 226{,}186 - 14{,}89\ M\ , \qquad (9.11)$$

$$P_m = 246{,}921 - 2{,}64\ A\ . \qquad (9.12)$$

Если из данных табл. 9.5 исключить результаты исследований образцов шламов типа «пластилин», которые имеют особые физико-химические и структурные свойства, то уравнения регрессии будут иметь вид:

$$P_m = 76{,}85 - 3{,}8\ M\ , \qquad (9.13)$$

$$P_m = 94{,}08 - 0{,}84\ A\ . \qquad (9.14)$$

Таблица 9.5. **Значение предельного напряжения сдвига (P_m) различных образцов фосфорсодержащих шламов**

№ образца шлама	Характеристика образцов шлама					P_m, Па
	Содержание P_4, %	Содержание МЧШ, %	Отношение МЧШ:P_4, %	Тип шлама	Устойчивость, %	
1	72,3	9,3	12,9	ил	90	9,7
2	62,8	6,3	10,0	пластилин	63	123,7
3	74,5	3,7	5,0	пластилин	30	494,6
4	60,7	6,3	10,3	ил	100	20,5
5	63,9	7,12	11,1	ил	100	15,9
6	25,32	5,5	21,7	ил	100	2,5
7	72,4	9,3	12,8	песок	88	28,8
8	72,6	9,2	12,6	песок	72	31,5
9	68,2	7,1	10,4	песок	68	35,6
10	64,5	6,1	9,5	песок	60	37,8
11	78,5	6,0	7,6	крупа	60	42,3
12	63,4	5,7	9,0	песок	55	41,8
13	73,6	5,5	7,4	пластилин	50	105,2
14	74,2	4,8	6,5	крупа	50	49,5
15	74,2	5,1	6,9	крупа	30,5	62,7
16	49,4	4,8	9,7	крупа	30	84,0

Определена коррелляционная связь между агрегативной устойчивостью фосфорсодержащих шламов и отношением МЧШ:фосфор, которая может быть выражена в виде линейного уравнения (рис. 9.9)

$$A = 18{,}7 + 4{,}6\ M\ . \qquad (9.15)$$

Исследования показали, что предельное напряжение сдвига увеличивается по мере снижения агрегативной устойчивости шламов (рис. 9.10). Предельное напряжение сдвига для устойчивых шламов (А = 90-100%) не превышает 20,5 Па. По мере снижения устойчивости растет значение P_m и для некоторых шламов типа «пластилин», достигая 500 Па при устойчивости 30%. По нашему мнению, этот факт объясняется тем, что фосфорсодержащие шламы, представляющие собой типичные коагуляционные структуры, характеризуются сравнительно слабыми по силе взаимодействия контактами между частицами, прочность которых определяется ван-дер-ваальсовыми молекулярными силами сцепления по лиофобным участкам макромозаичной поверхности частиц через тончайшие прослойки дисперсионной среды, фиксированная толщина которых соответствует минимальному значению поверхностной энергии Гиббса [282].

В процессе сближения частиц в поле действия ван-дер-ваальсовых сил они преодолевают энергетический барьер в структурированной

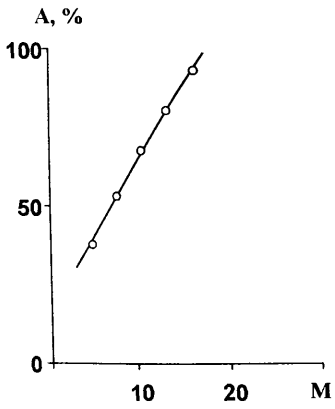


Рис. 9.9. Зависимость агрегативной устойчивости фосфорных эмульсий (А) от отношения МЧШ:фосфор (М) шламов

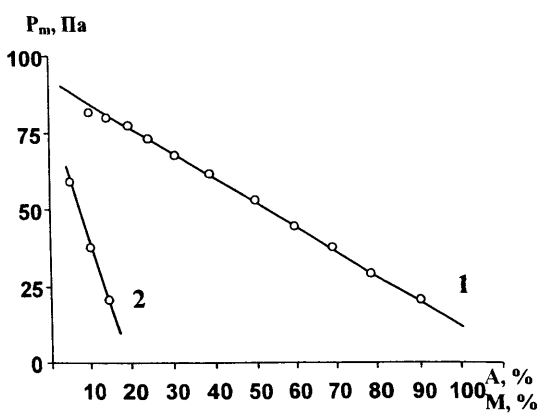


Рис. 9.10. Зависимость пластической прочности фосфорных эмульсий (P_m) от агрегативной устойчивости шлама «А» (1) и отношения МЧШ:фосфор «М» (2)

жидкости или электростатические силы отталкивания, возникающие вследствие образования двойных адсорбционных слоев [157, 164, 294]. Поэтому истинная прочность контакта в значительной степени зависит от соотношения указанных выше сил, определяющего фиксированную равновесную толщину прослойки жидкой фазы между частицами.

Сила и энергия связи коагуляционных контактов резко падает при покрытии поверхности частиц монослоями поверхностно-активных веществ. Адсорбируясь, ПАВ раздвигают частицы, по крайней мере, на расстояние двух мономолекулярных слоев, одновременно экранируя наиболее энергетически активные участки макромозаичной поверхности частиц.

Таким образом, механические свойства коагуляционных структур определяются не столько свойствами частиц, образующих структур, сколько характером и особенностями межчастичных связей и прослоек среды. Прослойка среды в местах контактов, играя роль смазочного материала, обеспечивает подвижность отдельных элементов структуры. Чем больше толщина прослойки, тем слабее контакт между отдельными частицами фосфора, тем более агрегативная устойчивость шлама, тем меньше прочность пространственной структуры.

Хотя устойчивость шлама зависит также от дисперсности твердой фазы, от соотношения отдельных компонентов среды и от ряда других факторов, которые не всегда связаны с предельным напряжением сдвига, имеющиеся данные показывают, что величина последнего может характеризовать их агрегативную устойчивость.

9.2. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ФОСФОРА НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Известно, что удельная поверхность или дисперсность выступает как интенсивный признак системы [338]. Эту величину можно сравнить с концентрацией, т.е. количеством поверхности, приходящейся на единицу объема. Таким образом, поверхность выступает как бы в роли отдельного компонента.

В работе [171] установлено, что кривые распределения капель фосфора по размерам подчиняются логарифмическому нормальному закону. И хотя фосфорсодержащие шламы являются полидисперсными системами, указанные выше кривые имеют ярко выраженный максимум.

Определение дисперсности выполнялось способом случайных секущих хорд по известной методике [174]. За объект исследования приняты шламы, фотографии которых приведены на рис. 9.1.

В результате установлено, что изучаемые типы шламов отличаются дисперсностью частиц фосфора независимо от места отбора проб (рис. 9.11).

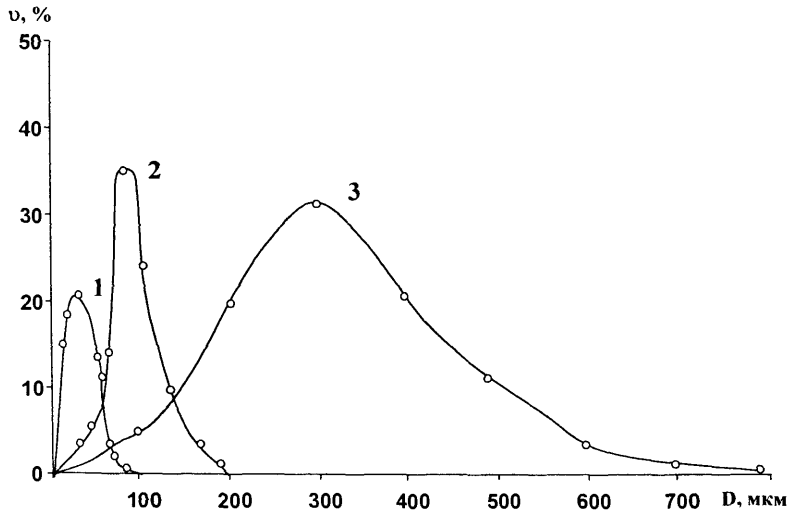


Рис. 9.11. Распределение частиц фосфора по величине диаметра в фосфорных эмульсиях: 1 – «ил»; 2 – «песок»; 3 – «крупа»

В большинстве фосфорсодержащие шламы полидисперсны, т.е. содержат широкий спектр частиц по размеру, причем, что наиболее характерно для шлама типа «ил», некоторая доля частиц имеет размер 10^{-6} м, характерный для области коллоидной дисперсности, что резко увеличивает значение удельной обменной поверхности Sv, а следовательно и объемной концентрации избыточной межфазовой поверхностной энергии Гиббса Gv, т.к.

$$Gv = Gs \cdot Sv, \qquad (9.16)$$

где Gs – избыточная межфазовая энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади поверхности.

В то же время поверхностное натяжение есть частная производная энергии Гиббса по площади межфазовой поверхности при постоянных соответствующих параметрах

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial S}, \qquad (9.17)$$

но $$G = Gs \cdot S, \quad \text{и} \quad dG = d(Gs \cdot S), \qquad (9.18$$

тогда $$\sigma = Gs + S\left[\frac{\partial Gs}{\partial S}\right], \quad (9,19)$$

где S – площадь межфазовой поверхности.

Термодинамические потенциалы единицы поверхности не меняются с изменением площади поверхности для индивидуальных веществ (∂ Gs/∂ S = 0) и поэтому для них энергия Гиббса поверхности линейно связана с площадью поверхности вплоть до больших удельных поверхностей. Это означает, что поверхностное натяжение индивидуальных веществ является в то же время удельной энергией Гиббса

$$\sigma = Gs. \qquad (9.20)$$

Действительно, термодинамическая теория, учитывающая влияние кривизны поверхности на поверхностное натяжение, дает следующее соотношение в первом приближении:

$$\sigma_g = \frac{\sigma}{1 + 2\,\frac{\ell g}{r}}, \qquad (9.21)$$

где g – поверхностное натяжение при кривизне поверхности тела 1/ r; σ – поверхностное натяжение при плоской поверхности тела; ℓg – толщина поверхностного слоя.

Согласно Гиббсу, разделяющая поверхность является геометрической плоскостью [234, 257]. Однако в наиболее поздних исследованиях строятся теории, основанные на предположении о конечной толщине поверхностного слоя, т.е. о наличии поверхностной фазы. Так, в термодинамическом методе, развитом Гуггенгеймом [157], вместо условий разделяющей поверхности рассматривается реально существующий переходный слой, обладающий определенным объемом и ограниченный определенными плоскостями. Такой поверхностный слой обладает нормальными термодинамическими свойствами, за исключением давления. В то время как в объемных фазах давление изотропно, в поверхностной фазе его величина зависит от направления.

В работе [293] отмечается, что толщина поверхностного слоя может определяться по различным свойствам, причем в каждом случае она может быть разной. Это зависит от межмолекулярных сил, радиус действия которых постоянен, и поэтому этот слой не может значительно изменяться с температурой, давлением и другими параметрами, и согласно анализа, выполненного в работе [15] толщина межфазного слоя ℓg примерно равна $12 \cdot 10^{-10}$ м. Отсюда, поверхностное натяжение фосфора с учетом его дисперсности, например, для наиболее дисперсного шлама типа «ил» ($r = 3 \cdot 10^{-5}$ м), составит $g = 0{,}99994$ или практически не изменится.

Удельную объемную поверхность для каждого типа шлама можно определить по уравнению:

$$Sv = \frac{3\,\rho_ш \cdot c}{\rho_ф \cdot r},$$

где $\rho_ш$ – плотность шлама, $\rho_ш = 1600$ кг/м^3; $\rho_ф$ – плотность фосфора, $\rho_ф = 1800$ кг/м^3; c – концентрация фосфора в шламе, = 61,82%; r – радиус частиц фосфора, м.

Результаты расчета для различных типов шламов представлены в табл. 9.6.

Для определения влияния дисперсности частиц фосфора на агрегативную устойчивость фосфорных эмульсий образцы указанных типов шламов были подвергнуты различным физическим воздействиям: отстаиванию после механического перемешивания при температуре 343 К в течение 2 ч, промывке водой при температуре 343 К; кипячению

Таблица 9.6. **Влияние на агрегативную устойчивость фосфорных шламов дисперсности частиц фосфора и объемной концентрации избыточной межфазовой поверхностной энергии Гиббса**

Тип шламов	Радиус частиц фосфора, $r \cdot 10^{-5}$ м	$Sv \cdot 10^{-3}$, м$^{-1}$	$Gv \cdot 10^{-2}$, Дж/м^3	Агрегативная устойчивость, %			
				отстаивание	промывка	кипячение	промывка и кипячение
«ил»	3	55	21,1	100	75	55	50
«песок»	8	20,6	10,5	86	70	45	15
«крупа»	30	5,5	2,82	20	20	10	10
«Пластилин»	80	2,06	1,05	40	35	38	25

при абсолютном давлении 0,05 МПа, последовательному процессу промывки и кипячения. Результаты исследований представлены в табл. 9.6. Из этих данных видно, что наиболее устойчивым является шлам типа «ил», имеющий наибольшую дисперсность. По мере снижения дисперсности частиц фосфора, удельной объемной поверхности шлама и объемной концентрации избыточной межфазовой поверхностной энергии Гиббса, агрегативная устойчивость шлама падает. Наименьшей агрегативной устойчивостью обладает шлам типа «крупа». Шлам типа «пластилин», обладая меньшей дисперсностью, чем «крупа», имеет в то же время большую устойчивость, что можно объяснить повышенным по сравнению с другими типами шламов содержанием органических веществ (до 20%).

Из изложенного следует, что предложенная классификация фосфорных шламов по их дисперсности, по сравнению с ранее предложенной классификацией по содержанию фосфора или по содержанию в шламах нерастворимых в бензоле веществ, является наиболее приемлемой, т.к. она определяет основную характеристику шлама – устойчивость фосфорных эмульсий, что дает возможность разработать более совершенные методы борьбы с шламообразованием.

Для объяснения причин полидисперсности частиц фосфора в шламах и связанной с ней различной устойчивости фосфорных эмульсий следует проанализировать влияние на агрегативную устойчивость шлама состава стабилизирующих пленок.

9.3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ПЛЕНОК НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Для установления зависимости агрегативной устойчивости фосфорных эмульсий от компонентного состава их природных стабилизаторов мы провели широкие исследования на различных типах шламов Джамбульского ПО «Химпром», Чимкентского ПО «Фосфор» и Ново-Джамбульского фосфорного завода, агрегативно устойчивых со 100%-ной устойчивостью, неустойчивых с расслаиваемостью 60-80% и малоустойчивых с расслаиваемостью 10-20%.

Органические стабилизаторы экстрагированы из этих шламов с помощью ацетона. Контроль за полнотой экстракции стабилизаторов фосфорных эмульсий вели по количеству выделенного при этом фос-

фора и по изменению цвета взятого для экстракции ацетона. Полное выделение фосфора из шлама и натуральный цвет последней порции ацетона, взятого для экстракции, служили критерием полноты экстракции стабилизаторов фосфорных эмульсий в органическую фазу.

Компонентный состав природных стабилизаторов фосфорных эмульсий (бензолонерастворимая часть, парафины, масла, смолы и асфальтены) и их коэффициенты светопоглощения ($К_{сп}$) определяли согласно методике, изложенной в приложении.

Сводные данные по результатам исследований приведены в табл. 9.7.

Исходя из данных табл. 9.7, можно сделать заключение, что на величину агрегативной устойчивости фосфорных эмульсий большое влияние оказывает состав стабилизатора. Чем больше в составе стабилизатора бензолонерастворимой части (карбены, карбоиды и сажистый углерод), тем выше агрегативная устойчивость фосфорных эмульсий.

Наблюдается также корреляция между агрегативной устойчивостью фосфорных эмульсий и коэффициентом светопоглощения стабилизатора, особенно его спиртобензольной фракции (асфальтенов). Чем стабильнее структура шлама, т.е. чем выше агрегативная устойчивость фосфорных эмульсий, тем выше коэффициент светопоглощения его спиртобензольной фракции.

Сравнивая характеристики стабилизаторов фосфорных эмульсий, экстрагированных из шламов ЧПО «Фосфор», ДПО «Химпром» и НДФЗ, можно сказать, что наблюдается большая разница в составах стабилизатора и $К_{сп}$ шламов НДФЗ, с одной стороны, и шламов ДПО «Химпром» и ЧПО «Фосфор», с другой, тогда как эти характеристики шламов двух последних заводов практически одинаковы. Это говорит о том, что природа органических стабилизаторов фосфорных эмульсий, полученных при переработке прокаленного и непрокаленного сырья, разная.

$К_{сп}$ стабилизаторов фосфорных эмульсий НДФЗ практически на порядок ниже таковых ДПО «Химпром» и ЧПО «Фосфор». Однако и здесь наблюдается та же закономерность для характеристики стабильности шламов: с увеличением бензолонерастворимой части и $К_{сп}$ спирт-бензольной фракции стабилизатора стабильность шламов НДФЗ увеличивается.

Как известно, в результате межмолекулярных взаимодействий в органической части фосфорных шламов формируются сложные структурные единицы (ССЕ), обладающие свойствами, отличными от

Таблица 9.7. **Состав стабилизаторов фосфорных эмульсий с различной агрегативной устойчивостью и их характеристики**

Тип фосфорного шлама	Содержание P_4	Агрегативная устойчивость, %	Состав стабилизаторов, %					$K_{сп}$ общей пробы	$K_{сп}$ спиртобензольной фракции	Адсорбция спиртобензольной фракции $г \cdot 10^2$, г/м²
			бензолонерастворимая фракция	бензолрастворимая фракция						
				изопропанольная фракция		эфирная фракция	спиртобензольная фракция			
				масла	парафина смолы		асфальтены			
ЧПО «ФОСФОР»										
«Ил»	63,5	100	8,5	87,0	2,7	1,9	8,4	2250	9800	19,04
«Ил»	61,3	95,2	6,8	84,3	6,2	1,2	8,3	1780	8750	14,3
«Ил»	57,0	100	9,23	90,43	1,08	0,84	7,65	1962	9924	20,16
«Крупа»	51,0	23	9,45	79,16	6,17	0,78	13,89	629	3113	5,82
«Песок»	57,5	46	5,8	78,7	4,94	1,24	15,12	855	4865	7,52
Из поддона	12,0	100	14,44	80,22	3,3	2,74	15,74	1119	11115	36,5
ДПО «ХИМПРОМ»										
«Ил»	58,7	100	12,1	82,5	4,1	3,7	9,7	2370	10950	19,16
«Песок»	59,5	83,0	6,0	84,8	4,5	2,9	7,8	1690	8240	9,54
Из поддона	20,0	100	16,8	76,3	3,7	4,2	15,8	2370	11300	22,1
НДФЗ										
«Ил»	57,01	100	15,25	32,03	51,96	5,74	10,27	283	881	11,19
«Песок»	56,85	29,0	9,92	54,01	16,11	10,02	19,86	95	508	1,51

свойств неструктурированных жидкостей и твердых тел больших размеров [261].

Вначале формируются надмолекулярные структуры, способные к самостоятельному существованию (простейшие структурные единицы или зародыши). Поскольку зародыши обладают избыточной поверхностной энергией, вокруг них образуются сольватные оболочки определенной толщины. Зародыши под действием внешних факторов могут разрушаться с образованием молекулярных растворов или расти с образованием сложных структурных единиц, которые отличаются от зародышей тем, что в них по мере регулирования межмолекулярных взаимодействий среды изменяется отношение энергии к поверхностной, что приводит к изменению как диаметра надмолекулярной структуры, так и толщины сольватной оболочки, а также степени упорядочения молекул в ассоциате. Таким образом, в реальных дисперсных системах ССЕ могут находиться в виде зародыша (частный случай) и чаще всего в виде структурных единиц различной степени дисперсности.

Строение и свойства ССЕ зависят от типа надмолекулярной структуры (асфальтеновый, парафиновый и т.д.) и для физических ассоциатов и химических комплексов являются неодинаковыми. Поэтому невозможно сделать корреляцию между составом бензолорастворимой части стабилизатора и агрегативной устойчивостью фосфорных эмульсий. Очевидно, на стабилизацию эмульсий большое влияние оказывает не состав, а состояние бензолорастворимой части, которое в какой-то мере фиксируется коэффициентом светопоглощения. Наши рассуждения находятся в согласии с выводами работы [261].

На состояние асфальтенов существенно влияет состав дисперсионной среды. Если она содержит растворители с повышенной растворяющей способностью к асфальтенам, то они слабо или вообще не склонны к явлениям ассоциации. Если же дисперсионная среда лиофобна по отношению к асфальтенам, то в таких системах наблюдается высокая степень ассоциации асфальтенов, и они выпадают во вторую фазу, или могут находиться в системе во взвешенном состоянии (если система высоковязкая и низкая степень ассоциации асфальтенов).

От соотношения трех видов асфальтенов: в растворенном, взвешенном и скоагулированном состоянии зависит структурно-механическая прочность и агрегативная устойчивость дисперсных систем [261].

В табл. 9.8-9.10 приводятся физико-химические характеристики стабилизаторов фосфорных эмульсий разной степени «старения» (работа выполнялась аспирантом Л.В. Кириакиди в МИНиГП им. Губкина).

Из данных табл. 9.8 видно, что по мере старения шламов в составе их стабилизаторов растет отношение С/Н от 6,13 для свежего шлама до 10 для шлама, хранившегося более двух месяцев. Содержание водорода в насыщенных группах растет с 2,9 до 15,66, а содержание углерода в ароматических структурах – с 15,6 до 51,6 (табл. 9.9). Содержание ароматических колец во фрагменте растет с 1 до 6, а число гетероатомов во фрагменте с 0,3 до 2,8 по мере старения шлама (табл. 9.10).

Таким образом, можно судить о возможном механизме превращения масла-смолы-асфальтены за счет окисления и межмолекулярной полимеризации.

Таблица 9.8. **Физико-химическая характеристика органических примесей, входящих в состав фосфорных эмульсий**

Длительность хранения шлама	Молекулярная масса	Элементный состав, %					Атомное отношение С/Н
		С	Н	N	S	O_2	
Свежеполученный шлам	134,019	85,8	14,0	0	0,3	0,2	6,13
Через 10 дней	232,1285	85,0	11,7	0	2,7	0,6	7,26
Через 20 дней	288,0972	83,9	9,9	0	3,5	2,7	8,47
Через 30 дней	386,1128	82,2	9,6	0,4	3,7	4,1	8,56
Через 60 дней	400,1251	82,2	9,6	0,8	4,0	3,4	8,56
Застарелый шлам из шламонакопителя	870,4576	80,0	8,0	1,2	4,0	6,8	10,0

Таблица 9.9. **Структурные параметры фракций, выделенных из различных видов фосфорных эмульсий (по мере старения) по данным ИК-спектрального анализа**

Шламы, отобранные по мере движения его по технологическим ниткам	Содержание водорода в насыщенных группах, %	Содержание углерода в ароматических структурах, %
Шламы из ванн конденсации	2,9	15,6
Шлам из первичных отстойников	7,1	27,3
Шлам из вторичных отстойников	7,2	28,6
Шлам из дозатора цеха ТФК-26	8,5	36,2
Шлам из поддона склада фосфора	11,5	39,76
Шлам из накопителя	15,66	51,6

Таблица 9.10. **Структурные фрагменты компонентов органической составляющей, выделенной из фосфорных эмульсий по мере их старения**

Продолжительность хранения шлама	Число ароматических колец во фрагменте	Число гетерогенных атомов во фрагменте
Свежий шлам	1	0,3
Через 10 дней	2	0,6-0,8
Через 20 дней	2	1,2-1,3
Через 30 дней	2	1,5-1,8
Через 60 дней	4	1,9-2,1
Застарелый шлам из шламонакопителя	6	2,3-2,8

Рассматривая отношения С:Н во фракциях асфальтенов как основной показатель их ароматизации и прослеживая изменение характеристик, связанных с химической структурой этих веществ, авторы работы [261] во всех случаях обнаружили прямую зависимость этих характеристик от степени уплотнения (ароматизации), типичную при изменении свойств фракций, выделенных их веществ полимерного типа. Полученные данные согласуются с общими представлениями об асфальтенах как сложных смесях полимерного типа, содержащих фракции, находящиеся на различной стадии конденсации.

При этом с увеличением их конденсации, т.е. с переходом от фракций, относящихся по растворимости в n – эфире к смолам, к фракциям, плохо растворяющимся в бензоле, т.е. карбеноподобным веществам, с переходом через фракции, соответствующие по свойствам асфальтенам, не обнаружено какого-либо резкого отличия в их химическом строении.

Резкое повышение эмульгирующих свойств стабилизаторов, наступающее при отношении С/Н свыше 8, хорошо коррелирует с изменением поверхностно-активных свойств и коллоидного состояния асфальтенов в растворе, исследованном авторами работы [261]: снижением поверхностной активности, коллоидной растворимости и агрегативной устойчивости и увеличением светорассеяния.

Такой характер изменения свойств стабилизаторов эмульсий при постепенном увеличении отношения С/Н позволяет заключить, что более высокие эмульгирующие свойства асфальтенов по сравнению со смолами не связаны с особенностями и различиями их химической

структуры, а зависят от того состояния, в котором эти вещества находятся в растворе, т.е. от их дисперсности.

Таким образом, состояние асфальто-смолистых веществ в фосфорных шламах определяет устойчивость фосфорной эмульсии. Это состояние характеризуется коэффициентом светопоглощения общей пробы, который, согласно нашим исследованиям (табл. 9.7), для нестабильных шламов, полученных при переработке непрокаленных фосфоритов, составляет 629-855, для стабильных шламов – свыше 1900.

Более точную картину показывает коэффициент светопоглощения спирто-бензольной фракции природных стабилизаторов фосфорных эмульсий. Согласно ему, нестабильный шлам, полученный из непрокаленного сырья, характеризуется $К_{сп}$ = 3000-5000, стабильный шлам $К_{сп} > 8000$, а шлам застарелый из поддонов склада фосфора $К_{сп} > 11000$.

Шламы, полученные при переработке прокаленного сырья (шламы НДФЗ), имеют низкое значение коэффициента светопоглощения, что говорит о наличии в ее стабилизаторах других видов красящих веществ, отличных от вышерассмотренных. Так, коэффициент светопоглощения общей пробы стабилизатора характеризуется значениями 95 – для нестабильного шлама и 283 – для стабильного, а коэффициент светопо-глощения его спирто-бензольной фракции характеризуется величинами 508 и 881 соответственно для нестабильного и стабильного шлама.

Таким образом, и в этом случае наблюдается та же закономерность: с увеличением $К_{сп}$ стабильность шламов возрастает, только абсолютное значение $К_{сп}$ стабилизаторов фосфорных эмульсий, полученных при переработке прокаленных фосфоритов, на порядок ниже $К_{сп}$ стабилизаторов, полученных при переработке непрокаленного сырья.

Из изложенного выше следует, что дисперсность частиц фосфора и природа стабилизатора определяют устойчивость фосфорных эмульсий. В свою очередь, дисперсность частиц фосфора в шламах определяется характером сложных структурных единиц (ССЕ) на их поверхности. Образование ССЕ, обладающих большой адгезией к фосфору, способных блокировать поверхность частичек фосфора в начальный момент их конденсации из газовой фазы и тем самым препятствующих укрупнению частиц фосфора, является, по нашему мнению, одной из

основных причин образования агрегативно устойчивых «илистых» шламов с высокой дисперсностью частиц фосфора.

Создание условий для разрушения этих стабилизаторов или ограничения их образования даст возможность снизить образование шламов и повысить выход фосфора в товарный продукт.

Для разрушения указанных стабилизаторов мы использовали парафин. По своим физико-химическим свойствам он вполне подходит для этой цели. О способности парафина растворять органические стабилизаторы фосфорных эмульсий мы говорили в предыдущей главе.

Влияние парафина на пластическую прочность различных типов шламов изучено нами с помощью конического пластометра. Как видно из рис. 9.12, пластическая прочность шламов при прибавлении парафина от 1 до 4% от веса шлама резко возрастает, а при дальнейшем увеличении расхода рост P_m замедляется. Этот эффект наиболее выражен для шламов, имеющих меньшую начальную пластическую прочность, а значит и большую агрегативную устойчивость (шламы № 1 и № 4, табл. 9.5). Это говорит о том, что прибавление парафина к агрегативно устойчивым шламам разрушает их ССЕ и переводит их в неустойчивую, расслаивающуюся форму.

Далее мы решили исследовать влияние парафина на коэффициент светопоглощения спиртобензольной фракции стабилизатора агрегативно устойчивого шлама. С этой цель мы синтезировали искусственный шлам из тонкодисперсной пыли печного газа, фосфора, стабилизатора

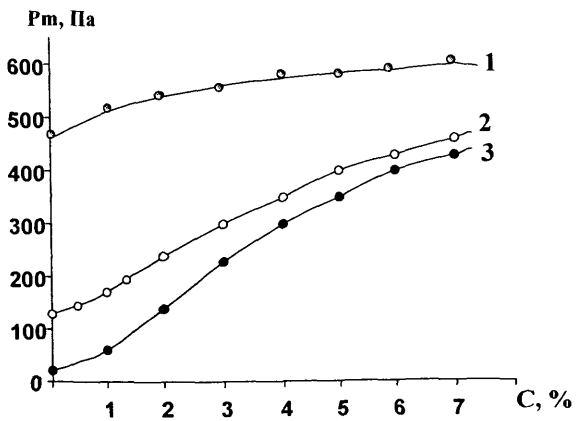


Рис. 9.12. Влияние расхода парафина на пластическую прочность различных типов шламов. (1,2,3 – номера шламов табл. 9.5)

реального шлама типа «ил» и парафина на специально сконструированной установке (рис. 9.8). Шлам, полученный при конденсации фосфора в присутствии паров стабилизатора и пыли, соответствовал реальному шламу типа «ил», имел агрегативную устойчивость свыше 90% и пластическую прочность ниже 50 Па. Коэффициент светопоглощения спиртобензольной фракции этого шлама составил около 10 000.

Синтез шлама при тех же условиях, но в присутствии паров парафина (расход парафина менялся от 20 до 100% от веса стабилизатора шлама) резко изменил картину. С увеличением расхода парафина от веса стабилизатора резко возросла пластическая прочность шламовой структуры, снизилось значение коэффициента светопоглощения спиртобензольной фракции стабилизатора и пропорционально ему агрегативная устойчивость шлама (рис. 9.13).

Таким образом, используя выведенные нами показатели, характеризующие агрегативную устойчивость фосфорных эмульсий в шламах, как пластическую прочность P_m и коэффициент светопоглощения спир-

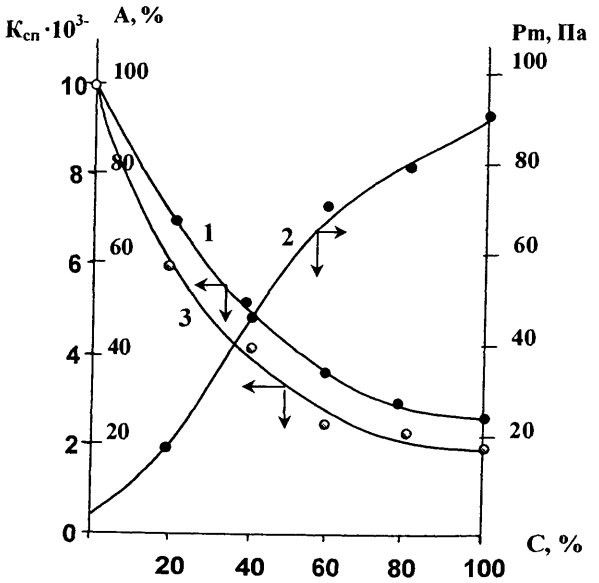


Рис. 9.13. Влияние паров парафина на $K_{сп}$ стабилизатора фосфорной эмульсии (1), Pm (2) и агрегативную устойчивость шлама А (3).
С – расход парафина от веса органического стабилизатора шлама , %

тобензольной фракции стабилизатора $К_{сп}$, можно грамотно подойти к подбору реагентов для подавления шламообразования при производстве фосфора.

Используя выведенные нами закономерности, можно дать объяснение такому явлению, как «старение» фосфорных шламов и изменчивому характеру их агрегативной устойчивости.

Для разных эмульсий возрастание их устойчивости во времени меняется по разному. Для одних это явление носит четко выраженный характер, для других длительность «старения» мало отражается на изменении их устойчивости, а для некоторых с увеличением длительности «старения» устойчивость даже снижается.

В эмульсиях фосфора во времени постоянно происходит процесс новообразования коллоидизированных частиц природных стабилизаторов как со стороны фосфора, так и со стороны водной фазы. Нарушение ионного равновесия конденсационной воды под влиянием различных факторов приводит к появлению на границе раздела фаз различных по химической природе коллоидных частиц, повышающих устойчивость эмульсий. Одновременно и из конденсированной фазы (фосфор, шлам и т.д.) за счет изменения температуры и влияния окружающей среды также выделяются в виде коллоидной фазы микрокристаллы и различные ассоциированные частицы асфальтенов, смол, парафинов и других компонентов.

Если эти процессы совпадают с интенсивным диспергированием системы во время перекачки насосами, то произойдут изменения и в составе стабилизирующих оболочек на частицах фосфора.

Скорость протекания процессов образования и изменения состава и размеров коллоидных частиц стабилизаторов фосфорных эмульсий и обуславливает характер «старения» эмульсий.

Установлено, что процесс «старения» фосфорных эмульсий приводит к значительным изменениям в структуре и компонентном составе защитных оболочек глобул фосфора. Повышается общая величина адсорбции стабилизаторов в защитном слое, увеличивается доля высокоплавких парафинов. Для выделения фосфора из таких фосфорных эмульсий необходимо повышение температуры системы (для расплавления высокоплавких парафинов и тем самым снижения механической прочности защитной пленки эмульсии фосфора).

Если фосфорные эмульсии стабилизированы асфальтосмолистыми веществами, то на устойчивость таких эмульсий процесс «старения» не оказывает слишком большого влияния (не так резко повышается устойчивость системы с увеличением времени «старения»). Такие эмульсии можно разрушить только специально подобранными деэмульгаторами.

Таким образом, на основании исследования факторов, влияющих на образование и агрегативную устойчивость фосфорных шламов, можно предложить два способа подавления шламообразования при производстве фосфора:

1) модифицированием в газовой фазе поверхности тонкодисперсной пыли, являющейся основой фосфорных шламов, парами веществ, обладающих высокой адсорбционной способностью и не обладающих сродством к фосфору;

2) разрушением органических стабилизаторов и деэмульсацией фосфорных эмульсий в жидкой фазе с помощью поверхностно-активных веществ – деэмульгаторов.

Глава X

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДАВЛЕНИЯ ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ ФОСФОРА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЫЛИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

10.1. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПЫЛИ КАК СТАБИЛИЗАТОРА ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Фосфор-вода – это типично лиофобная термодинамически неустойчивая система. Энергичное перемешивание фосфора и дистиллированной воды приводит к образованию дисперсий, однако, в такой системе ни одну из фаз однозначно нельзя определить как внешнюю или внутреннюю. После прекращения перемешивания фазы разделяются настолько быстро, что такую систему нельзя назвать эмульсией.

Чтобы получить устойчивую или достаточно устойчивую лиофобную эмульсию, в системе всегда должны присутствовать стабилизаторы - поверхностно-активные дифильные жидкие или твердые вещества, способные адсорбироваться на границе раздела двух фаз.

Действие различных стабилизаторов таких систем сводится к лиофилизации лиофобных поверхностей и к снижению межфазного натяжения. Так как эмульсия характеризуется большой поверхностью раздела фаз, то уменьшение межфазного поверхностного натяжения снижает стремление к коалесценции и увеличивает ее стабильность.

Учитывая большую разность полярностей воды (E=81) и фосфора (E=3,8) [197, 162], на их межфазовой поверхности может адсорбироваться целый ряд веществ, имеющих полярность между 4 и 80.

Лиофилизация осуществляется за счет растворения в пограничном слое фосфора лиофобных групп стабилизатора, а лиофильные при этом вытягиваются в воду, образуя адсорбционно-сольватный структурно-механический барьер.

Наиболее стабильные эмульсии типа М/В образуются в том случае, когда присутствуют два эмульгатора, из которых один растворяется преимущественно в воде и способствует образованию эмульсии М/В, а другой в масле и способствует образованию эмульсии В/М [351]. Процесс взаимодействия обоих компонентов сопровождается резким снижением поверхностного натяжения и приводит к образованию

конденсированной пленки, которая по своей природе является дуплексной с различным поверхностным натяжением внутренней и внешней поверхностей этой пленки. При этом тип образуемой эмульсии должен быть таким, чтобы внутренняя поверхность характеризовалась более высоким межфазным натяжением. В таких системах наиболее важна роль энергетических и кинетических факторов, определяющих образование пленок [351].

Наши исследования и работы других исследователей показывают, что стабилизаторами данной системы являются и минеральная часть шлама и органические вещества, обнаруживаемые в шламе.

Минеральная часть шлама представляет собой преимущественно гидрофильную тонкодисперсную пыль, обладающую определенной адгезией к фосфору, что особенно проявляется в среде инертного газа.

Краевой угол смачивания минеральной части шлама водными растворами, участвующими в процессе конденсации фосфора, составляет 40-45^0, а краевой угол смачивания минеральной части шлама жидким фосфором в водной среде составляет 129-155^0 и в среде инертного газа - 50^0 [95].

Эти данные и данные вышеприведенных исследований по шламообразующей способности пыли приводят к заключению, что тонкодисперсная пыль, прошедшая электрофильтры, является дифильной, т.к. смачивается и фосфором и водой, при этом гидрофильность преобладает над гидрофобностью. Такого рода частицы способствуют стабилизации эмульсии фосфора в воде.

При таких краевых углах между твердой частицей и двумя жидкими фазами частица занимает устойчивое положение на поверхности раздела жидкость-жидкость. Чтобы удалить ее с поверхности раздела фаз, требуется затратить определенную работу, и поэтому коалесценция капелек фосфора затруднена. Большая часть частицы находится во внешней жидкости, т.е. в дисперсионной среде, которая лучше смачивает частицу, чем дисперсная фаза.

Работа адгезии для чистых фосфора и воды составляет лишь $1{,}07 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, а при наличии минеральных частиц в пограничном слое равна $4{,}58 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, т.е. в четыре раза больше [306].

С целью подтверждения способности коттрельной пыли стабилизировать лиофобную термодинамически неустойчивую эмульсию мы провели дополнительные исследования.

Для исключения других факторов, способствующих стабилизации шламов, мы в качестве дисперсионной среды испытали вазелиновое, машинное и растительное масло.

Исследование проводили путем измерения времени жизни капель «масла» с добавлением пыли и без нее на границе вода-масло.

Продолжительность существования капли, находящейся на границе с другой несмешивающейся жидкостью, связана с устойчивостью образуемых этими жидкостями эмульсий. Поэтому результаты измерения времени капель масла на границе вода-масло позволяют судить о степени устойчивости эмульсии.

Результаты экспериментов представлены в табл. 10.1. Из этих данных видно, что добавление коттрельной пыли в систему вода-масло на 1-2 порядка увеличивает устойчивость дисперсных систем.

Эти исследования еще раз подтверждают активную роль коттрельной пыли в стабилизации фосфорных эмульсий.

Особенностью контактных взаимодействий между частицами твердых дисперсных фаз является то, что в силу физико-химической и энергетической неоднородности их поверхности для нее характерна лиофильно-лиофобная мозаичность. Прочность контакта максимальна, если оба участка лиофобны, и минимальна в случае возникновения контакта по лиофильным участкам.

Во всех случаях сила сцепления частиц с гидрофильной поверхностью в полярной жидкости ниже, чем тех же частиц с гидрофобной поверхностью.

Таблица 10.1. **Время жизни капли и данные дисперсного анализа**

№ п/п	Тип дисперсионной фазы	Отношение пыли к дисперсн. фазе, %	Среднеарифметическ. значение времени жизни капли, с	Дисперсия, $с^2$	Среднеквадрат. отклон., с	Коэффициент вариации, %
1	Машинное масло	0	8	12,3	3	42,76
2	«	10	1806	34740	186	10,32
3	Вазелиновое масло	0	11	1,1	1	9,9
4	«	10	213	2143	46	21,7
5	Растительное масло	0	6	16	4	69,5
6	«	10	533	775938	880	165,2

Изучение адгезии стеклянных волокон в водной среде [150] показало существенное влияние физико-химического модифицирования их поверхности гидрофобизаторами различного типа на прочность контактов. Модифицирование катионактивными ПАВ, приводящее к снижению заряда поверхности в результате адсорбции на ней органического катиона, снижает силы отталкивания между частицами, и способствует росту прочности возникающего контакта. Наоборот, анионактивные ПАВ, повышая заряд поверхности за счет адсорбции органического аниона, снижают контактные взаимодействия. Столь же резкое изменение сил сцепления с изменением природы поверхности частиц и полярности среды обнаруживается и в опытах авторов [360].

Из этого следует, что гидрофобизация поверхности пыли приведет к усилению контактных взаимодействий в водной среде, а, следовательно, ослабит агрегативную устойчивость фосфорсодержащего шлама и будет способствовать коалесценции капель фосфора.

Известно, что фосфор хорошо смачивает пыль в газовой среде и практически не смачивает ее в водной среде [96, 97]. Поэтому целесообразно модифицировать пыль до ее контакта с капельно-жидким фосфором. В этом случае предотвращается смачивание пыли как фосфором, так и водой во время конденсации, чем и достигается полнота ее исключения из процесса стабилизации эмульсии фосфор-вода.

Выбор гидрофобизатора осуществлялся нами по следующим признакам:

– гидрофобизатор не должен вступать во взаимодействие с водой и фосфором;

– не должен растворяться ни в воде, ни в фосфоре;

– энергия адгезии гидрофобизатора к коттрельной пыли должна быть больше энергии адгезии фосфора к пыли;

– гидрофобизатор должен быть дешевым и не дефицитным;

– не должен усиливать коррозионную активность фосфорного шлама;

– не должен быть токсичным, экологически опасным;

– должен легко регенерироваться или обезвреживаться;

– температура кипения должна быть в пределах 350-500°С.

Указанным требованиям удовлетворяют предельные углеводороды нормального строения с числом атомов углерода в цепи 20-25 (т.е. твердые парафины) и некоторые их производные(синтетические жирные кислоты и кубовые остатки окислительной переработки парафинов).

Известно, что краевой угол смачивания соответствующим образом характеризует межфазное взаимодействие на границе трех несмешивающихся фаз.

При нанесении на поверхность твердого тела двух жидкостей, нерастворимых друг в друге, между ними образуется краевой угол, характеризующий относительную способность жидкостей смачивать данное тело, т.е. избирательность смачивания. Очевидно, что та жидкость, которая лучше смачивает поверхность, обладает большим избирательным смачиванием по отношению к данному веществу, т.е. сильнее с ним взаимодействует.

Степень смачивания количественно характеризуется безразмерной величиной, которая для избирательного смачивания определяется по формуле:

$$\text{Cos}\,\theta = \frac{\sigma_{т ж_2} - \sigma_{т ж_1}}{\sigma_{ж_2 ж_1}}, \qquad (10.1)$$

где $\sigma_{т ж_2}$ – поверхностное натяжение на границе твердой фазы с жидкостью 2; $\sigma_{т ж_1}$ – поверхностное натяжение на границе твердой фазы с жидкостью 1; $\sigma_{ж_2 ж_1}$ – поверхностное натяжение на границе двух жидких фаз [356].

Избирательное смачивание более точно показывает соотношение сродства двух жидкостей к твердой поверхности, чем сравнение поверхностных натяжений на границах между твердым телом и каждой жидкостью в отдельности.

Результаты измерения краевого угла смачивания минеральной части шлама фосфором в различных средах представлены в табл. 5.2.

Значение угла смачивания для воды и растворов гидроксида калия и фосфорной кислоты близки к значениям, указанным в литературе [96, 97].

Таблица 10.2. **Избирательное смачивание жидким фосфором минеральной части шлама в различных средах**

Исследуемая среда	Вода	Раствор KOH		Раствор H_3PO_4		Парафин
		pH=8	pH=10	pH=2	pH=1	
Среднее значение угла смачивания, градус	137,6	135,7	117,9	124	121,5	154

Полученное значение краевого угла смачивания фосфором минеральной части шлама в среде парафина говорит о большем сродстве парафина к минеральной части шлама, чем фосфора.

Этот вывод подтверждается и расчетом работы адгезии парафина и фосфора к минеральной части шлама.

Точно рассчитать работу адгезии, т.е. работу разрыва межфазного поверхностного слоя между парафином и мирераль ной частью по уравнению Дюпре-Юнга:

$$Wa = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta) \qquad (10.2)$$

не представляется возможным, так как наши исследования смачиваемости парафином минеральной части шлама показывают практически неограниченное растекание, что говорит об отсутствии состояния равновесия, при котором только и приемлемо уравнение Дюпре-Юнга.

Поэтому принимаем, что работа адгезии равна работе когезии [15] и для парафина работа адгезии составит

$$Wa = Wк = 2\,\sigma_{ж} = 58 \cdot 10^{-3}\ Дж/м^2. \qquad (10.3)$$

В этих же условиях работа адгезии фосфора к коттрельной пыли в водной среде составляет $6{,}8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, т.е. почти на порядок меньше [97].

Таким образом, при совместной конденсации фосфора и парафина в присутствии активной пыли, поверхность последней должна модифицироваться парафином, что предотвращает возникновение контактов ее с фосфором и ведет к снижению шламообразования.

Кроме того, модифицированная парафином пыль всплывает в надшламовый слой благодаря меньшей плотности (плотность парафина 800÷900 кг/м^3), что способствует получению более чистого фосфора.

10.2. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЫЛИ ПЕЧНОГО ГАЗА

Необходимость изучения адсорбционных свойств пыли печного газа вызвана разработкой способа регулирования природы поверхности частиц твердой фазы для исключения их из процесса шламообразования фосфора. Объектом исследования была неуловленная в электрофильтрах пыль, которая в процессе конденсации фосфора составляет основу минеральной части фосфорного шлама (МЧШ).

Анализу подвергалась как необработанная, так и обработанная спирто-бензольной смесью (3:1) пыль. Химический состав пыли, %:

P_2O_5 – 28,4; SiO_2 – 26,7; CaO – 9,8; Mg – 2,8; F – 2,4; C – 2,1; Na_2O – 2,5; K_2O – 9,0; Al_2O_3 – 2,3; Fe_2O_3 – 0,5; SO_3 – 2,4. Адсорбатами были гексан, а также парафин и кубовый остаток от окислительной переработки парафина, характеризующийся числом атомов углерода C_{21} и выше, температура парообразования которых соизмерима с температурой испарения элементного фосфора.

Степень дисперсности исходной и очищенной пыли определяли методом седиментометрии с использованием весов Фигуровского [332]; анализ экспериментальных данных проводили также и по Цюрупе [346]. Адсорбцию паров гексана изучали при 295 К на высоковакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бекра (чувствительность $1{,}67 \cdot 10^{-3}$ г/мм), а паров парафина и кубовых остатков пылью проводили в статических и динамических условиях при температуре 523-573 К на специально собранной высокотемпературной лабораторной установке, которая представляет собой адсорбционную колонну с кварцевыми пружинными весами (чувствительность $6{,}1 \cdot 10^{-4}$ г/мм) и припаянной ампулой для адсорбата; вся система помещена в электропечь и соединена с вакуум-насосом. Температура колонки и ампулы регулируется терморегулятором.

Адсорбцию в динамических условиях проводили следующим образом. Навеску пыли и адсорбата помещали в термостатированные лодочки в трубчатой печи. Реакционная трубка, в которую помещены лодочки, продувалась очищенным подогретым газом (CO_2). Газ, проходя вначале над поверхностью лодочки с адсорбатом, захватывал их пары и далее проходил над поверхностью лодочки с пылью (сорбент). Скорость газа-носителя менялась от 0,5 до 2 л/мин, температура в реакционной зоне менялась от 523 до 573 К; время адсорбции – с 1 до 20 мин. Навеска адсорбата и адсорбента во всех опытах составляла один грамм. Адсорбцию паров сорбатов пылью определяли по привесу лодочки с сорбентом на аналитических весах.

С использованием газоадсорбционного хроматографа ЛХМ-7А методом тепловой десорбции азота определяли удельную поверхность образцов. Установлено, что искомая величина для исходной пыли составляла $(3 \div 5) \cdot 10^3$ м^2/кг, а для очищенной $(10 \div 12) \cdot 10^3$ м^2/кг. По данным истинного и кажущегося удельных весов, вычисляли пористость; она для исходного равна 10,0, а для очищенного – 29,5%. Следовательно, обработка пыли спирто-бензольной смесью привела к удалению

органических веществ, попадающих в пыль вследствие пироллиза битуминозных веществ в сырье [214]. Высвобождение частиц пыли от органических связующих после обработки смесью растворителей способствовало увеличению ее степени дисперсности. Так, при сравнении седиментационных кривых 1%-ной водной суспензии пыли, обработанной и необработанной спирто-бензольной смесью, установлено, что предельное значение радиуса частиц пыли до обработки спирто-бензольной смесью составляет 1,419 мкм, наивероятнейшее значение радиуса частиц 2,11 мкм и максимальное значение радиуса частиц 14,19 мкм, а после обработки эти значения соответственно составляют 0,261, 1,64 и 11,04 (рис. 10.1). Степень полидисперсности частиц пыли до обработки спирто-бензольной смесью равна 10,00, а после обработки 42,29. Время седиментации исходной пыли составило 85 мин, а после обработки спирто-бензольной смесью 275 мин.

Согласно изотерм адсорбции и десорбции (рис. 10.2; 10.3) паров гексана, исходная пыль представляет собой непористый адсорбент. С ростом температуры вакуум тренировки увеличивается предельное значение адсорбции, что связано с ростом капиллярной конденсации

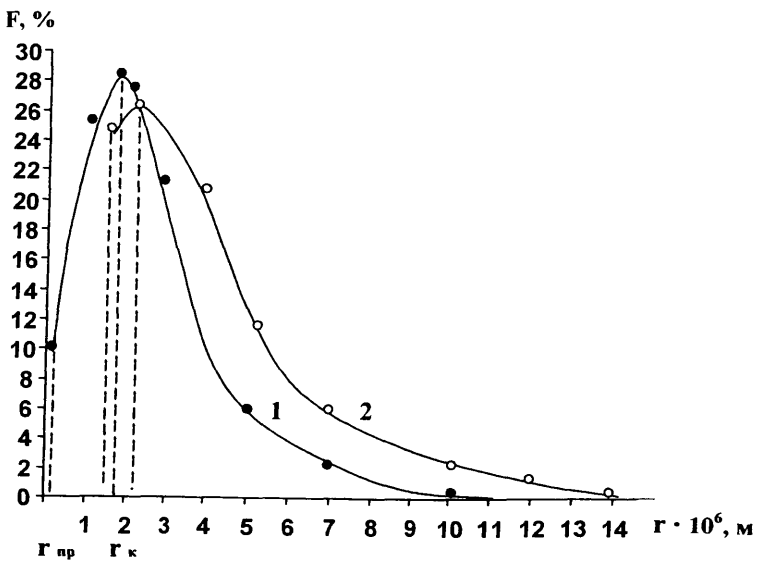


Рис. 10.1. Дифференциальная кривая распределения частиц (F, r) коттрельной пыли до (1) и после (2) обработки спирто-бензольной смесью

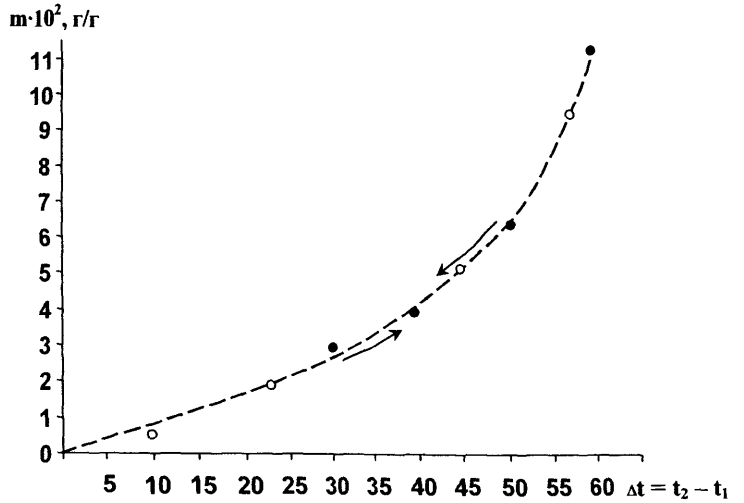


Рис. 10.2. Адсорбция (●) и десорбция (○) паров парафина на пыли печного газа при 623 К

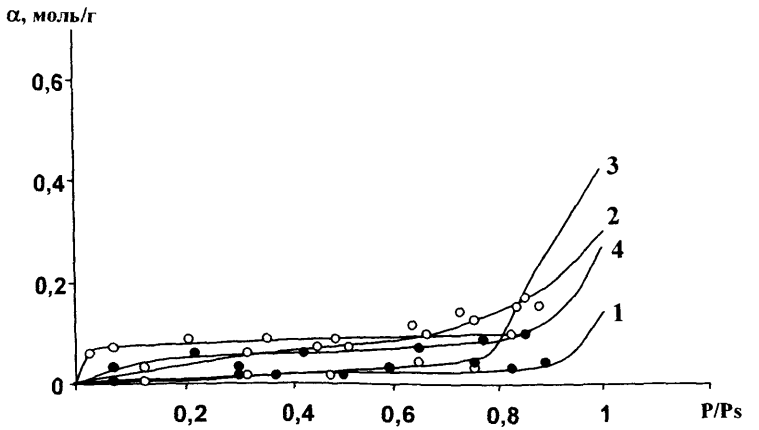


Рис. 10.3. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров гексана на тренированно при 423 К (1), 523 К (2) и 623 К (3) исходной и обработанной спирто-бензольной смесью, тренированной при 623 К (4), пыли

в области $P/Ps \approx 1,0$ во вторичных порах, образованных зазорами контактириующихся частиц [18]. Обработка пыли спирто-бензольной смесью привела к появлению петли гистерезиса на изотермах адсорбции и десорбции, простирающейся до низких относительных значений давлений паров сорбата; длительное замораживание ампулы с адсорбатом жидким азотом приводит к полной десорбции. Если это свидетельствует об отсутствии какой-либо хемосорбции гексана пылью, то появление гистерезисной петли – о высвобождении первичных пор, свойственных необработанной пыли, не раскрывающихся при термической обработке сорбента.

Значение α_s для исходной пыли, оттренированной при одинаковых условиях, в два раза меньше, чем для обработанной смесью растворителей. Это объясняется тем, что термическая обработка пыли привела к удалению органических связующих с поверхности первичных частиц образца, а спирто-бензольная смесь – растворению связующих внутри первичных частиц исходной котрельной пыли, вследствие чего степень дисперсности ее увеличивается в 4 раза.

Адсорбция гексана исходными и очищенными сорбентами наводит на мысль и о возможности адсорбции паров парафина. Однако, как показали эксперименты в области высокотемпературной адсорбции, ни в условиях вакуума, ни в воздухе не происходит поглощение исходной пылью паров парафина, в гомологический ряд которого входит гексан. Если температура адсорбента (T_1) снижается на 10 К по сравнению с температурой всей системы (T_2), то наблюдается поглощение паров парафина на поверхности пыли. Причем количество поглощения с увеличением разности температур $\Delta T = T_2 - T_1$ повышается и, наоборот, с ее уменьшением снижается и происходит удаление поглощенного парафина с поверхности пыли по той же кривой (рис. 10.2). Такой ход кривых адсорбции и десорбции свидетельствует о том, что адсорбционные взаимодействия между частицами пыли и молекулами паров парафина самые низкие – дисперсионные. Несомненно, с ростом ΔT происходит конденсация паров сорбата, вследствие чего образуется его пленка. Последняя адгезионно прилипает к поверхности частиц пыли. Наличие адгезионных процессов, доля которых в данном случае гораздо меньше, чем когезионных сил, свидетельствует об адсорбации паров парафина.

Согласно кинетики высокотемпературной адсорбции паров сорбатов поверхностью пыли вначале рост адсорбции во времени линейный, а затем наступает адсорбционное насыщение (рис. 10.4). Причем с ростом температуры скорость поглощения замедляется, то же самое можно сказать и о предельном значении сорбции, которое в данном случае представляет предельное динамическое насыщение (табл. 10.3). Предполагая, что скорость массообмена между твердой и газовой фазами (скорость адсорбции) велика по сравнению со скоростью газа-носителя и пренебрегая поглощением CO_2 пылью, адсорбцию в данном случае можно рассматривать как равновесную, что принято в хроматографии [231]. На основании данных по кинетике адсорбции и определяя концентрацию сорбата в потоке газоносителя, которую находят отнесением количества испарившегося вещества к объему газо-носителя за определенное время адсорбции,

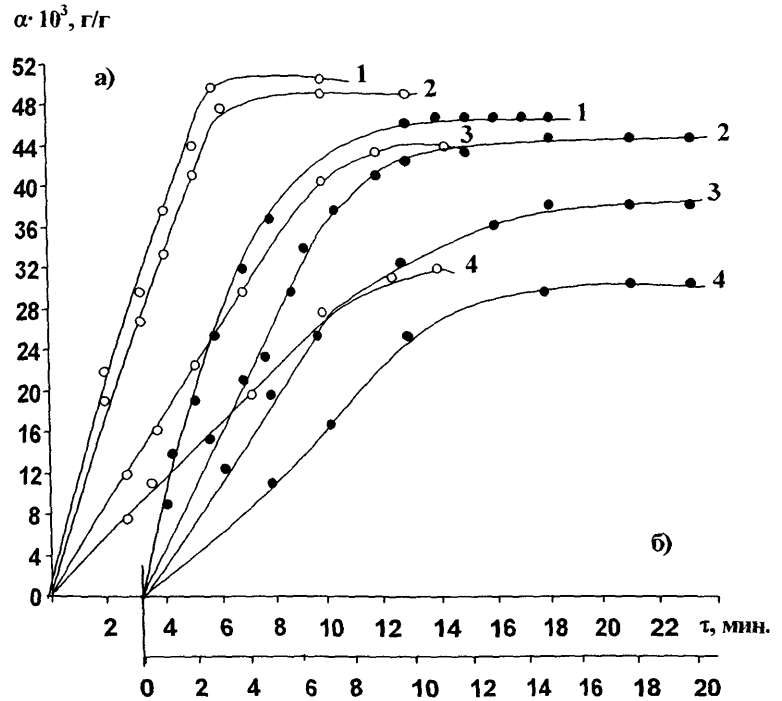


Рис. 10.4. Кинетика адсорбции паров кубового остатка (а) и парафина (б) на пыли печного газа. Т = 523 К; 1 – 0,5 л/мин; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0

Таблица 10.3. **Влияние скорости газа-носителя на значение времени насыщения (τ_0, мин), предельное значение адсорбции ($\alpha \cdot 10^{-3}$ г/г) и скорость поглощения (Va, г/мин·г) паров сорбатов пылью**

Сорбат	Температура, К	Скорость газа-носителя, л/мин					
		0,5			1,0		
		τ_0	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$Va \cdot 10^3$	τ_0	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$Va \cdot 10^3$
1	2	3	4	5	6	7	8
Парафин	523	8	45	7,6	11	44	5,2
Парафин	573	12	42	8,5	16	41	7,0
Кубовый остаток	523	7	49	5,0	9	48	4,2
Кубовый остаток	573	10	45	3,4	14	44	2,4

Сорбат	Температура, К	Скорость газа-носителя, л/мин					
		1,5			2,0		
		τ_0	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$Va \cdot 10^3$	τ_0	$\alpha \cdot 10^{-3}$	$Va \cdot 10^3$
1	2	9	10	11	12	13	14
Парафин	523	12	37	2,7	14	16	1,06
Парафин	573	20	27	2,1	22	12	0,70
Кубовый остаток	523	12	43	2,1	14	32	1,36
Кубовый остаток	573	15	37	2,0	16	28	1,00

Примечание Скорость адсорбции рассчитывали как тангенс угла наклона прямолинейных участков кинетических кривых в координатах α-τ.

построили изотермы адсорбции паров парафина и кубового остатка пылью (рис. 10.5). Видно, что в конечном итоге пары кубового остатка больше поглощаются пылью, чем пары парафина, а в начальной области изотермы, наоборот, пары кубового остатка меньше и медленее поглощаются, чем пары парафина. Экспериментальные данные хорошо линеаризуются в координатах Лэнгмюра. При этом константы уравнения адсорбции $c/\alpha = \alpha + bc$ имеют следующие значения:

Сорбат	Температура опыта, К	α	b
Парафин	523	0,1	20,4
	573	0,2	24,6
Кубовый остаток	523	0,3	16,8
	573	0,5	18,7

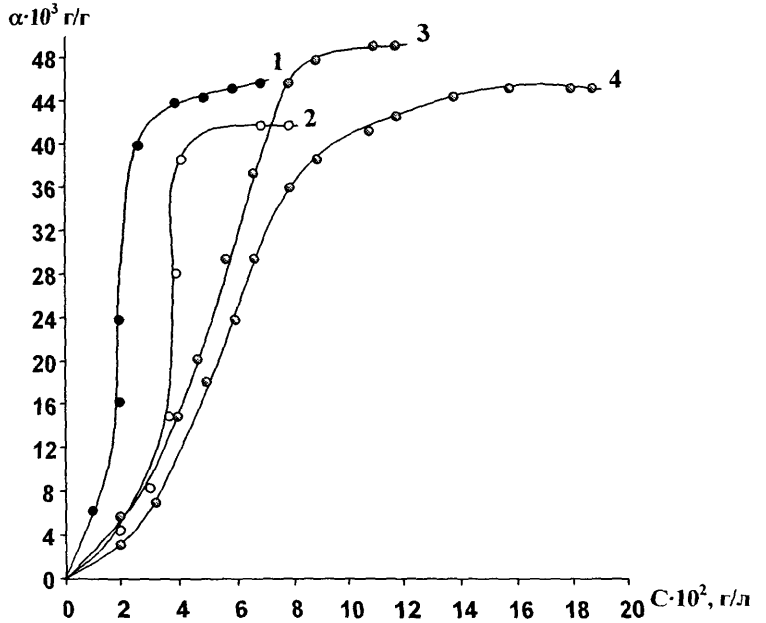


Рис. 10.5. Изотермы адсорбции паров парафина и кубовых остатков на коттрельной пыли. Условия опыта: 1 – парафин Т = 523 К; 2 – парафин Т = 573 К; 3 – куб. остаток Т = 523 К; 4 – куб.остаток Т = 573 К

Значения «b», представляющее собой сродство сорбента к данному сорбату, в случае парафина больше, чем и можно объяснить большую адсорбцию паров парафина в начальной области изотермы.

Рис. 10.5. можно рассматривать и как «выходные кривые», поскольку адсорбция протекает в динамических условиях. Согласно [271], определяли значение тангенса угла наклона кривых по отношению к оси «С». При этом для кривых 1.2.3 и 4 получены значения 6,0; 3,4; 2,4 и 2,3 соответственно. Следовательно, пыль по отношению к парам парафина является крупнопористым адсорбентом, а по отношению паров кубового остатка – среднепористым. Такое отличие в поведении одного и того же сорбента свидетельствует о различии в размерах молекул продуктов возгона парафина и кубового остатка: размеры молекул последних гораздо больше, чем таковых для парафина.

На основании вышеизложенного можно заключить, что если в зону движения печного газа до системы орошения ввести пары парафина или кубового остатка его окислительной переработки, то поверхность твердых частичек будет покрываться пленкой этих сорбентов, и тем самым будет иметь место гидрофобизация поверхности, что ведет к снижению взаимодействия паров фосфора с частичками пыли, а это должно снижать процесс шламообразования при последующей конденсации фосфора из газовой фазы.

10.3. ПОДАВЛЕНИЕ ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ ФОСФОРА МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ПЫЛИ ПАРАФИНОМ

Лабораторные исследования шламообразующей способности пыли, обработанной парами парафина, проводили по ранее описанной методике.

Содержание фосфора в полученном шламе определялось методом отгонки при температуре 580-600 К в специальном металлическом патроне и конденсации испарившегося фосфора под водой.

Степень перехода фосфора в шлам определяли по формуле:

$$\xi = \frac{Сш \cdot Vш \cdot \rho ш}{m_ф}, \qquad (10.4)$$

где ξ – степень перехода в шлам, %; Сш – содержание фосфора в шламе, %; Vш – объем шлама, м^3; ρш – плотность шлама, кг/м^3; $m_ф$ – навеска фосфора, кг.

Результаты опытов представлены в табл. 10.4 и на рис. 10.6.

Из данных таблицы видно, что предварительное модифицирование поверхности пыли парафином приводит к резкому снижению

Таблица 10.4. **Зависимость степени перехода фосфора в шлам от соотношения парафин:пыль**

№ п/п	Соотношение парафин : коттрельная пыль	Концентрация фосфора в шламе, %	Степень перехода фосфора в шлам, %
1	0,00	64,8	24,3
2	0,01	62,3	23,2
3	0,03	64,2	16,8
4	0,07	66,1	10,0
5	0,1	79,3	2,8

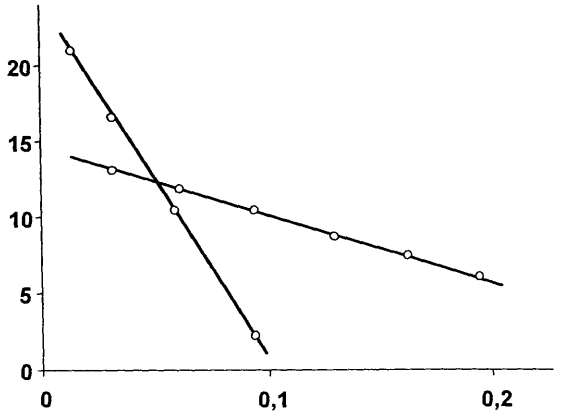


Рис. 10.6 Зависимость степени перехода фосфора в шлам (Рф) от отношения парафин:котрельная пыль. 1 – лабораторные испытания; 2 – испытания на пилотной установке

степени перехода фосфора в шлам. Уравнение зависимости степени перехода фосфора в шлам от отношения парафин:пыль (Пк) выглядит следующим образом:

$$\xi = 24{,}451 - 215{,}01\ \text{Пк}. \qquad (10.5)$$

Коэффициент корреляции составляет 0,996.

Таким образом, лабораторные испытания полностью подтвердили теоретическое обоснование процесса снижения шламообразования фосфора при модифицировании поверхности коттрельной пыли. Действительно, предварительная обработка поверхности пыли парафином при соотношении парафин:пыль, равном 0,1, снизило степень перехода фосфора в шлам почти в 10 раз.

Испытание процесса шламоподавления путем модифицирования поверхности пыли парафином проводили на пилотной установке, моделирующей промышленный процесс (см. рис. 10.7).

Азот через ротаметр 1 проходит сквозь сетку, на которую шнеком 3 подается коттрельная пыль из бункера 4. Пылегазовая смесь поступает в кварцевый реактор 5, где подогревается до температуры 473-523 К, насыщается парами парафина, поступающими из обогреваемой ванночки 6, затем насыщается парами фосфора, поступающими из обогреваемой ванночки 7, и направляется в первый конденсатор 8, куда на насадку подается горячая вода, и через второй конденсатор и вакуум-насос выбрасывается в атмосферу.

Фосфор и шлам собираются в емкостях под конденсаторами.

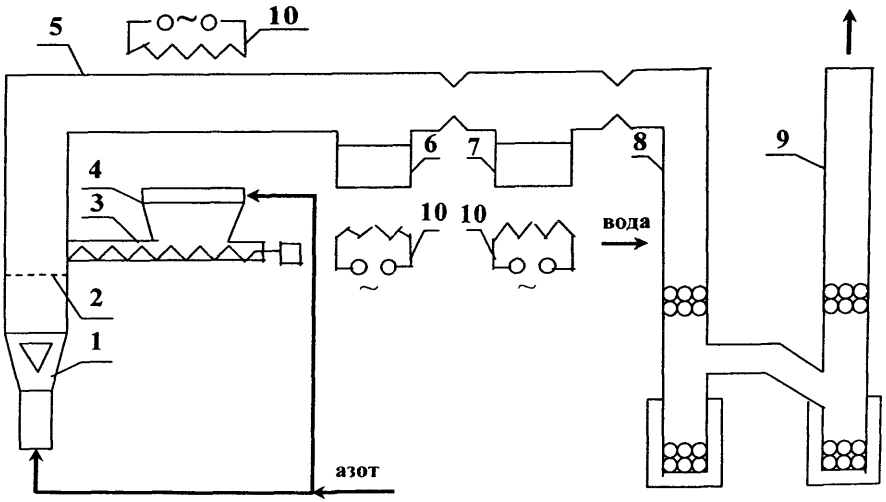


Рис. 10.7. Принципиальная схема пилотной установки конденсации фосфора в присутствии коттрельной пыли и парафина: 1 – ротаметр; 2 – сетка; 3 – шнек; 4 – бункер коттрельной пыли; 5 – смеситель; 6 – испаритель парафина; 7 – испаритель фосфора; 8, 9 – конденсаторы; 10 – нагревательные элементы

Предварительно измерялась скорость испарения парафина и фосфора из ванночек при определенных температурах. Изменяя температуру в ванночках, изменяли содержание парафина и фосфора в газовой фазе, поступающей на конденсацию.

Изменение соотношения парафин:пыль достигалось изменением подачи пыли на решетку при постоянной скорости испарения парафина.

Содержание фосфора и минеральной части в шламе определяли по вышеописанной методике.

Результаты испытаний представлены в табл. 10.5 и рис. 10.6.

Уравнение зависимости степени перехода фосфора в шлам от отношения парафин-пыль ($П_к$) имеет следующий вид:

$$\xi = 14{,}7 - 38{,}9\ П_к\ . \qquad (10.6)$$

Коэффициент корреляции составляет 0.953.

Таким образом, результаты как лабораторных, так и пилотных испытаний подтверждают, что модифицирование поверхности коттрельной пыли приводит к снижению шламообразования фосфора в 9-10 раз. При этом высокие коэффициенты корреляции показывают высокую

Таблица 10.5. **Результаты испытаний на пилотной установке**

№ п/п	Расход пыли, кг/мин·10^6	Отношение парафин:пыль, $П_к$	Расход фосфора, кг/мин·10^3	Расход азота, $м^3$/мин·10^6	Степень перехода фосфора в шлам, %
1	3,0	0,0	1,0	3,0	18,3
2	3,0	0,01	1,0	3,0	17,2
3	2,5	0,03	1,0	3,0	14,3
4	2,0	0,07	0,8	2,5	10,1
5	2,0	0,1	0,8	2,5	5,2
6	2,0	0,2	0,8	2,5	4,2
7	2,0	0,4	0,8	2,5	2,1

степень тесноты линейной зависимости уровня шламообразования от степени модифицирования поверхности.

Для уточнения необходимого расхода парафина нами были измерены характеристики поверхности коттерльной пыли, модифицированной парафином в разной степени.

Результаты представлены в табл. 10.6. Показано, что краевой угол смачивания фосфором коттрельной пыли, обработанной парафином, имеет линейную зависимость от $П_к$:

$$\theta = \alpha + bП_к, \qquad (10.7)$$

где θ – краевой угол смачивания при достаточно высоком коэффициенте корреляции (табл. 10.7).

При значении $П_к$, равном 0,1 и 0,2, величины краевого угла смачивания практически не отличаются друг от друга и близки к краевому углу смачивания фосфором парафина в воде 97,2°. Среднеарифметическое значение $П_к$ составляет 0,1. Следовательно, уже при $П_к$,

Таблица 10.6. **Краевой угол смачивания фосфором коттрельной пыли**

№ п/п	Отношение парафин:пыль, $П_к$	Температура, К				
		323	333	343	359	363
1	0.00	147.0	145.0	144.0	142.0	141.0
2	0.01	127.0	126.4	121.8	123.7	119,0
3	0.03	121.4	116.6	117.9	112.4	109.9
4	0.07	115.9	110,1	115.2	108,2	106,6
5	0,10	107.21	103,7	94,9	102,2	90,8
6	0,20	105.1	96,0	94,0	99,3	91,2

Таблица 10.7. **Значение коэффициентов уравнения регрессии и корреляции и значение $П_к$ при $\theta = 97{,}2^0$**

№ п/п	Температура, К	A	B	Коэффициент корреляции	$П_к$
1	323	136,99	-316,04	- 0,889	0,126
2	333	133,4	- 310,57	- 0,812	0,116
3	343	133,89	- 360,29	- 0,866	0,10
4	353	131,43	- 326,64	- 0,877	0,10
5	363	130,06	- 395,15	- 0,901	0,08

равном 0,1, практически вся поверхность минеральных частиц покрыта парафином, что совпадает с данными табл. 10.5.

Считая, что основное взаимодействие паров парафина с котрельной пылью происходит во втором поле электрофильтра, можно предложить следующую формулу для расчета расхода парафина на тонну фосфора:

$$Кп = 250(1 - К_1) \cdot П_К \cdot К_2, \qquad (10.8)$$

где Кп – расходный коэффициент парафина, кг/т фосфора; 250 – количество коттрельной пыли в газе, выходящем из печи в расчете на 1 т фосфора, кг/т; $К_1$ – коэффициент очистки печного газа от пыли в 1-поле; $К_2$ – коэффициент запаса, учитывающий отклонения от оптимального режима работы печи, $К_2 = 1{,}34$.

При коэффициенте очистки печного газа от пыли в первом поле электрофильтра, равном 0,7, расход парафина на тонну фосфора составит

$$Кп = 250(1 - 0{,}7) \cdot 0{,}1 \cdot 1{,}34 = 10 \text{ кг}.$$

Чем эффективнее работает электрофильтр, тем меньше потребуется парафина для модификации поверхности пыли

10.4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Промышленные испытания подавления шламообразования проводились в печном цехе № 3 Джамбулского производственного объединения ДПО «Химпром» на руднотермических печах РКЗ – 48Ф.

В качестве модификатора были использованы твердый парафин общей формулы $C_{25}H_{52}$ и кубовые остатки окислительной переработки парафинов с содержанием атомов C_{21} и выше.

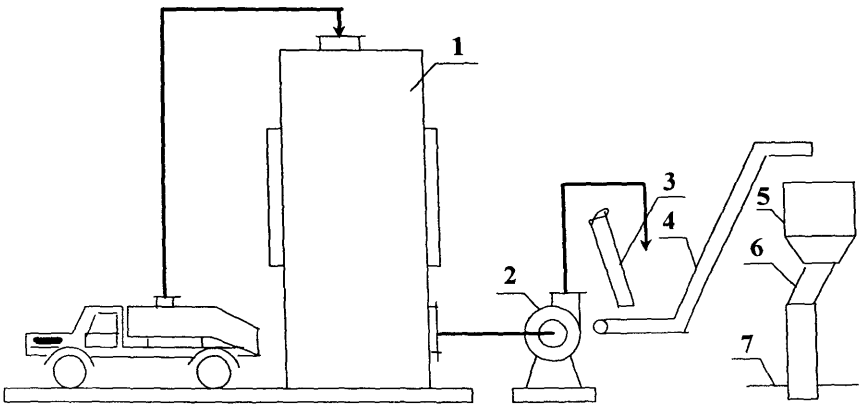


Рис. 10.8. Схема подачи парафина в руднотермическую печь:
1 – расходный бак с обогреваемой рубашкой; 2 – насос; 3 – течка подачи шихты;
4 – ленточный конвейер для шихты; 5 – загрузочный бункер;
6 – течка для шихты; 7 – элемент крышки руднотермической печи

Модификатор принимался в приемный бак (рис. 10.8) емкостью 25 м^3, где плавился паром при температуре 333 К и с помощью насоса 2, сблокированного с дозатором шихтового отделения, через форсунки разбрызгивался на поверхность шихты, движущейся по транспортной ленте. Насос 2 включался автоматически при включении дозатора шихты и отключался при его остановке. Регулирование расхода парафина или кубового остатка производилось вентилем, расположенным перед форсункой. Контроль расхода модификатора производился методом сечения струи через каждые 0,5 ч работы. Расход модификатора составлял 0,05-0,1% от веса шихты. Контроль выхода фосфора и шлама проводился замером их уровней в ваннах конденсации каждую смену перед откачкой и осуществлялся ОТК цеха № 3 и работниками центральной лаборатории объединения.

Предварительно в течение месяца были сняты базовые показатели цеха при работе без подачи модификатора в печь.

В процессе промышленных испытаний нами замерялись значения запыленности печного газа до и после электрофильтров, уровни фосфора и шлама в ваннах конденсации, содержание фосфора в шламе, а также регистрировались технологические показатели процесса получения фосфора: выработанная мощность, температура под сводом

печи, вольтамперные характеристики электрофильтров. Замер запыленности осуществлялся с помощью специального устройства методом внешней фильтрации.

Промышленные испытания проводились в три этапа: первый этап проводился на 12 системе печи № 6 цеха № ДПО «Химпром» в октябре-ноябре 1983 года, второй этап – на печах № 5 и № 6 цеха № 3 в октябре-ноябре 1984 года, а третий этап – в апреле 1985 года.

На первых двух этапах в качестве модификатора в шихту подавали парафин, а на третьем – кубовые остатки окислительной переработки парафинов.

На первом этапе испытаний было загружено 835 кг парафина на 2284 т фосфора. В балансовый период расход парафина от веса фосфорита составил около 0,05%. Запыленность газа на выходе из электрофильтра снизилась до 1,66-11,93 г/нм^3 (в среднем до 8,8 г/нм^3) по сравнению с периодом работы без парафина 19,39-47,28 г/нм^3 (в среднем 37,46 г/нм^3). Прямой выход фосфора в ваннах конденсации повысился в 2,5-3 раза по сравнению с базовым периодом.

За балансовый период второго этапа испытаний было загружено 4000 кг парафина на 4351 т фосфорита, что составило 0,092% от веса фосфорита. Запыленность печных газов до и после электрофильтров за базовый период составила соответственно 101,4 и 27,55 г/нм^3, а в период испытаний запыленность на выходе из электрофильтра составила 11,6 г/нм^3 (средние данные за 10 замеров). Выход фосфора в ваннах конденсации повысился в 3,7 раза (62,5 вместо 16,5% за базовый период).

На третьем этапе испытаний переработано около 12 тыс. т шихты и израсходовано около 8 т кубовых остатков окислительной переработки парафинов. Средний расход кубовых остатков от веса шихты составил 0,066%. Прямой выход фосфора в ваннах конденсации печи № 5 в 2-4 раза выше, чем на других печах.

Таким образом, результаты испытаний на крупных промышленных печах РКЗ-48Ф подтвердили эффективность применения парафина и продуктов его окислительной переработки (кубовых остатков) для подавления шламообразования при производстве фосфора.

Глава XI

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

11.1. ДЕМУЛЬГАТОРЫ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Высокая устойчивость фосфорных эмульсий вызвана, как было детально рассмотрено выше, образованием на каплях эмульгированного фосфора фазы защитных слоев, обладающих высокими структурно-механическими свойствами и механически препятствующих агрегированию и слиянию капель.

Для успешного разрушения эмульсий, т.е. для обеспечения полной коалесценции капель при их столкновениях, обязательным условием является резкое снижение прочности защитных слоев. Это происходит под воздействием температуры и специальных ПАВ – реагентов-деэмульгаторов.

Повышение температуры уменьшает прочностные свойства защитных слоев без принципиальных изменений их структуры. Однако этим способом можно разрушить слабостабилизированные эмульсии, где в качестве стабилизаторов выступают легкоплавкие парафины. В этом случае изменения в слое, очевидно, заключается в частичной пептизации, т.е. в переходе в коллоидно-растворимое состояние отдельных компонентов гелеобразного слоя и в растворении микрокристаллов парафина. Для большинства фосфорных шламов снижение прочности защитных слоев под влиянием температуры оказывается таким, что только крупные капли коалесцируют при столкновениях из-за повышенного значения силы сдавливания, возникающей в месте их соприкосновения. Как показано в работе [258], сила взаимодействия двух капель, движущихся с различными скоростями, в момент их столкновения приблизительно пропорциональна четвертой степени радиуса. Поэтому с уменьшением размеров капель сила их взаимодействия в момент столкновения недостаточна для разрушения защитных оболочек, хотя и ослабленных повышением температуры.

Глубокое изменение в структуре защитных слоев, приводящее к резкому снижению прочностных свойств и полному устранению

защитного действия, вызывается введением в фосфорную эмульсию ПАВ – реагентов – деэмульгаторов.

При введении реагентов-деэмульгаторов в фосфорную эмульсию на границе раздела фосфор-вода протекают следующие процессы:

1. Инверсия смачивания поверхности твердых частиц, входящих в состав защитных слоев, в результате чего частица будет целиком смачиваться водой и втягиваться полностью внутрь этой фазы.

2. Адсорбционное вытеснение более поверхностно-активным реагентом молекулярных и коллоидных эмульгаторов, адсорбировавшихся на границе раздела фаз. Одновременно реагент должен оказывать пептизирующее действие на гели этих эмульгаторов, т.е. адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, способствовать их диспергации в объемных фазах эмульсии. В результате этих процессов состав поверхностного слоя на границе раздела вода-фосфор претерпевает коренные изменения. Все природные эмульгаторы, входящие в состав, оказываются удалением с границы раздела в объемные фазы, и их место занимает слой адсорбированных молекул реагента-деэмульгатора.

При этом, этот слой не должен оказывать заметное стабилизирующее действие на капли фосфора, эмульгированные в воде, т.к. в противном случае реагент-деэмульгатор, разрушив защитные слои природных эмульгаторов, сам будет стабилизировать эмульсию фосфора в воде.

Разнообразие структурных элементов, входящих в состав защитных слоев и преобладание у различных фосфорных шламов тех или иных природных эмульгаторов затрудняют создание универсального деэмульгатора, эффективно разрушающего эмульсии различных шламов. Реагент-деэмульгатор как поверхностно-активное вещество проявляет в зависимости от строения и химической природы полярной и неполярной частей молекулы, а также условий применения, преимущественно какое-либо одно действие. Поэтому данный реагент-деэмульгатор может оказаться эффективным только в отношении одной группы фосфорных эмульсий, очевидно содержащих природные эмульгаторы в большинстве случаев с одним и тем же механизмом защитного действия, например «бронирующие» твердые эмульгаторы. В отношении же фосфорных эмульсий с другим механизмом защитного действия природных эмульгаторов, например, молекулярно-коллоидных, адсорбирующихся на поверхности капель за счет своей поверхностной активности, этот реагент-деэмульгатор может оказаться малоэф-

фективным. Он, являясь хорошим смачивателем, будет разрушать эмульсии, защищенные «бронирующими» эмульгаторами, при небольших удельных расходах, и в тоже время, обладая посредственными поверхностно-активными свойствами на границе раздела фосфор-вода, может оказаться вообще непригодным для разрушения эмульсий, защищенных «адсорбционными» природными эмульгаторами.

Поэтому, хотя создание «универсального» деэмульгатора и является весьма желательным, но, согласно изложенному выше, он оказался бы менее эффективным, чем «специфические» деэмульгаторы, созданные специально для разрушения данной группы фосфорных шламов, содержащих природные эмульгаторы с родственным механизмом защитного действия.

Исторически сложилась довольно условная классификация способов деэмульгирования различных эмульсий на механические (фильтрация, центрифугирование, перемешивание), электрические (интенсивное соударение капелек эмульсии, приобретающих разноименные заряды под влиянием переменного электрического поля высокого напряжения), термические (понижение вязкости жидкой среды, а также вязкости стабилизирующих оболочек на поверхности капелек эмульсии с повышением температуры) и химические (обработка реагентами-деэмульгаторами). Различают еще трубную и пенную деэмульсацию [324, 325]; термомеханическую деэмульсацию [323] и деэмульсацию методом обращения фаз [296, 327] и др.

В основу подобной классификации методов разрушения эмульсий положена та или иная отличительная особенность выбранного метода интенсификации процесса коалесценции капель.

Обычно в процессе деэмульсации выделяют три основные стадии – разрушение бронирующих оболочек, укрупнение капель и разделение фаз [213]. Только с применением реагентов-деэмульгаторов достигается необходимое разрушение бронирующих оболочек природных стабилизаторов эмульсии, т.е. обеспечивается эффективное осуществление основной стадии процесса, от которой зависят и все остальные стадии.

Несмотря на большую практическую важность, теория разрушения эмульсий с помощью ПАВ-деэмульгаторов еще недостаточно разработана.

Согласно современным представлениям, разрушение эмульсии происходит по двум причинам [15]: коалесценции и молекулярной

перегонки маленьких капелек в большие. Против заметного влияния молекулярной перегонки говорит тот факт, что эмульсии, стабилизированные разными ПАВ, имеют различную устойчивость, хотя ПАВ не оказывает влияния на давление насыщенного пара растворителей, взаимную растворимость фаз и на скорость перехода молекул через поверхность раздела жидкость-жидкость, что могло бы повлиять на скорость молекулярной перегонки.

Как всякий кинетический процесс, коалесценция определяется движущей силой и сопротивлением. Эмульсии разрушаются благодаря стремлению адсорбционной пленки, разделяющей фазы, уменьшить свободную энергию за счет сокращения поверхности. Как и свободная жидкость, прослойки между капельками эмульсии стремятся собраться в каплю. Таким образом, межмолекулярные силы и поверхностное натяжение создают тенденцию к коалесценции.

Так как при коалесценции происходит десорбция ПАВ, то препятствием ему является работа адсорбции, т.е. силы, удерживающие молекулы ПАВ на поверхности раздела фаз. Прямой зависимости между устойчивостью эмульсии и поверхностным натяжением не наблюдается, т.к. с понижением последнего уменьшается как движущая сила коалесценции, так и работа адсорбции согласно формул

$$W = RT\ \ell n \frac{\Gamma}{\delta C} \quad \text{и} \quad W = RT\ \ell n \frac{\Gamma}{\delta C} + \frac{\Delta\delta}{\Gamma m} \qquad (11.1)$$

В настоящее время общепринятой теорией, объясняющей механизм действия деэмульгатора, является теория, разработанная академиком Ребиндером П.А. и его школой [299,323]. Согласно этой теории, при взаимодействии деэмульгатора с эмульсией происходят следующие процессы: молекулы реагента-деэмульгатора, обладая большей поверхностной активностью, чем природные стабилизаторы эмульсии, вытесняют их с границы раздела фаз. При этом молекулы деэмульгаторов должны предварительно разрушить (пептизировать) прочные гелеобразные слои этих стабилизаторов. Адсорбируясь на коллоидных или грубодисперсных частицах природных стабилизаторов эмульсии, молекулы деэмульгатора изменяют их смачиваемость, что способствует переводу этих частиц с границы раздела фаз в объем водной фазы.

Образующиеся на их месте адсорбционные слои из молекул деэмульгатора практически не обладают заметными структурно-

механическими свойствами, что и способствует коалесценции капель при их контакте друг с другом.

Такой механизм хорошо объясняет деэмульгирующие свойства кислот, спиртов и т.д.

Однако часто дисперсную систему разрушают ПАВ, сами являющиеся хорошими стабилизаторами. В зависимости от условий добавление второго ПАВ может привести как к разрушению, так и к стабилизации эмульсии. Это характерно как для ПАВ-стабилизаторов, так и для ПАВ-деэмульгаторов неколлоидного типа.

Одним из условий ПАВ как эмульгатора является превалирование диаметра полярной группы над диаметром неполярной для прямых эмульсий и наоборот для обратных. Благодаря этому, ПАВ искривляет поверхность в сторону непрерывной фазы. При добавлении небольших количеств второго ПАВ (деэмульгатора) его молекулы адсорбируются на поверхности раздела фаз совместно с молекулами ПАВ-эмульгатора, вследствие чего количество образующейся эмульсии и ее устойчивость увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ-деэмульгатора в системе его молекулы вытесняют эмульгатор с поверхности капель и ликвидируют изгибающий момент. Происходит выравнивание поверхности, образуется эмульсия с крупными каплями и менее устойчивая. При еще больших концентрациях деэмульгатора эмульсия обращается.

Такой механизм действия деэмульгатора в сочетании с первым объясняет все факты. Кроме того, что особенно важно, с его помощью можно подобрать деэмульгатор к определенному эмульгатору. Концентрация деэмульгаторов, необходимая для разрушения эмульсий, определяется опытным путем.

Исходя из вышеизложенного, реагент-деэмульгатор должен обладать следующими свойствами:

– не должен быть эмульгатором, но должен иметь достаточную поверхностную активность, чтобы вытеснить с границы раздела фаз полярные компоненты слоя (смолы, асфалтены и др), а также пептизировать их в случае перехода в гелеобразное состояние;

– должен изгибать поверхность в сторону, противоположную эмульгатору, для чего он должен растворяться молекулярно или коллоидно хотя бы в одной из фаз, образующих эмульсию;

– должен иметь такую геометрию молекул, чтобы компенсировать «клин» эмульгатора;

– гидрофилизировать поверхность твердых компонентов слоя («бронирующих эмульгаторов») и обеспечивать переход их полностью в водную фазу;

– образовывать на границе раздела фаз адсорбционные слои с низкими структурно-механическими свойствами, не способными стабилизировать эмульсии как прямого, так и обратного типа.

Кроме того, реагенты-деэмульгаторы должны быть доступными для получения их в промышленном масштабе, транспортабельными, не должны вызывать коррозию оборудования и трубопроводов, не ухудшать качество фосфора после обработки, не терять деэмульгирующую способность при нагревании и в присутствии солей, содержащихся в конденсационной воде.

Прежде чем перейти к подбору деэмульгаторов для разрушения фосфорных шламов и выделению из них фосфора остановимся на физико-химических закономерностях стабилизации и разрушения фосфорных эмульсий.

11.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПАВ

Процессы стабилизации и разрушения фосфорных эмульсий контролируются поверхностными силами, в основе которых лежит явление смачивания.

Характерной особенностью дисперсных систем, имеющих трехфазный периметр смачивания, является наличие краевого угла смачивания, величину которого можно использовать для количественной оценки действующих поверхностных сил. При взаимодействии с твердой поверхностью и образовании точечного контакта капля фосфора начинает деформироваться и растекаться по твердой поверхности под влиянием молекулярных сил взаимодействия, которое характеризуется краевым углом смачивания. Плотной упаковке частиц, т.е. их сближению на поверхности капель фосфора и контактному взаимодействию друг с другом способствуют капиллярные силы смачивания [273], действующие вдоль поверхности капли на периметр смачивания частиц в точке трехфазного контакта и обусловленные поверхностным натяжением.

Согласно [185], работу смачивания твердой поверхности каплей фосфора можно определить по формуле

$$\Delta G > -4\pi r^2 к\, \delta_{в\text{-}ф} \left[1 - \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}\right)^{1/3}\right], \qquad (11.1)$$

где $\delta_{в\text{-}ф}$ – межфазное поверхностное натяжение на границе вода-фосфор; θ – краевой угол смачивания, измеренный со стороны фосфора.

Это двучленное уравнение в общем виде можно представить в виде

$$\Delta G > -G\alpha + Gq = -Gсм, \qquad (11.2)$$

в котором первый член характеризует работу адгезии фосфора к твердой поверхности $G\alpha$, второй член – работу деформирования капли фосфора при растекании по твердой поверхности – Gq, а разница двух работ характеризует работу смачивания или работу образования трехфазного периметра смачивания – Gсм. Из этого вытекает, что работа смачивания является результирующей между работой адгезии и работой, затрачиваемой на деформирование при растекании. Причем работа адгезии всегда чуть больше работы деформирования и обе почти одинаково резко изменяются при уменьшении угла смачивания [185]. Поэтому Gсм относительно мала по величине, но все же протекает с уменьшением свободной энергии системы. Это означает, что процесс смачивания твердой поверхности фосфором в воде энергетически более выгоден и должен протекать самопроизвольно.

Если процесс смачивания фосфором твердой поверхности протекает самопроизвольно, то для отрыва твердой частички с поверхности фосфора необходимо затратить дополнительную работу. Полагая, что процесс отрыва капли термодинамически обратим и противоположен процессу смачивания, удельную работу отрыва капли фосфора с твердой поверхности можно выразить, согласно [187], в виде уравнения:

$$\Delta W = \frac{\Delta G}{S^{K}_{вф}} = \frac{\Delta G}{4\pi r^2 к} = W\alpha - Wq = Wсм, \qquad (11.3)$$

где $W\alpha$ – удельная работа адгезии капли фосфора к твердой поверхности; Wq – работа, затрачиваемая на деформирование капли фосфора при отрыве; Wсм – работа смачивания.

$$W\alpha = -\frac{1}{4}\delta_{вф}(1-\cos\theta)(1-\cos^2\theta)\left(\frac{4}{2+3\cos\theta - \cos^3\theta}\right)^{2/3} \qquad (11.4)$$

$$Wq = -\delta_{вф}\left[1 - \left(\frac{1-\cos\theta}{2} + \frac{1-\cos^2\theta}{4}\right)\left(\frac{4}{2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta}\right)^{2/3}\right] \quad (11.5)$$

$$\Delta W = \frac{1}{4}\delta_{вф}(1-\cos\theta)(1-\cos^2\theta)\left(\frac{4}{2+3\cos\theta - \cos^3\theta}\right)^{2/3} +$$

$$+ \delta_{вф}\left[1 - \left(\frac{1-\cos\theta}{2} + \frac{1-\cos^2\theta}{4}\right)\left(\frac{4}{2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta}\right)^{2/3}\right] \quad (11.6)$$

Работа отрыва капли фосфора, рассчитанная по этой формуле Смирновой Н.А. [207], составляет $43{,}89 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, а для известных адсорбентов работа отрыва воды от их поверхности редко превышает $100 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. Из сопоставления этих работ следует, что частица твердой фазы будет легче отрываться с межфазной границы в водную фазу.

Работа адгезии является одним из основных энергетических барьеров, который необходимо преодолеть при отрыве твердой частички с поверхности капли фосфора. Анализ уравнения [11.6], выполненный в работе [187], показывает, что при постоянном межфазном натяжении величина адгезии при изменении угла смачивания от 1 до 179^0 изменяется от $6 \cdot 10^{-12}\ \delta_{вф}$ до $32 \cdot 10^{-3}\ \delta_{вф}$ Дж/м^2, т.е. почти на 10 порядков, что охватывает большую часть известных взаимодействий от дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса ($\sim 10^{-2}$ Дж/м^2) до связей, обусловленных специфической адсорбцией ПАВ (1÷2 Дж/м^2).

Согласно классической теории П.А.Ребиндера, чтобы твердое тело могло служить эмульгатором, его частички должны смачиваться и дисперсной фазой, и дисперсионной средой. В этом случае они останутся на границе раздела фаз, не переходя в объем одной из них. Условием такого «прилипания» к границе является угол смачивания, который со стороны фосфора в трехфазном контакте должен быть менее 90^0. Согласно А.Ф. Корецкого, область краевых углов для эффективного действия твердых эмульгаторов, обычно находится в пределах 45-135^0 [185] при достаточно высоком значении межфазного натяжения.

Адгезия в этом интервале углов изменяется от $0{,}18 \cdot 10^{-3}$ до $7{,}1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2 при постоянном межфазном натяжении вода-фосфор, равном $\delta_{вф} = 49{,}7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. Природа твердой поверхности по смачи-

ванию при переходе через 90^0 принципиальным образом меняется. При угле смачивания фосфором менее 90^0 она становится гидрофобной, а при угле смачивания более 90^0 – гидрофильной. Это изменение смачиваемости частиц вызывает изменение типа стабилизируемой эмульсии.

Силы закрепления частиц на границе раздела при отрыве их в объем одной из фаз по нормали к поверхности раздела определяются работами смачивания твердой частицы фосфором и водой. Условия, при которых частица может находиться в устойчивом равновесии на границе раздела двух жидких фаз разной полярности, рассмотрены в работах [192-194, 202]. Работу, необходимую для переноса частицы из равновесного положения на границе раздела фаз в объем фосфора, можно рассчитать по формуле [185].

$$W^{Ф} = \pi r^2(1+\cos\theta)^2 \cdot \delta_{вф}\,, \qquad (11.7)$$

а для переноса частиц твердой фазы в объем воды – по формуле:

$$W^{В} = \pi r^2(1-\cos\theta)^2 \cdot \delta_{вф}\,. \qquad (11.8)$$

Теоретический характер изменения величины работы смачивания сферической частицы фосфором и водой при переводе твердой частички в объем одной из фаз в зависимости от краевого угла смачивания при постоянном межфазном поверхностном натяжении фосфор-вода, равном $49{,}7\cdot10^{-3}$ Дж/м^2, показан на рис. 11.1. Согласно этим данным прямые эмульсии образуются при краевых углах смачивания менее 90^0, т.е. когда $W^{Ф} > W^{В}$, и обратные наоборот при углах больше 90^0, т.е. когда $W^{Ф} < W^{В}$. Причем устойчивые эмульсии прямого типа образуются при углах 65-85^0 (заштрихованная область рис. 11.1). При краевых углах близких к 90^0 образуются как прямые, так и обратные эмульсии, но значительно менее устойчивые, что можно объяснить, исходя из рис. 11.2, который показывает зависимость размера капель эмульсии от краевого угла смачивания и размера частиц твердого эмульгатора, рассчитанную по формуле [185, 413]:

$$\frac{S\ нар.}{S\ вн.} = \frac{4\pi R^2}{4\pi(R-d)^2} = \frac{(1+\cos\theta)^2}{(1-\cos\theta)^2}\,, \qquad (11.9)$$

где S нар. и S вн – соответственно наружная и внутренняя поверхности «фазовой пленки»; R – радиус эмульсии; d – диаметр частички твердого эмульгатора; θ – угол смачивания со стороны фосфора.

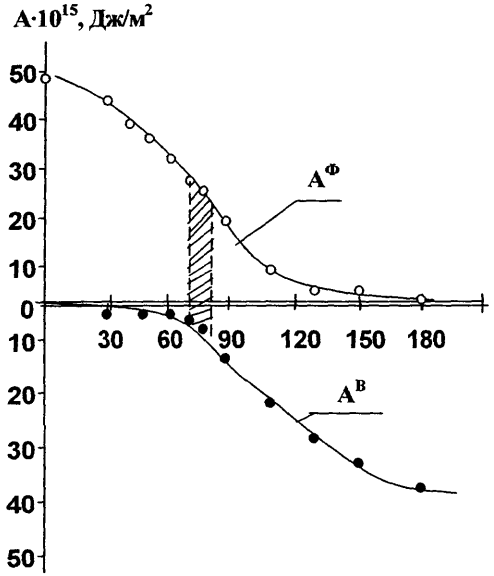


Рис. 11.1. Зависимость работы отрыва твердого эмульгатора с межфазной поверхности в фазу фосфора (АФ) и в водную фазу (АВ) от угла смачиванияю $G = 49{,}7 \cdot 10\text{-}3$ Дж/м^2; $r = 0{,}27 \cdot 10^{-6}$ м; $T = 333$ К. Согласно [172]

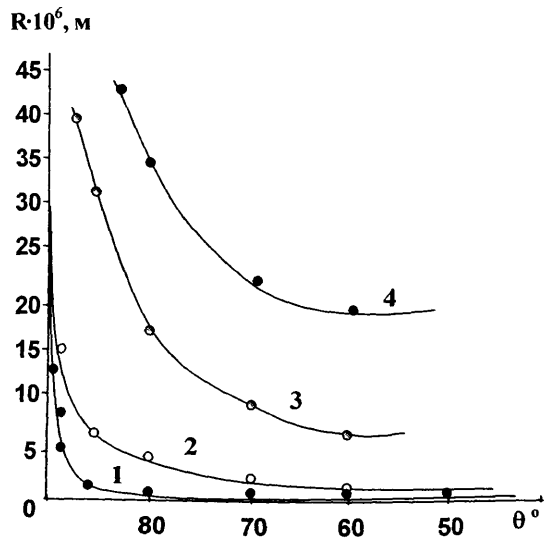


Рис. 11.2. Зависимость радиуса эмульсии от краевого угла смачивания твердого эмульгатора фосфором. Согласно [172, 400].
$1 - r = 0{,}2 \cdot 10^{-6}$; $2 - r = 1 \cdot 10^{-6}$; $3 - r = 5 \cdot 10^{-6}$; $4 - r = 1 \cdot 10^{-5}$

Согласно этого рисунка при углах, близких к 90^0 образуются нестойкие эмульсии, т.к. радиус кривизны эмульсии стремится к бесконечности (Sнар. ≅ Sвн.) независимо от размера частиц стабилизатора, т.е. защитная оболочка не будет искривляться, чтобы стабилизировать эмульсию.

Заштрихованный участок на рис. 11.1 показывает величину каждой из работ смачивания в данном интервале краевых углов, одновременно действующих на частицу, находящуюся на границе раздела фаз при образовании устойчивых прямых эмульсий. Это соотношение работ смачивания было использовано А.Ф. Корецким [185] для характеристики условия закрепления отдельной сферической частицы эмульгатора в межфазном слое и количественной оценки возможности искривления фазовой пленки при образовании эмульсий прямого или обратного типа и названо гидрофильно-олеофильным соотношением (ГОС) поверхностных свойств твердой частицы на границе раздела фаз. Как было доказано впоследствии [203-207] ГОС имеет общий характер и ее можно распространять на весь адсорбционный слой, стабилизированный как твердыми эмульгаторами, так и поверхостно-активными веществами. В последнем случае ГОС выражается отношением работ адсорбции молекул растворимых эмульгаторов на границу раздела фаз.

Для проверки правильности выводов, полученных при рассмотрении теоретических кривых рис. 11.1, мы провели серию экспериментов на различных твердых эмульгатарах, модифицированных асфальто-смолистыми веществами, близкими по свойствам к природным органическим эмульгаторам фосфорных эмульсий. Гистерезисные углы смачивания замеряли при установлении равновесия [186] при температуре 333 К. Результаты приводятся в табл. 11.1.

Из сопоставления данных табл. 11.1 и рис. 11.1 видно,что наиболее стабильная нерасслаивающиеся эмульсии фосфора в воде образуются при углах смачивания фосфором твердого эмульгатора, лежащих между $65\text{-}85^0$. При углах смачивания ниже и выше указанного предела образуются менее устойчивые фосфорные эмульсии за счет уменьшения одной из работ смачивания, удерживающих твердую частичку на межфазной поверхности, и изменения гидрофильно-олеофильного соотношения поверхностных свойств твердой частички на границе раздела фаз.

Таблица 11.1. **Смачиваемость фосфором твердых эмульгаторов в воде при модифицировании последних различными веществами**

Наименование твердых эмульсий	Краевые углы смачивания и устойчивость эмульсий после модифицирования пыли:									
	смолой		мазутом		асфальтенами		смолой нерассл. шлама		смолой расслаив. шлама	
	θн/θо	Ау, %	θн/θо	Ау, %	θн/θо	Ау, %	θн/θо	Ау, %	θн/θо	Ау, %
Коттрельная пыль	72/70	75	75/76	83	77/68	100	79/67	100	94/96	20
МЧШ	68/67	73	77/76	85	78/70	100	77/71	100	98/94	24
Пирофосфат натрия	65/63	67	69/66	78	77/72	100	75/73	90	101/103	26

Примечание θн и θо – соответственно углы натекания и оттекания, измеренные со стороны фосфора; Ау – устойчивость фосфорной эмульсии.

Из изложенного выше следует, что для разрушения фосфорных эмульсий и очистки фосфора от твердых эмульгаторов необходимо уменьшать адгезию фосфора как путем уменьшения его смачиваемости, так и путем резкого снижения величины межфазного поверхностного натяжения до возможного минимума, что достигается применением специальных поверхностно-активных веществ - деэмульгаторов.

Основными параметрами, характеризующими физико-химические свойства ПАВ и их взаимодействие с межфазной поверхностью «фосфор-вода», являются краевые углы смачивания и межфазное поверхностное натяжение [213, 276, 313, 375, 376].

Изменение краевых углов и межфазного натяжения чувствительно отражают все изменения поверхностных свойств твердого тела, позволяя оценивать величину работы смачивания или отрыва капли с твердой поверхности. На существование прямой зависимости между величинами краевых углов смачивания и плотности адсорбционного слоя ПАВ указывалось в ранее проведенных работах [185, 186, 366] и отмечалось, что эта закономерность соблюдается при концентрациях ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Когда концентрация ПАВ выше ККМ, показания краевых углов смачивания становятся менее надежными из-за появления различных структурных осложнений.

Высокую устойчивость эмульсии среди других факторов придают структурно-механические свойства защитных слоев эмульгатора [184, 280, 365]. Однако в некоторых случаях наблюдались отклонения от этой закономерности, т.е. при относительно высокой прочности межфазного слоя устойчивые эмульсии не образовывались. А.Ф. Корецкий [185] предлагает подходить к изучению структурно-механических свойств защитных слоев твердых эмульгаторов с изучения соотношения работ смачивания твердых частиц или сил отрыва частиц с границы раздела фаз, выраженных в системе ГОС, в сопоставлении с устойчивостью и типом эмульсий [192, 193, 202].

Им установлено, что для полной характеристики свойств межфазного слоя эмульгатора необходимы сведения не только о прочности связей между частицами эмульгатора на границе раздела, но главным образом нужны данные о соотношении сил, препятствующих отрыву частиц эмульгатора в обе жидкие фазы, которое включает в себя сумму сведений, характеризующих изменение физико-химических поверхностных свойств данной системы через величины углов смачивания и межфазное натяжение, изменяющееся под влиянием добавок ПАВ, и устанавливает количественную связь с величиной механической работы, необходимой для образования или разрушения защитного слоя эмульгатора. При этом силы закрепления частиц эмульгатора в межфазном слое являются основными, первоначальными при формировании защитного слоя из любого вида эмульгатора, а коагуляционное структурообразование в межфазном слое является вторичным процессом, иногда ведущим к повышению устойчивости в несколько раз за счет физико-химических превращений в межфазном слое.

Изменение сдвиговой прочности или вязкости межфазного слоя является интегральной характеристикой и возможно не всегда отражает истинного положения о силах закрепления частиц эмульгатора в межфазном слое. Поэтому для оценки типа и устойчивости эмульсий предлагается использовать единую систему ГОС в виде отношения работ смачивания частиц эмульгатора фосфором и водой [193, 202], отношение работ адсорбции или десорбции стабилизатора [205], отношения сил отрыва частиц с границы раздела в фосфор и воду [194]. Система ГОС позволяет количественно объединить в одном понятии представления о роли смачивания, межфазного натяжения и прочности межфазных слоев в устойчивости эмульсий.

Анализ сил закрепления твердой частички на границе раздела фаз [387, 417, 419] показывает, что наиболее существенной и определяющей процесс является сила адгезии. Используя гистерезисные углы смачивания фосфором твердой частички, можно определить максимальную силу прилипания твердой частички радиуса r к поверхности раздела из воды и фосфора соответственно по формулам [186, 187]:

$$F^{Ф}_{пр\,max} = \pi r\, \delta_{ВФ} (1\text{-}\cos \theta о)\,, \qquad (11.10)$$

$$F^{В}_{пр\,max} = \pi r\, \delta_{ВФ} (1+\cos \theta н)\,; \qquad (11.11)$$

а максимальную силу, препятствующую отрыву частицы с границы раздела «фосфор-вода» в водную и фосфорную фазы, можно определить соответственно по формулам:

$$F^{Ф}_{отр\,max} = \pi r\, \delta_{ВФ} (1\text{-}\cos \theta н)\,, \qquad (11.12)$$

$$F^{Ф}_{отр\,max} = \pi r\, \delta_{ВФ} (1+\cos \theta о)\,. \qquad (11.13)$$

Соотношение этих сил предлагается использовать в системе ГОС для оценки типа и устойчивости эмульсий [185]:

$$ГОС^{Ф/В} = \frac{F^{Ф}_{отр}}{F^{В}_{отр}} = \frac{\pi r\, \delta_{ВФ} (1+\cos \theta о)}{\pi r\, \delta_{ВФ} (1\text{-}\cos \theta н)}\,. \qquad (11.14)$$

Таким образом, используя гистерезисные краевые углы натекания и оттекания можно количественно оценить прочность закрепления твердых частиц на границе раздела «фосфор-вода» как в процессе их прилипания, так и в момент отрыва. Изменяя условия смачиваемости твердых частиц с помощью ПАВ, можно изменить тип и устойчивость эмульсии.

11.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ФОСФОРОМ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ВЫБОР ДЕЭМУЛЬГАТОРА ФОСФОРНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Известно, что наиболее активные реагенты деэмульгаторы находятся среди неионогенных ПАВ, у которых гидрофильная часть молекулы представляет цепь этиленгликолевых остатков ($-CH_2CH_2O$). Высокая деэмульгирующая способность неионогенных ПАВ связана с возможностью тонкого регулирования соотношения величин полярной и неполярной частей их молекул за счет изменения остатков этиленгликоля в гидрофильной цепи. Постепенное наращивание длины

полигликолевой цепи вызывает медленное увеличение гидрофильности молекулы ПАВ и обеспечивает достижение оптимального соотношения величин полярной и неполярной частей, т.е. оптимального гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) необходимого для максимальной деэмульгирующей способности вещества.

Деэмульгирующая способность неионогенного ПАВ (НПАВ) будет зависеть, нетолько от соотношения полярной и неполярной частей молекулы, но и от величины и строения гидрофобного радикала. Подавляющее большинство НПАВ имеет в гидрофильной части полиоксиэтиленовую цепь остатков этиленгликоля.

Влияние на деэмульгирующую способность неионогенных ПАВ строения гидрофильной и гидрофобной частей его молекулы было исследовано в работе [260] на примере полигликолевых эфиров алкилфенолов при деэмульсации жигулевской нефти.

Авторами этой работы установлено существование зависимости между максимальной деэмульгирующей способностью полигликолевых эфиров алкилфенолов и ГЛБ деэмульгатора, согласно которой максимум деэмульгирующей способности приходится на интервал значений ГЛБ 16-18. Величина ГЛБ деэмульгатора определялась по способу Гриффина, предложившего эмпирическую формулу:

$$\text{ГЛБ} = \frac{\text{ОЭ}}{5} \text{ или ГЛБ} = \frac{20}{1 + \frac{0{,}32}{\alpha} + \frac{2{,}14}{n}}, \qquad (11.15)$$

где α – соотношение числа гликолевых остатков n к числу углеродных атомов в алкиле, m; ОЭ – содержание оксиэтилена в деэмульгаторе (масс, %), определяется иодометрическим методом [259].

Ими замечено, что хотя максимум деэмульгирующей способности полигликолевых эфиров данного алкилфенола приходится на значение ГЛБ 16-18, само значение максимума весьма сильно зависит от величины углеводородного радикала в молекуле эфира.

Согласно их данным, максимум деэмульгирующей способности эфира при оптимальном числе оксиэтиленовых групп приходится приблизительно на эфир с 9 углеродными атомами в углеводородном радикале.

Таким образом, в ряду полигликолевых эфиров, имеющих одинаковую гидрофобную часть молекулы, наибольшей деэмульгирующей способностью обладают продукты с ГЛБ по Гриффину от 16 до 18.

Не менее активными являются полиэлектролиты серии К и Ко, представляющие собой продукты неполного гидролиза в мягких условиях полиакрилонитрила неорганическими реагентами.

Среди большого количества известных природных и синтетических полимеров лишь немногие обладают способностью растворяться в воде. Характерным для водорастворимых полимеров (ВРП) является наличие в цепи их макромолекул таких гидрофильных функциональных групп, как гидроксильные, карбоксильные, амидные, нитрильные сульфогруппы и т.д.

В водном растворе полимера эти группы могут диссоциировать, и поэтому многие ВРП, макромолекулы которых в водных растворах имеют ионогенные группы, относятся к классу полиэлектролитов.

К этому классу соединений относятся продукты неполного омыления полиакрилонитрила (ПАН) растворами щелочей в мягких условиях, условно названные препаратами серии «К». Одним из продуктов этой серии, обладающим большой поверхностной активностью на границе раздела фосфор-вода, является полимер К-4 – продукт неполного омыления ПАНа едким натром при соотношении реагентов 1:0,4 при температуре 363-368 К в течение 2-х часов [18], который характеризуется хорошей растворимостью в воде.

Полиэлектролит марки КО-1 получают из кубовых остатков нитрил акриловой кислоты путем полимеризации с последующим неполным омылением раствором гидроксида натрия. Он содержит в своем составе функциональную группу COOH, COONa, $CONH_2$ и $(CO)_2NH$.

Полиэлектролит марки КО-3 получают из кубовых остатков ПАНа путем гидролиза раствором гидроксида натрия в водноспиртовой среде. Он содержит в своем составе функциональные группы COONa, $CONH_2$ и SO_3Na.

Для выбора деэмульгатора фосфорных эмульсий из указанных классов ПАВ мы исследовали их способность уменьшать адгезию фосфора к твердым эмульгаторам как путем уменьшения смачиваемости так и путем снижения межфазного поверхностного натяжения.

Гистерезисные краевые углы смачивания твердых частиц фосфором в растворе ПАВ различной концентрации снимали по обычной методике [186]. В Качестве твердых эмульгаторов использовали минеральную часть шлама (МЧШ) и пирофосфат натрия.

Определение межфазного натяжения проводили в термостатированном сталагмометре при температуре 333 К, соответствующей условиям производства. Вначале определяли межфазное натяжение на границе фосмфора с дистиллированной водой (δ_o), затем фосфор помещали в раствор деэмульгатора с известной концентрацией и выдерживали в нем в течение 2-х суток до наступления состояния равновесия и замеряли межфазное натяжение при 333 К (δ_t).

На рис. 11.3 показано влияние концентрации ПАВ на смачиваемость твердых эмульгаторов фосфором, равновесное межфазное поверхностное натяжение и устойчивость эмульсий. Как и следовало ожидать, поверхностно-активные вещества при взаимодействии с поверхностью твердого эмульгатора изменили ее природу, сделав ее менее смачиваемой фосфором, что привело к снижению адгезии фосфора к твердым частицам и снизило устойчивость фосфорной эмульсии.

Так, твердый эмульгатор, имеющий краевой угол смачивания на границе с фосфором $\theta = 77^0$ и образующий устойчивую эмульсию (Ау =100%), в среде раствора ОП-10 стал менее смачиваемый фосфором ($\theta н = 95^0$) и снизил устойчивость стабилизируемой им эмульсии до 10% (рис. 11.3, а). Зависимость краевого угла смачивания от концентрации ОП-10 имеет экстремальный характер, объяснение которому будет дано в последующих разделах. Снижение межфазного натяжения с увеличением концентрации ПАВ соответствует экстремальному характеру хода кривой зависимости краевого угла смачивания от концентрации ОП-10.

Из водорастворимых полиэлектролитов серии «К» наиболее активным оказался полимер К-17 (рис. 11.3, в). При оптимальной концентрации $5 \cdot 10^{-4}$% краевой угол смачивания фосфором твердых эмульгаторов составил 94^0, что соответствует неустойчивой эмульсии (Ау =5%). Межфазное натяжение при этом снизилось до $30{,}6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2.

При использовании полимера К-4 устойчивость эмульсии снизилась со 100 до 15%, краевой угол смачивания с 77^0 возрос до 100^0, межфазное натяжение снизилось до $32 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2 (рис. 11.3, б).

Водорастворимые полимеры серии «КО» показали различную активность. Если полимер КО-1 оказал незначительное влияние на изменение природы поверхности твердого эмульгатора (рис. 11.3, г), то полимер КО-3 оказался активным деэмульгатором на поверхности раздела фаз. Так, при оптимальной концентрации полимера КО-3

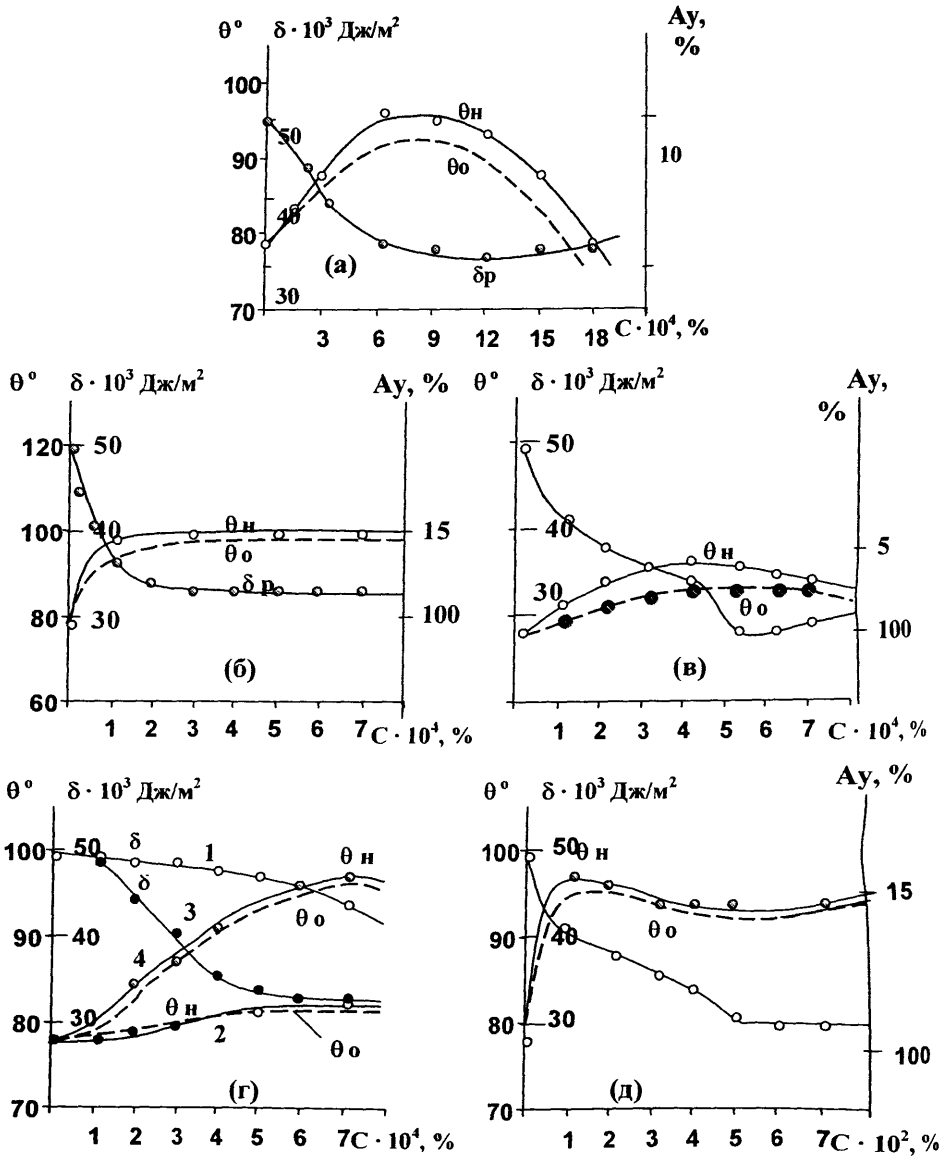


Рис. 11.3. Влияние концентрации ПАВ
на смачиваемость твердых эмульгаторов и устойчивость фосфорной эмульсии:
а – ОП-10; б – К-4; в – К-17; г – КО-1(2); КО-3(4); д – ОП-10 + К-4

в водном растворе $5 \cdot 10^{-4}$% межфазное натяжение на границе раздела фаз снизилось с $49{,}7 \cdot 10^{-3}$ до $32{,}3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, краевой угол смачивания с 77^0 возрос до 95^0, а устойчивость эмульсии снизилась со 100 до 5%.

При использовании композиции ПАВ, составляющей из ОП-10 и К-4, получили синергетический эффект (рис. 11.3д). Краевой угол смачивания фосфором твердого эмульгатора с 77^0 возрос до 93^0, что снизило устойчивость фосфорной эмульсии со 100% до 1,5%. Межфазное натяжение снизилось с $49{,}7 \cdot 10^{-3}$ до $29{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. Объяснение синергетическому эффекту будет дано в последующих разделах.

Таким образом, из апробированных ПАВ активными деэмульгаторами фосфорных эмульсий оказались ОП-10; К-4; и КО-3. При использовании указанных ПАВ в требуемых концентрациях можно эффективно разрушать эмульсии фосфора в шламах и получать чистый фосфор.

Для проверки правильности выбора ПАВ по их способности снижать смачиваемость и межфазное поверхностное натяжение на границе фосфор-вода мы замерили силы отрыва сферической частицы твердого эмульгатора с поверхности раздела фаз. Замеры проводили на чувствительных торсионных весах. Для опытов использовали известную методику [185] применительно к фосфорным эмульсиям. Схема прибора приведена на рис. 11.4.

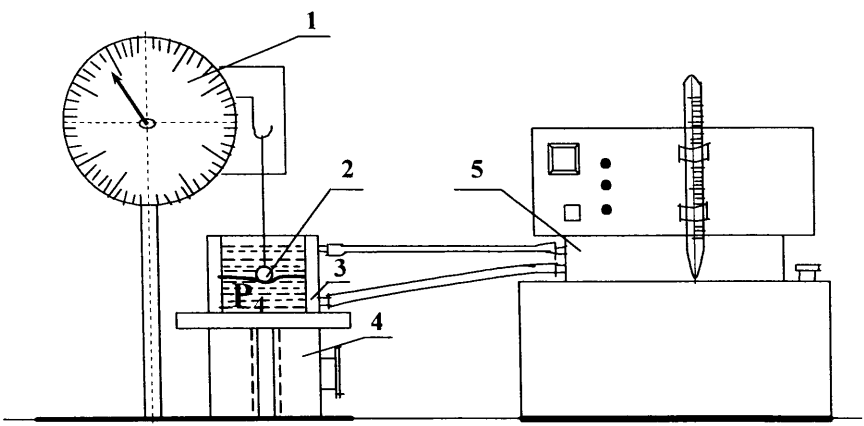


Рис. 11.4. Схема прибора для измерения силы отрыва твердого эмульгатора с границы раздела фаз: 1 – торсионные весы; 2 – шарик твердого эмульгатора 3 – кювета термостатированная; 4 – винтовой столик; 5 – термостат

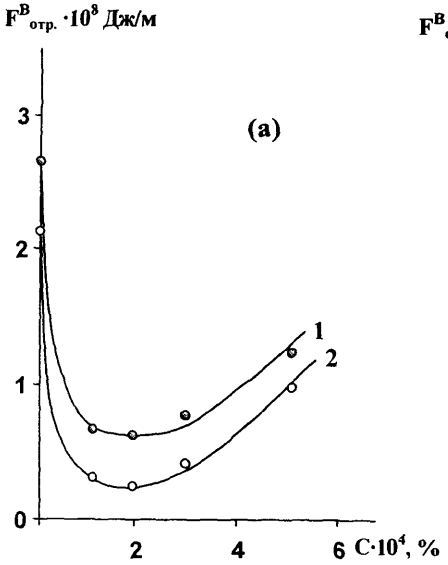
На сферический стеклянный шарик диаметром 3-5 мм, смазанный водонерастворимым клеем, наносится монослой МЧШ или пыли пирофосфата натрия. Шарик на тонкой стеклянной нити подвешивается к коромыслу торсионных весов и выдерживается в термостатированной ячейке с расплавленным фосфором в растворе ПАВ при температуре 333 К. Предварительно шарик взвешивается в растворе ПАВ, а затем подводится к границе раздела фаз «фосфор-вода» и выдерживается в течение 15 минут. При этом шарик избирательно смачивается двумя жидкостями и самопроизвольно занимает равновесное положение на границе раздела фаз и уравновешивается при сохранении плоской границы раздела в соответствии со степенью его гидрофобизации, характеризуемой величиной избирательного угла смачивания. При отрыве шарика с поверхности раздела в раствор ПАВ, который осуществляется опусканием винтового столика, на котором крепится ячейка с фосфором, возникает сила отрыва, которая фиксируется торсионными весами. Величина прочности контакта или силы отрыва определяется по формуле:

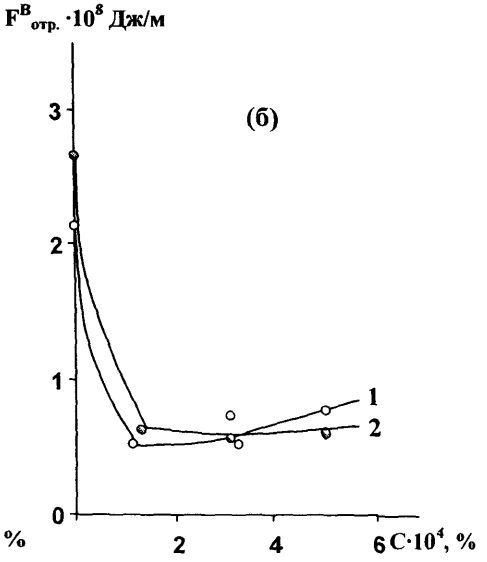
$$F^{в}_{отр\,(max)} = P_2 - P_1 = \pi r \delta_{вф} (1 - \cos\theta н) , \qquad 11.16$$

где P_1 – вес шарика в растворе ПАВ; P_2 – сила отрыва, измеренная торсионными весами в момент отрыва.

На рис. 11.5 показано изменение силы отрыва шарика с границы раздела «фосфор-вода» в водную фазу в зависимости от концентрации ПАВ. С повышением концентрации ОП-10 до определенного предела сила отрыва шарика уменьшается (рис. 11.5, а), что говорит о снижении адгезии фосфора к твердому эмульгатору, а начиная с концентрации $2 \cdot 10^{-4}$% сила отрыва возрастает, что вполне согласуется с экстремальным ходом кривой изменения краевого угла смачивания, показанном на рис. 11.3а. Изменение силы отрыва шарика с межфазной границы от концентрации полимера К-4 (рис. 11.5, б) и композиции ПАВ ОП-10 и К-4 (рис. 11.5, в) вполне соответствуют изменениям краевого угла смачивания, показанном на рис. 11.3б и д. Это говорит о том, что изменение краевого угла смачивания и межфазного поверхностного натяжения строго отражают изменение природы поверхности в зависимости от воздействия ПАВ.

Так как изменение смачиваемости коррелируется с изменением межфазного натяжения (рис. 11.3), то выбор нужного деэмульгатора можно проводить по его активности на поверхности раздела фаз.





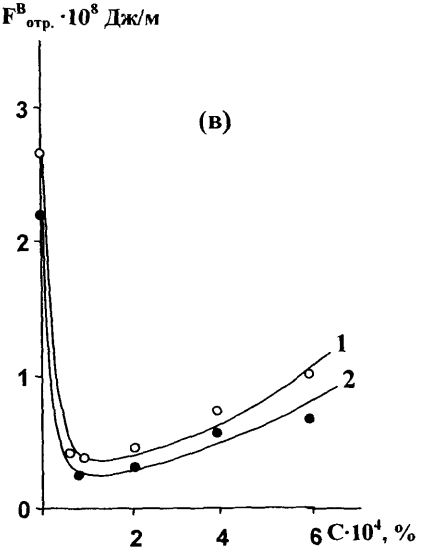


Рис. 11 5. Зависимость силы отрыва твердого эмульгатора с межфазной поверхности от концентрации ПАВ. 1 – МЧШ; 2 – пирофосфат натрия; а – ОП-10; б – К–4; в – ОП-10+К-4

Характеризуя поверхностную активность анализируемых деэмульгаторов при заданной температуре величиной $\Delta\delta_t = (\delta_c - \delta_t)$ и сопоставляя для различных деэмульгаторов эти значения, можно довольно легко выбрать нужный деэмульгатор.

На рис. 11.6. показаны изменения межфазного натяжения на границе фосфор-раствор деэмульгатора от концентрации последнего. Исходя из этих данных, мы рассчитали поверхностную активность ($\Delta\delta_t$) исследуемых деэмульгаторов и свели их в табл. 11.2. На основании этих данных поверхностно-активные вещества по деэмульгирующей активности в отношении фосфорных эмульсий можно расположить в следующей последовательности (для концентрации деэмульгатора в системе $0{,}5 \cdot 10^{-3}$%): композиция ОП-10 ÷ К-4; К-17; КО-3; ОП-10; КО-1, что строго согласуется с данными по разрушению фосфорных эмульсий в стабильных шламах (рис. 11.7).

Многочисленные исследования на модельных и реальных системах показали на существование прямой зависимости между поверхностной активностью и деэмульгирующими свойствами указанных выше ПАВ (рис. 11.8). Из сравнения взаимного расположения кривых деэмульгирования и изотерм межфазного натяжения следует, что начало проявления деэмульгирующего действия у эфиров алкилфенолов (ОП-7, ОП-10) приходится на область насыщенных адсорбционных слоев и даже на начало мицеллообразования в водной фазе (рис. 11.6).

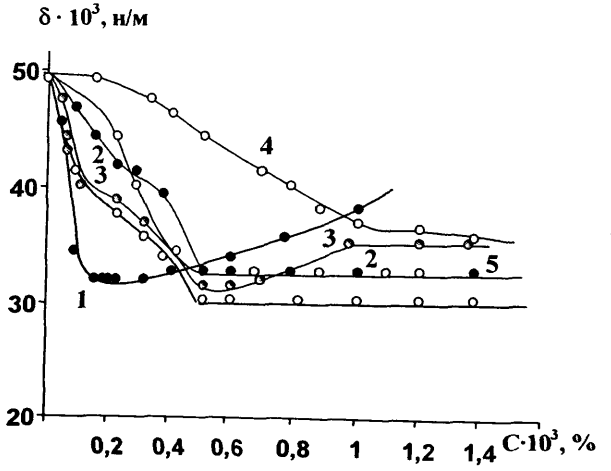


Рис. 11.6. Изменение межфазного натяжения на границе фосфор-раствор деэмульгатора. Т=333 к; 1 – ОП-10; 2 – К-4; 3 – К-17; 4 - КО-1; 5 – КО-3; 6 – ОП-10+К-4

Таблица 11.2. **Поверхностно-активные свойства деэмульгаторов при Т=333 К**

Концентр.	ОП-10		К-4		К-17		КО-1		КО-3		К-4 ÷ ОП-10	
деэмульг. $C \cdot 10^3$, %	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta\ 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$	$\delta \cdot 10^3$, нм	$\Delta\delta$
0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0	49,7	0,0
0,05	46,2	3,5	49,7	0,0	47,3	2,4	–	–	–	–	–	–
0,075	44,2	3,5	49,1	0,6	43,7	6,0	–	–	–	–	–	–
0,1	33,4	16,3	46,8	2,9	41,0	8,7	49,7	0,0	49,7	0,0	41,4	0,0
0,125	33,1	16,6	45,7	4,0	40,6	9,1	–	–	–	–	–	–
0,15	33,1	16,6	44,7	5,0	40,2	9,5	–	–	–	–	–	–
0,175	33,1	16,6	43,2	6,5	39,4	10,3	–	–	–	–	–	–
0,2	33,1	16,6	42,7	7,0	39,0	10,7	–	–	44,7	5,0	38,2	11,5
0,225	33,1	16,6	42,3	7,4	–	–	–	–	–	–	–	–
0,25	33,1	16,6	41,4	8,3	–	–	–	–	–	–	–	–
0,275	33,1	16,6	40,6	9,1	–	–	–	–	–	–	–	–
0,3	33,1	16,6	40,2	9,5	37,1	12,6	–	–	39,4	10,3	36,1	13,6
0,4	33,1	16,6	38,2	11,5	35,5	14,2	–	–	35,2	14,5	34,9	14,8
0,5	33,1	16,6	32,0	17,7	30,6	19,1	45,2	4,5	32,3	17,4	29,7	20,0
0,6	34,3	15,4	32,0	17,7	30,6	19,1	–	–	–	–	29,4	20,3
0,7	35,2	14,5	32,0	17,7	31,8	17,9	–	–	–	–	29,4	20,3
1,0	37,1	12,6	32,0	17,7	35,2	14,5	36,5	13,2	32,3	17,4	29,4	20,3
2,0	–	–	–	–	36,2	14,5	34,6	15,1	32,3	17,4	29,4	20,3
3,0	–	–	–	–	35,2	14,5	33,4	16,3	32,3	17,4	29,4	20,3
5,0	–	–	–	–	–	–	32,6	17,1	32,3	17,4	29,4	20,3
6,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	29,4	20,3
8,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	29,4	20,3
10,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	–	–
20,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	–	–
30,0	–	–	–	–	–	–	31,5	18,2	32,3	17,4	–	–

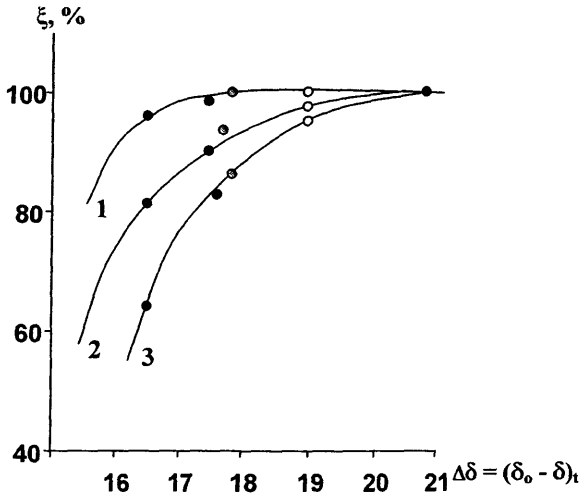


Рис. 11.7. Зависимость извлечения фосфора из шлама от активности деэмульгаторов.
● - ОП-10; ● - КО-3;
◔ - К-4; ○ - К-17; ◑ - смесь ОП-10+ К-4 (1:5).
1 – $К_{сп}$ = 5800;
2 – $К_{сп}$ = 10950;
3 – $К_{сп}$ = 11300

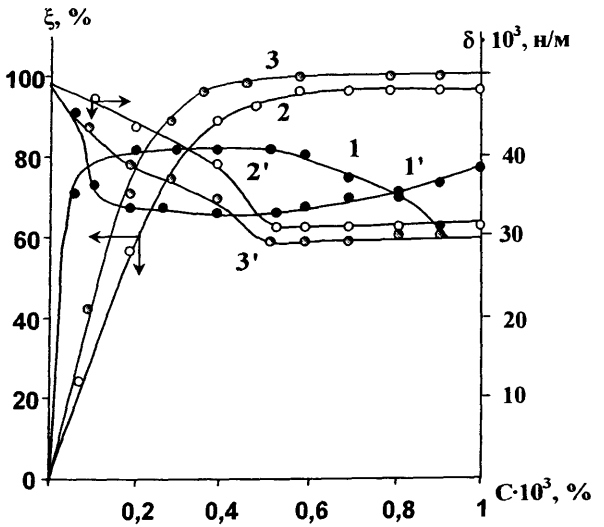


Рис. 11.8. Зависимость межфазного натяжения (1', 2', 3') и расслаиваемости фосфорных эмульсий (1,2,3) от концентрации деэмульгатора
1,1' – ОП-10; 2,2' – К-4;
3,3' – ОП-10+К-4 (КО-3, К-17)

Этот факт показывает, что наряду с поверхностными свойствами для вытеснения с границы раздела фаз коллоидных стабилизаторов фосфора (асфальтенов) полигликолевые эфиры алкилфенолов должны обладать высокими смачивающими свойствами, наиболее резко проявляющимися у них в области мицеллообразования.

Сравнение эмульгирующих свойств эфиров алкилфенолов с их деэмульгирующим действием в зависимости от концентрации эфира в водной фазе показывает, что возникновение максимума на кривой деэмульгирования связано с образованием при высоких концентрациях эфира (в области критической концентрации мицеллообразования) эмульсии обратного типа (рис. 11.9).

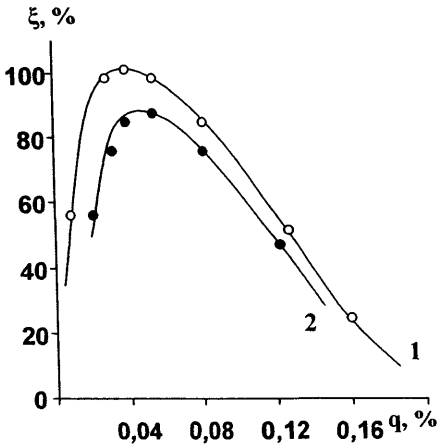


Рис. 11.9. Влияние расхода деэмульгатора на расслаиваемость фосфорных эмульсий.
1 – 0,5% раствор ОП-10;
2 – 0,5% раствор ОП-7,
шлам ДПО «Химпром», $К_{сп}$ = 5800

Ширина максимума на кривой деэмульгирования определяет область оптимальных концентраций эфира, в которых проявляются их максимальные деэмульгирующие свойства; высота же максимума характеризует степень разрушения фосфорных эмульсий при оптимальном расходе эфира. Разрушение фосфорных эмульсий с помощью полиамфолитных полиэлектролитов типа «К» и «КО» имеет другую картину. Интервал оптимальных концентраций здесь достаточно велик. В пределах изученных концентраций указанных полиэлектролитов мы не заметили образования эмульсий обратного типа, т.е. в пределах изученных концентраций полиэлектролиты не обладали стабилизирующими свойствами по отношению к фосфорным эмульсиям (рис. 11.8).

11.4. РАЗРУШЕНИЕ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ

Нами проведены исследования деэмульгирующей способности ряда ПАВ отечественного и зарубежного производства в отношении фосфорных эмульсий самого стабильного типа. Из характера расположенных точек (рис. 11.10), связывающих деэмульгирующую способность и поверхностную активность различных ПАВ, следует, что вещества с более высокой поверхностной активностью на границе

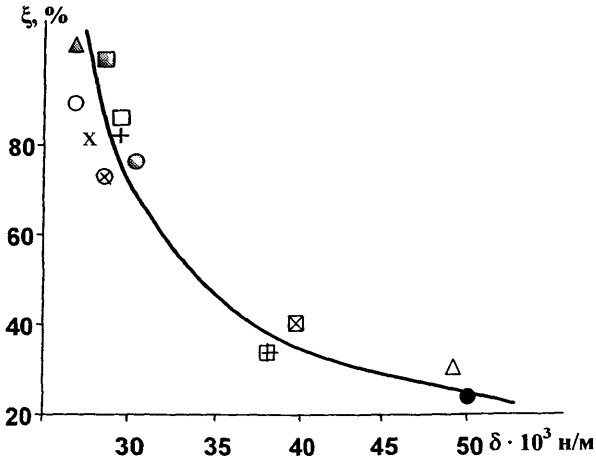


Рис. 11.10 Зависимость деэмульгирующей способности ПАВ (ξ, %) от поверхностного натяжения (δ) на границе раздела фосфор-вода. 1) ○ - ОП-10; □ - ОП-7; ◎ -ОЖК; ⊗ - ОЭС – неионогенные ПАВ, $C=0{,}5\cdot10^{-3}$ %; Δ - ТПФН; ● - сульфонол-анионактивные ПАВ, $C=0{,}5\cdot10^{-3}$ %; 3) x – СП-Na-ОЭП; + СП-ОЭП $C=0{,}5\cdot10^{-3}$ % и { ⊠ - СП-Na-ОЭП ($C=0{,}5\cdot10^{-3}$ %) ⊞ - СП-ОЭП; ▲ - ВРПЭ-«К»; ▣ - ВРПЭ- «КО» катионактивные ПАВ

раздела фаз фосфор-вода являются более эффективными деэмульгаторами и что наибольшей деэмульгирующей способностью обладают неионогенные поверхностно-активные вещества –полигликолевые эфиры алкилфенолов и полиэлектролиты серии «К» и «КО». Реагенты, относящиеся к другим группам ПАВ – алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, соли аминов и другие показали более низкую деэмульгирующую способность, чем неионогенные ПАВ (рис. 11.10, 11.11).

Как следует из табл. 11.2, при концентрации ОП-10 в растворе $0{,}125\cdot10^{-3}$% ее поверхностная активность составляет $16{,}6\cdot10^{-3}$ н/м, что гораздо выше активности других ПАВ при аналогичных концентрациях. Поэтому для разрушения структуры шламов мы использовали растворы ОП-10 указанной концентрации. На рис. 11.12 показаны кривые деэмульгирования фосфорных эмульсий в шламах типа «песок» НДФЗ и ЧПО «Фосфор, обработанных раствором ОП-10. При одинаковых условиях обработки шламы НДФЗ разрушались в 7 раз быстрее, чем

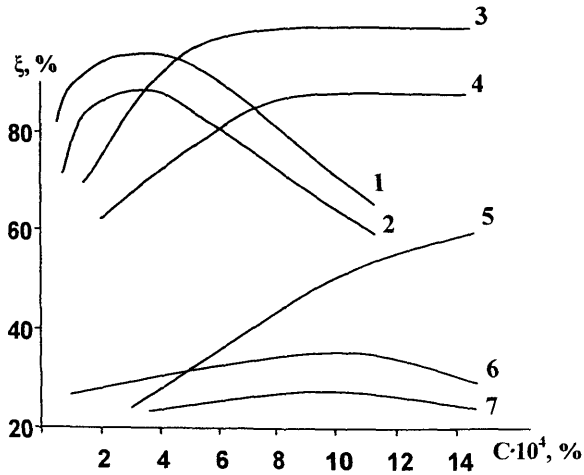


Рис. 11.11. Зависимость деэмульгирующей способности ПАВ от концентрации их в водном растворе: 1 – ОП-10; 2 – ОЖК; 3 – КО-3; 4 – К-4; 5 – СП-Na-ОЭП; 6 – сульфонол; 7 – триполифосфат натрия (ТПФН)

шламы ЧПО «Фосфор», что говорит о различном характере стабилизирующих пленок в тех и других шламах. За счет высокой вязкости шлама при температурах ниже 333 К скорость коалесценции частичек фосфора замедляется (кривая 1 и 1 на рис. 11.12, а), поэтому температуру деэмульсации фосфорных эмульсий в шламах следует поддерживать не ниже 60°С. Фосфорные шламы с повышенной концентрацией минеральных частиц плохо разрушаются индивидуальными ПАВ (ОП-10 или К-4). При обработке их композициями из указанных ПАВ разрушение идет с большей эффективностью. Это объясняется тем, что молекулы полиэлектролита «сшивают» гидрофильные участки дисперсных частиц и «втягивают» их из неводной фазы в водную. Происходит разрыхление и уменьшение толщины оболочки стабилизатора, и она легко разрушается даже при меньших расходах неионогенного деэмульгатора.

Установлены закономерности извлечения фосфора из шлама с помощью композиций ОП-10 и К-4 (рис. 11.13). На извлечение фосфора из шлама определенное влияние оказывает массовое соотношение шлам:вода, которое для оптимальной концентрации ОП-10 ($1 \cdot 10^{-4}$%),

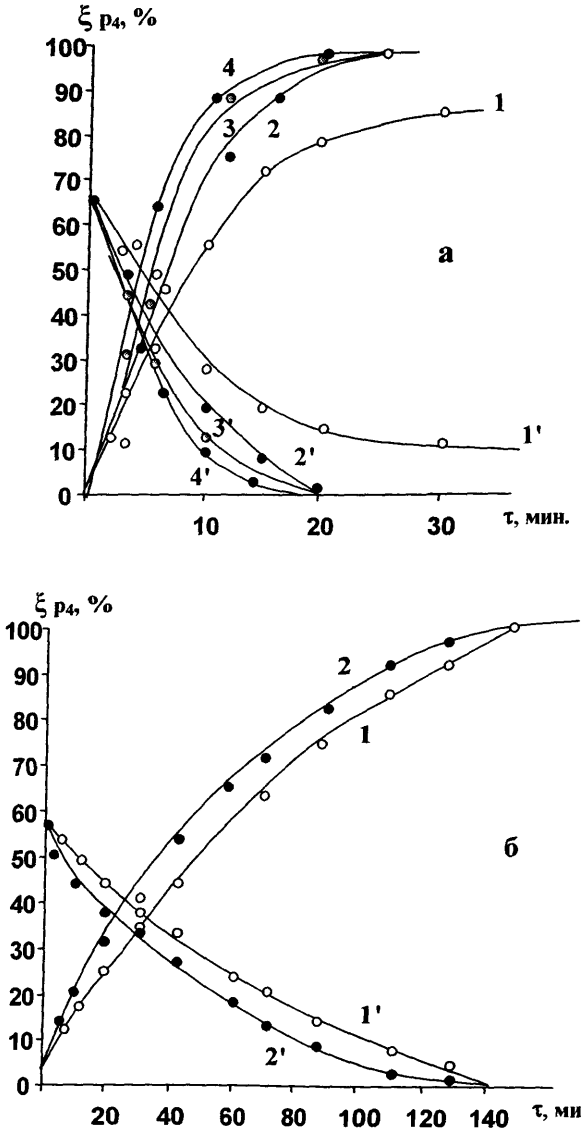


Рис. 11.12. Влияние Т и τ на извлечение P_4 из шлама НДФЗ (а) и ЧПО «Фосфор» (б). а) 1,1' – 323 К, 2,2' – 333К, 3,3' – 343 К, 4,4' – 353 К; б) 1,1' – 333 К, 2,2' – 343 К

соответствующей максимальной активности на границе раздела вода-фосфор (рис. 11.6), составляет 1,7; увеличение этого соотношения выше указанного значения снижает степень извлечения фосфора за счет повышения вязкости шлама, а уменьшение этого соотношения ниже 1,7 ведет к снижению извлечения фосфора за счет снижения активности ОП-10 (рис. 11.13, а, в). Повышение концентрации К-4 с $1 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$% ведет к увеличению извлечения фосфора, дальнейшее повышение концентрации нежелательно, т.к. ведет к увеличению вязкости системы (рис. 11.13, б).

Опыты по замене К-4 на эквивалентное количество КО-3 и К-17 показали совершенно идентичные результаты. Теоретическое объяснение эффективности совместного действия реагента-деэмульгатора ОП-10 и полиамфолитного водорастворимого полиэлектролита дано в предыдущем разделе.

На рис. 11.14 показано влияние состояния стабилизатора фосфорной эмульсии на извлечение фосфора из шлама с помощью композиций ПАВ. Чем меньше значение $К_{сп}$ стабилизатора фосфорных эмульсий, тем выше извлечение при постоянстве других факторов и наоборот.

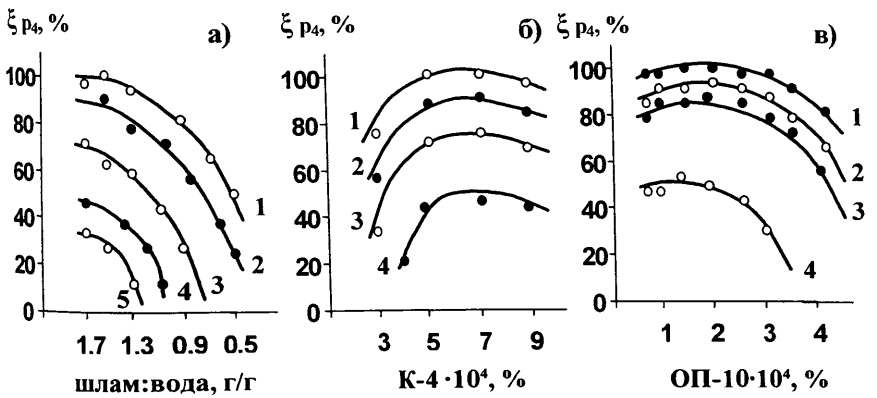


Рис. 11.13. Извлечение фосфора из шлама в зависимости от соотношения шлам:вода (а), концентрации неионогенного деэмульгатора ОП-10 (б) и полиэлектролита К-4 (в) Т=343 К; τ=2 часа; $К_{сп}$ 10000; n=450 об/мин.
а) $С_{оп-10} = 1 \cdot 10^{-4}$%; $К_{сп} \cdot 10^{3}$%: 1 – 0,7; 2 – 0,4; 3 – 0,3; 4 – 0,2; 5 – 0,1;
б) $С_{оп} = 1 \cdot 10^{-4}$%; шлам/вода, г/г: 1 – 1,7; 2 – 1,3; 3 – 09; 4 – 0,5;
в) $С_{к} = 7 \cdot 10^{-4}$%; шлам/вода, г/г: 1 – 1,7; 2 – 1,3; 3 – 0,9; 4 – 0,5

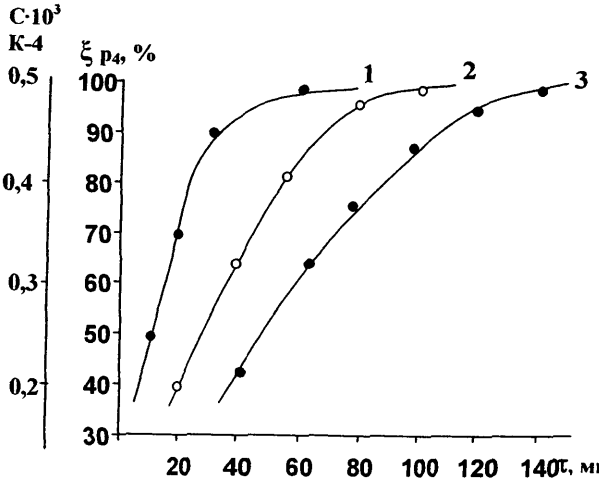


Рис. 11.14. Влияние состояния стабилизатора эмульсии на извлечение фосфора из шлама. Т=333 К; ОП-10 = $0{,}125 \cdot 10^{-3}$%; 1 – $К_{СП}$ = 5800; 2 – $К_{СП}$ = 10950; 3 – $К_{СП}$ = 11300

Наиболее стабильные фосфорные эмульсии (шламы из поддонов) с $К_{СП}$ свыше 11000 разрушаются указанными композициями ОП+К (при соотношении 1:5) при перемешивании в течение 2-х и более часов.

В табл. 11.3 показаны результаты испытаний по разрушению различных шламов Ново-Джамбульского фосфорного завода композициями ПАВ ОП-10+К-4, взятыми в массовом отношении 1:5. Несмотря на то, что обработке этой композицией были подвергнуты различные шламы из отстойников, содержащие от 29,94 до 71,25% $Р_4$, извлечение

Таблица 11.3. **Извлечение фосфора из шлама композицией ПАВ**

№ п/п	Содержание $Р_4$ в шламе, %	Расход 0,5% р-ра ОП-10 от веса шлама, %	Расход 0,5% р-ра К-4 от веса шлама, %	Время обработки, %	Содержан. $Р_4$ в остатках, %	Степень извлечения фосфора, %
1	71,25	0,01	0,05	30	0.76	99.54
2	66,28	0,01	0,05	40	0.82	99.48
3	63,21	0,01	0,05	45	0.89	99.41
4	57,81	0.01	0,05	60	0.88	99.32
5	56,19	0.01	0.05	60	0.90	99.30
6	55,91	0,01	0,05	60	0.94	99.26
7	43,49	0,01	0,05	75	0,88	99.14
8	42,92	0,01	0,05	80	0.80	99,14
9	29,94	0,01	0,05	120	0.98	99.09

фосфора везде было высоким (свыше 99%), а содержание его в остатках было менее 1%. В зависимости от содержания фосфора и типа шлама время обработки до практически полного извлечения фосфора составило от 0,5 ч до 2-х ч.

Для получения модели, адекватной эксперименту, применен метод Брандона. Получено следующее уравнение, описывающее процесс извлечения фосфора из шлама с помощью композиции ПАВ:

$$У = 1{,}0493(2{,}845+0{,}06093\cdot X_1^{0{,}49} - 0{,}2632\cdot 10^{-6}\cdot X_1^{4{,}1}) \times$$
$$\times (1{,}48+0{,}5238\cdot X_2^{0{,}48} - 0{,}3687\cdot 10^{-13}\cdot X_2^{10}) \times$$
$$\times (1{,}77+0{,}7478\cdot X_3^{0{,}23} - 2{,}5401\cdot 10^{-10}\cdot X_3^{6{,}5}) \times \qquad (11.17)$$
$$\times (1{,}8 + 0{,}4022\cdot X_4^{0{,}6} - 0{,}0175\cdot X_4^{1{,}4}),$$

где У – извлечение фосфора из шлама, %: $X_1 = Z_1$-55; $X_2 = 0{,}25(Z_2$-50); $X_3 = 2000(Z_3$-0,0025); $X_4 = 250(Z_4$-0,01); Z_1 – температура, ^{0}C; Z_2 – время перемешивания, мин; Z_3 – расход деэмульгатора, г/50 г шлама; Z_4 – расход полиэлектролита, г/50 г шлама.

Адекватность модели (11.17) установлена с применением критерия Фишера. Оптимизация процесса извлечения фосфора из шлама согласно модели (11.17), дала следующие оптимальные значения натуральных переменных: $Z_1 = 72$; $Z_2 = 120$; $Z_3 = 0{,}012$; $Z_4 = 0{,}08$.

Расчетные данные, полученные по модели, хорошо согласуются с экспериментальными значениями в области оптимума процесса.

Бедные шламы, содержащие свыше 20% минеральной части и ниже 30% P_4 (шламы из поддонов, загрязненные илистые шламы из цеха нейтрализации и т.д.), где основным фактором, мешающим коалесценции частичек фосфора в крупные капли и выделению их в отдельную фазу, являются частички тонкодисперсной суспензии, можно переработать по двухстадийной схеме с предварительной промывкой шлама оборотной водой с последующим извлечением фосфора с помощью поверхностно-активных веществ.

В табл. 11.4 приводятся экспериментальные данные по отмывке бедного грязного шлама водой с целью его обогащения и дальнейшей переработки. Опыты проводили с шламом из поддона следующего состава, %: P_4 – 27,0; МЧШ – 35,0; H_2O – 38,0. Из отмытых шламов фосфор извлекали с помощью индивидуальных поверхностно-активных веществ и их композиций (табл. 11.5).

Таблица 11.4. **Результаты опытов по отмывке шлама оборотной водой**

Масса шлама на отмывк., г	Масса оборотн. воды, г	Температ. воды, ^{0}C	Время отмывки, мин.	Масса получен. шлама, г	Содержание P_4, %	Содержание МЧШ, %	Масса получ. оборотн. воды, г	Масса грязи, г	Переход фосфора в грязь, %	Переход фосфора в обогащ. шлам, %
100	80	50	5	60,5	43,3	8,5	109,64	29,86	2,96	97,04
100	80	50	3	63,0	41,7	9,2	107,8	29,2	2,7	97,3
100	80	30	5	62,5	41,8	8,8	108,0	29,5	3,26	96,74
100	80	30	3	64,7	40,4	9,7	106,57	29,73	3,22	96,78
100	100	50	5	58,0	45,6	7,0	111,06	30,94	2,03	97,97
100	100	50	3	59,5	43,8	8,3	110,44	30,06	3,48	96,52
100	100	30	5	58,7	44,5	7,5	110,7	30,6	3,26	96,74
100	100	30	3	60,0	42,9	8,5	110,1	29,9	4,66	95,34

Таблица 11.5. **Извлечение фосфора из шламов с помощью поверхностно-активных веществ**

Масса загруженого шлама, г	Температура шлама, ^{0}C	Расход ПАВ от веса шлама, %	Число оборот. мешалки, об/мин	Время перемешивания, мин	Содержание фосфора в шламе до обработки, %	Содержание фосфора в отработ. шламе, %	Извлечение фосфора, %	Цвет полученного фосфора	Содержание P_4 в товарном фосфоре, %
60,5	60	0,01	400	120	43,3	0,2	97,5	желт.	99,9
60,5	60	0,05	400	120	43,3	0,07	99,8	желт.	99,9
63,0	60	0,05	400	120	41,7	0,1	98,8	желт.	99,9
62,5	60	0,05	400	120	41,8	0,1	98,9	желт.	99,9
64,7	60	0,05	400	120	40,4	0,15	98,3	желт.	99,9
58,0	60	0,01	400	120	45,6	0,18	98,0	желт.	99,9
58,0	60	0,05	400	120	45,6	0,08	99,7	желт.	99,9
59,5	60	0,05	400	120	43,8	0,1	99,5	желт.	99,9
58,7	60	0,05	120	120	44,5	0,1	99,8	желт.	99,9
60,0	60	0,05	400	120	42,9	0,12	98,8	желт.	99,9

Из представленных данных видно, что предварительно отмытые от грязи бедные фосфорные шламы можно эффективно перерабатывать на товарный фосфор с помощью поверхностно-активных веществ и их композиций. В промышленных условиях это можно сделать по схеме (рис. 11.15), согласно которой грязный шлам из отстойника погружными насосами подается на гидроциклон. Причем на всас насоса синхронно перекачке подается оборотная вода в соотношении к шламу 1:1 (по массе). В гидроциклоне происходит разделение шлама на отмытый шлам (тяжелая фракция) и воду, где в основном собирается отмытая грязь, не содержащая фосфора. Тяжелая фракция поступает в отстойник под гидроциклоном, а загрязненная вода направляется на станцию нейтрализации, где отстаивается по обычной схеме. Баланс по воде на заводе не нарушается, т.к. используется оборотная вода со станции нейтрализации.

Наиболее оптимальными являются следующие условия ведения процесса: соотношение шлам:оборотная вода по массе 1:1; температура воды 45-60 °С; продолжительность промывки 3-5 мин (в промышленных условиях будет определяться производительностью гидроциклона). При этих условиях шлам освобождается от грязи и обогащается фосфором в 1,5-1,7 раза (от 27% P_4 до 45% P_4). Извлечение фосфора в обогащенный шлам 95-98%. Из такого шлама обработкой раствором ПАВ фосфор извлекается практически на 100% в товарный продукт.

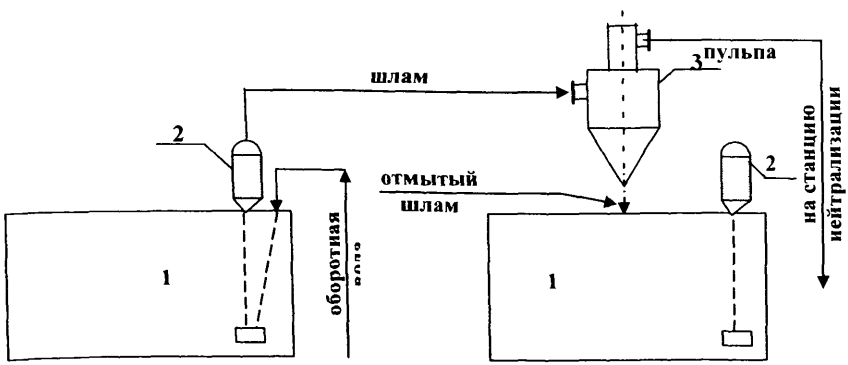


Рис. 11.15. Схема отмывки грязного шлама оборотной водой:
1 – отстойник; 2 – погружной насос; 3 – гидроциклон

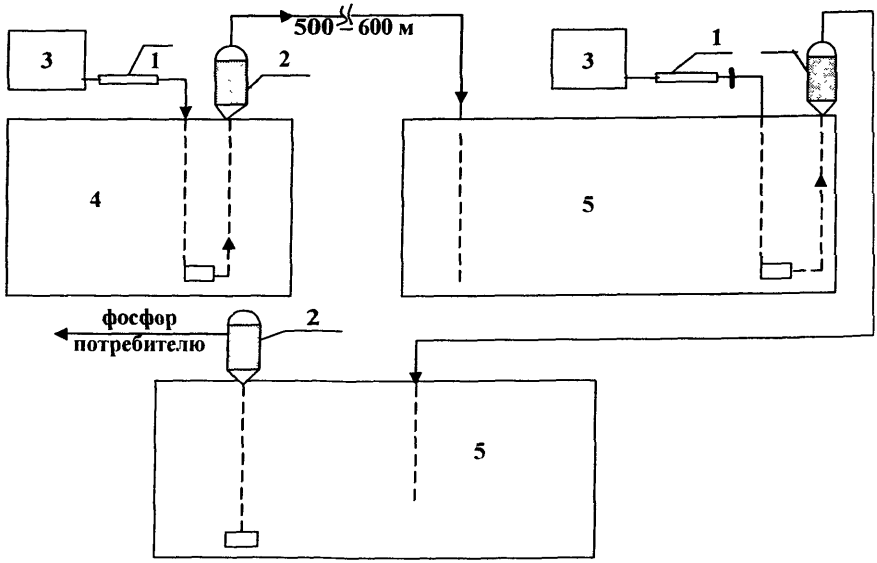


Рис. 11.16. Схема подачи ПАВ для разрушения структуры шлама и очистки фосфора: 1 – дозатор ПАВ; 2 – погружной насос; 3 – емкость для ПАВ; 4 – ванна конденсации; 5 – отстойник фосфора

Предложенную схему можно использовать для переработки шламов из поддонов, из цеха нейтрализации и любых других типов шламов, содержащих много грязи и мало фосфора.

11.5. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Промышленные испытания проводились на складе фосфора цеха №7 Ново-Джамбулского фосфорного завода в отстойниках емкостью 165 м^3.

В качестве поверхностно-активных веществ использована композиция, состоящая из неионогенного деэмульгатора (ОП-10) и полиамфолитного полиэлектролита (препарат К-4), расходы которых составляли соответственно 0,5-2 и 50-60 грамм на тонну шлама в расчете на натуру.

По данным лабораторных испытаний, установлено, что определяющим параметром при деэмульсации фосфорных эмульсий является интенсивность перемешивания ПАВ с шламом. Слишком интенсивное

перемешивание хорошо смешивает ПАВ с шламом, но ведет к эмульгированию фосфора и увеличению времени отстоя. Недостаточное перемешивание ведет к ухудшению контакта ПАВ с шламом, а значит, и к снижению эффективности выделения фосфора.

Промышленные испытания проводили на рядовых стабильных шламах. Перемешивание осуществляли специальной ленточной мешалкой, создающей сильную турбулентность потока. Результаты испытаний приводятся в табл. 11.6.

Таблица 11.6. **Выделение фосфора из шлама с помощью ПАВ на Ново-Джамбулском фосфорном заводе (промышленные испытания)**

№	Фосфорный шлам		Расход 0,5% р-ра ПАВ от веса шлама, %	Продолжительность		Перекачка в другой отстойник	Получено фосфора, т	Извлечение фосфора, %
	количество, т	содержание P_4, %		перемешивания, мин	отстоя, ч			
1	100	45,3	нет	90	24	нет	0,0	0,0
2	100	45,7	нет	90	24	да	0,0	0,0
3	180	43,0	0,051	60	24	нет	48,0	62,5
4	196	43,8	0,051	60	10	нет	35	42,2
5	187	47,8	0,051	25	24	нет	56	62,7
6	180	42,0	0,051	15	10	нет	35	46,0
7	100	40,8	0,051	57	24	нет	21	51,5
8	130	45,0	0,051	50	10	да	50	85,6
9	100	40,6	0,051	5	24	да	40	98,5
10	138	45,9	0,051	90	24	да	62	98,0
11	100	29,2	0,051	60	24	да	28	95,6
12	100	31,1	0,051	25	24	да	30	96,7
13	120	40,1	0,051	10	24	да	46	95,8

Из представленных в табл. 11.6 данных видно, что при перемешивании шлама без ПАВ при суточном отстое фосфор из шлама не выделяется (опыты 1 и 2). При тех же условиях добавление раствора ПАВ интенсифицирует процесс выделения фосфора (опыты 3-13). Большое влияние на степень выделения фосфора оказывает время отстоя и способ обработки шлама раствором ПАВ. Продолжительность перемешивания при интенсивности $n = 4\ с^{-1}$ особой роли не играет (опыты 3,5 и 9,10), а увеличение времени отстоя от 10 до 24 ч заметно увеличивает выход фосфора (сравните опыты 3 и 4, 5 и 6).

Особенно большую роль играет перекачка отстоявшегося шлама в другой чистый отстойник. В опытах с перекачкой извлечение фосфора в 1,5-2 раза выше, чем при простом отстое (рис. 11.16) (сравните опыты 3-7 с опытами 8-13). Это можно объяснить тем, что при перемешивании и последующем отстое мы создаем условия для взаимодействия ПАВ с фосфорными эмульсиями, а дополнительная перекачка шлама в другой отстойник создает благоприятные условия для коалесценции частичек фосфора.

ПАВ разрушают пленки эмульгатора, разрыхляют их поверхность; частички фосфора вытекают из разрушенной пленки и коалесцируют в крупные капли и осаждаются на дне отстойника.

За время испытаний раствором Пав обработано 1531 т шлама и получено 451 т фосфора. Среднее извлечение фосфора при оптимальных условиях ведения процесса составило свыше 95%. Метод внедрен в производство (А.С. СССР по заявкам №№ 3390739/23; 3525110/23; 3776773/23; 3861197/23; 3894911/23; 3911581/23; 4015589/23; 4040281/23 патентуются за рубежом).

На конец 1985 г. на НДФЗ было зафиксировано 5000 т шлама. За несколько месяцев подачи ПАВ шламы были ликвидированы. Полностью исключено его накопление. В связи с тем, что на заводе замкнутый цикл оборотного водоснабжения, ПАВ долго оказывают свое действие, даже если некоторый период его не подавать. Доведя до определенной концентрации ПАВ в сточной воде, можно поддерживать ее на этом уровне, периодически подпитывая ее на складе фосфора.

Нами разработан, довольно простой и надежный метод контроля ПАВ в шламовой воде. Повышение концентрации ПАВ на один-два порядка сверх оптимального не вредит процессу.

Применяемые композиции ПАВ способствуют увеличению подвижности фосфорных шламов, снижают вязкость и способствуют лучшему горению при утилизации бедных шламов.

Глава XII

ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ФОСФОРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Исследование механизма стабилизирующего действия твердых эмульгаторов и органических веществ позволило установить, что эмульгаторами и стабилизаторами фосфорных эмульсий являются вещества, содержащиеся в шламах в виде коллоидного раствора или высокодисперсных суспензий. Стабилизацию фосфорных эмульсий обеспечивают: сильно поверхностно-активные вещества, к которым относятся низшие смолы, масла и парафины, обнаруженные нами в шламах. Эти вещества способствуют интенсивному диспергированию системы, при адсорбции на границе раздела фаз создают неструктурированные молекулярные слои [277, 279]; вещества со слабыми поверхностно-активными свойствами (асфальтены, высшие смолы) образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий; твердые вещества минерального и ораического характера, благодаря их избирательному смачиванию фосфором и водой прилипают к диспергированным каплям и образуют прочные бронированные слои.

Образование на глобулах фосфора стабилизирующих адсорбционных слоев со структурно-механическими свойствами препятствует их коалесценции при столкновении. Состав и строение этих слоев весьма разнообразны и зависят от состава перерабатываемого сырья, конденсационной воды и содержания в ней диспергированных частиц.

Выведенные нами закономерности изменения агрегативной устойчивости фосфорных эмульсий в зависимости от $К_{СП}$ их стабилизаторов позволили наметить и другие возможные пути повышения качества фосфора и его производных при переработке низкосортных фосфоритов Каратау.

12.1. РАЗРУШЕНИЕ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ОЧИСТКА ФОСФОРА ОТ ПРИМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При значительном содержании в структуре шлама органических соединений и незначительном содержании минеральных частиц хорошими деэмульгаторами фосфорных эмульсий могут быть хлорированные углеводороды.

В ранее опубликованных работах [109, 224] нами уже была исследована физико-химия процессов, лежащих в основе описываемого способа, и был предложен механизм извлечения фосфора хлорорганическими растворителями. Однако, исследования последних лет - позволили установить, что не все фосфорные шламы подчиняются ранее выведенному механизму выделения фосфора: одни шламы достаточно хорошо разрушались и выделяли фосфор при обработке их четыреххлористым углеродом или треххлорэтиленом, а другие, более стабильные, разрушались указанными растворителями только в присутствии окислителей, в качестве которых были использованы перекись водорода, азотная кислота и ее соли и кислород воздуха.

Если фосфорные шламы представить как коллоидную систему, состоящую из дисперсных минеральных частиц, прочно связанных с частичками фосфора в агрегаты, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ), то, по-видимому, добавки окислителей ослабляют силу сцепления частичек в агрегатах шлама за счет разрушения ПАВ и перевода последних в растворимую в указанных растворителях форму.

Механизм воздействия хлорпроизводных углеводородов и окислителя на структуру шлама сложный. Определяющим здесь является не только наличие частиц, имеющих поверхность лиофильного характера, но и развитая активность поверхности твердой основы шлама. Чем больше эта поверхность, тем сложнее идет процесс разрушения шламовой структуры и извлечения из него фосфора.

Результаты эксперимента и условия их проведения показаны на рис. 12.1, 12.2. Видно, что с увеличением расхода экстрагента и окислителя извлечение фосфора из шлама возрастает. По способности разрушать шламовую структуру в смеси с экстрагентом окислители можно расположить в следующем порядке: кислород воздуха, азотная кислота, перекись водорода. Кинетические исследования показали (рис. 12.2), что с ростом температуры процесса константа скорости изменяется незначительно, величина температурного коэффициента меняется от 1,4 до 1,5. Это говорит о том, что процесс выделения фосфора из шлама трихлорэтиленом относится к диффузионным процессам и подчиняется закону растворения А.Н.Щукарева. Окислитель разрушает пленку органических веществ, блокирующую поверхность частичек фосфора, и переводит их в хорошо растворимую в трихлор-

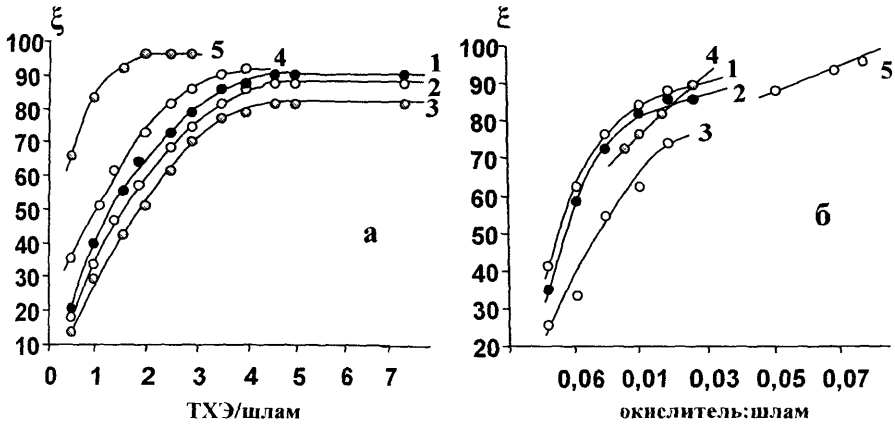


Рис. 12.1. Влияние соотношения ТХЭ/шлам (а) и окислитель/шлам (б) на извлечение фосфора. Т=328 К; τ = 20 мин.; (а): 1 – H_2O_2/шл. = 0,025:1; 2 - H_2O_2/шл. = 0,015:1; 3 - H_2O_2/шл. = 0,01:1; 4 - HNO_3/шл. = 0,025:1; 5 – воздух/шл. = 0,125:1; (б): ТХЭ/шл.: 1 – 4:1; 2 – 5:1; 3 – 2,5:1; 4 – 4:1; 5 – 2,5:1; 1-3 – окислит. H_2O_2; 4 – окислит. HNO_3; 5 – окислит. воздух

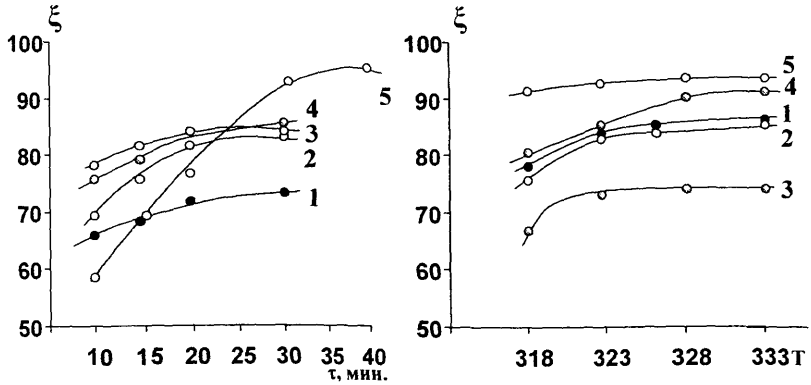


Рис. 12.2. Влияние τ (в) и Т (г) на извлечение фосфора. (а): Т= 328 К; (1-4) – ТХЭ/шл.= 4:1; 1 – H_2O_2/шл.= 0,03:1; 2 –H_2O_2/шл.= 0,04:1; 3 – H_2O_2/шл.= 0,05:1; 4 – HNO_3/шл.=0,03:1; 5 – ТХЭ/шл.= 2,5:1; возд./шл.=0,125:1. (б): 1 – ТХЭ/шл.: H_2O_2=5:1:0,125; 2 – ТХЭ/шл.:H_2O_2= 4,5:1:0,015; 3 – ТХЭ/шл.: H_2O_2= 3·1:0,015; 4 – ТХЭ/шл.:HNO_3= 4:1:0,03; 5 – ТХЭ/шл.:возд.=2,5:1:0,125

этилене форму. Лишенные стабилизаторов частички фосфора при столкновении коалесцируют в крупные капли и выделяются из основной массы шлама. В рассматриваемом случае скорость межфазового процесса (собственный процесс растворения пленки органических веществ окислителем и экстрагентом) настолько велика, что определяющим фактором является диффузия окислителя через пограничный слой к поверхности пленки.

Математическая обработка экспериментальных данных приводит к следующим уравнениям кинетики:

1. Когда окислителем является перекись водорода, кинетическое уравнение имеет вид:

$$\alpha = 1 - \exp(-0{,}699\tau^{0{,}217}), \qquad (12.1)$$

где α – извлечение фосфора в долях единицы; τ – время обработки шлама, мин.

2. Когда окислителем является азотная кислота, уравнение имеет вид:

$$\alpha = 1 - \exp(-0{,}386\tau^{0{,}546}), \qquad (12.2)$$

3. Когда окислителем является воздух, уравнение имеет вид:

$$\alpha = 1 - \exp(-0{,}083\tau^{1{,}042}), \qquad (12.3)$$

Сравнение расчетных значений по этим формулам с экспериментальными значениями показывает, что полученные уравнения кинетики адекватно описывают результаты эксперимента. (Сравнение расчетных данных с экспериментом приведено в табл. 12.1).

Экспериментальные данные, полученные при замене трихлорэтилена на эквивалентное количество четыреххлористого углерода, показали, что последний ведет себя подобно трихлорэтилену. Чтобы связать выход фосфора с количеством четыреххлористого углерода и перекиси водорода, взятых для обработки фосфорного шлама, и времени обработки был проведен эксперимент по методу Брандона.

В результате была получена следующая математическая модель, устанавливающая зависимость степени извлечения фосфора от концентрации CCl_4, H_2O_2 и от времени обработки.

Значение факторов и экспериментальное значение параметра выхода – степени извлечения фосфора из шлама приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.1. **Сравнение расчетных и экспериментальных данных по извлечению фосфора из шлама трихлорэтиленом с окислителями**

№ п/п	τ, мин	Окислитель / ТХЭ	Расчетные значения ξ, %	Экспериментальные значения ξ, %
1	10	H_2O_2	68,4	66,3
2	15	——— = 0,03:1	71,5	70,2
3	20	ТХЭ	73,79	73,5
4	30		76,82	74,6
5	10	HNO_3	74,25	75,6
6	15	——— = 0,03:1	81,6	78,0
7	20	ТХЭ	86,2	88,5
8	30		91,56	91,3
9	10		59,62	60,0
10	15	Воздух	73,22	70,0
11	20	——— = 0,125:1	84,78	78,7
12	30	ТХЭ	94,34	96,0
13	40		97,93	98,3

Таблица 12.2. **Извлечение фосфора из шлама четыреххлористым углеродом и перекисью водорода**

№ п/п	CCl_4 / P_4 г/г	H_2O_2 / P_4 г/г	τ, мин	Извлечение фосфора, % У-эксперимент.	Извлечение фосфора, % У-расчетное
1	8	0,03	10	65,0	65,25
2	8	0,05	15	76,5	77,30
3	10	0,04	20	87,0	90,58
4	10	0,07	30	83,8	79,91
5	5	0,08	15	52,0	50,67
6	7	0,03	20	76,5	74,41
7	6	0,02	20	71,0	65,22
8	9	0,05	20	87,0	89,24
9	4	0,02	20	52,0	51,86
10	5	0,01	30	46,4	48,74

Вышеназванная зависимость имеет следующий вид:

$$У = 69,72(0,343+0,0912\cdot X_1)\cdot(0,867+8,23\cdot X_2-95,57\cdot X^2_2)\ x$$

$$x\ (0,304 + 0,0713\cdot X_3-0,00168\cdot X^2_3),$$

где У – степень извлечения фосфора, %; X_1 – количество CCl_4 на

единицу фосфора; X_2 – количество H_2O_2 (30% раствор) на единицу фосфора; X_3 – время обработки.

Сравнение расчетных значений степени извлечения фосфора с экспериментальными (табл. 12.2) показывает, что данное уравнение, в границах исследованной области изменения переменных факторов, достаточно хорошо описывает поведение объекта, а поэтому данная математическая модель может быть использована для нахождения оптимального режима протекания процесса.

Согласно экспериментальных и расчетных данных, за оптимальные условия выделения фосфора из шламов следует брать: массовое соотношение CCl_4:P_4 = (9÷10):1, что соответствует соотношению CCl_4:шлам = =(2,5÷5):1, H_2O_2:P_4 =(0,04÷0,05):1; τ - 20 мин при температуре Т = 328 К.

Опытные и опытно-промышленные испытания этого способа проводились на ЧПО «Фосфор», за время испытаний переработано 12 т фосфорного шлама и получено 7 т белого фосфора, практически не содержащего примесей железа и органики и соответствующего первому сорту ГОСТ 8986-75. Отработанный шлам содержал около 1% фосфора. Извлечение фосфора из шлама за время опытов составило 90-97%.

По результатам опытно-промышленных испытаний установлены оптимальные условия ведения процесса: температура процесса 328 К, массовое соотношение шлам: CCl_4:H_2O_2 = 1:2,5:0,04, время интенсивного перемешивания 20 мин, время расслаивания 30 мин, регенерация CCl_4 – после 3-4 операций, температура регенерации 339-343, продолжительность регенерации – до полной отгонки CCl_4.

Хлорированными углеводородами можно перерабатывать шламы с низким значением $К_{СП}$ их стабилизаторов ($К_{СП}$ = 3000÷5000). При наличии в стабилизаторах фосфорной эмульсии высокодисперсных асфальтенов ($К_{СП}$ > 8000) деэмульгирующая активность хлорированных углеводородов резко снижается.

12.2. РАЗРУШЕНИЕ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПАРАФИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Хорошими деэмульгаторами фосфорных эмульсий, содержащими в качестве стабилизаторов низкомолекулярные углеводороды («масла»), могут быть парафины и продукты его окислительной переработки

(синтетические жирные кислоты и кубовые остатки от окислительной переработки парафинов). При обработке фосфорных шламов последними фосфор выделяется из шламов с примерно равными показателями. Это наводит на мысль, что механизм выделения фосфора указанными реагентами один и тот же, т.е. указанные вещества растворяют органические стабилизаторы фосфорных эмульсий, что ведет к разрушению последних, коалесценции фосфорных частичек в крупные капли и выделению их в отдельную фазу.

Для оптимизации процесса мы использовали рототабельный центральный композиционный план второго порядка [82], представляющий возможность получить регрессионную модель с равномерной информацией о процессе во всем интервале варьирования исследуемых факторов и гибкостью относительно технологических ограничений, могущих возникнуть в технологических условиях. Реализацией эксперимента по плану, представленному в табл. 12.3, получено регрессионное уравнение 12.5, имеющее после отсева незначимых по критерию Стьюдента оценок вид:

$$\xi, \% = -70{,}689+3{,}114T + 2{,}823\tau + 14{,}621q-18{,}496pH - $$

$$- 0{,}018T^2 - 0{,}042\tau^2 - 2{,}260q^2 + 2{,}353pH^2 - 0{,}006T\tau. \quad (12.5)$$

На рис. 12.3 приведены рассчитанные по уравнению 12.5 зависимости степени извлечения фосфора от начального pH шлама, расхода кубового остатка (q) и продолжительности процесса (τ) при различных температурах (T). Значками на рисунках обозначены степени извлечения фосфора, полученные в аналогичных условиях монопараметрическим варьированием.

Увеличение температуры от 50 до 80°C ведет к значительному увеличению выхода фосфора при всех исследованных параметрах;

дальнейшее увеличение температуры практически не влияет на выход продукта, очевидно, здесь сказывается увеличение растворимости фосфора в экстрагенте с увеличением температуры.

Особенно большое значение на извлечение фосфора оказывает начальное pH-шлама; чем ниже pH, тем интенсивнее идет процесс разрушения экранирующей капли фосфора пленки эмульгатора. Очевидно, с увеличением кислотности шлама интенсивнее идет процесс разрушения и твердых эмульгаторов неорганического происхождения (пиро- и метафосфаты щелочных и щелочноземельных металлов и

Таблица 12.3. **Факторы и результаты эксперимента по извлечению фосфора из шлама с помощью кубовых остатков**

№ п/п	Кодированные значения				Натуральные значения				Степень извлечения ξ, %	
	T	t	Q	pH	T_1	T	Q	pH		
	X_1	X_2	X_3	X_4	°C	мин	г/г	$\ell g[H_3O]^{\pm}$	У эксп.	$\hat{y}$ расч.
1	–	–	–	–	55	15	2	2	68,8	66,7
2	+	–	–	–	90	15	2	2	80,3	81,2
3	–	+	–	–	55	30	2	2	76,6	75,7
4	+	+	–	–	90	30	2	2	90,3	87,1
5	–	–	+	–	55	15	4	2	68,1	68,8
6	+	–	+	–	90	15	4	2	74,0	75,2
7	–	+	+	–	55	30	4	2	78,8	77,8
8	+	+	+	–	90	30	4	2	90,6	89,2
9	–	–	–	+	55	15	2	4	60,3	57,9
10	+	–	–	+	90	15	2	4	73,3	72,4
11	–	+	–	+	55	30	2	4	65,2	66,9
12	+	+	–	+	90	30	2	4	80,0	78,3
13	–	–	+	+	55	15	4	4	60,5	60,1
14	+	–	+	+	90	15	4	4	66,6	66,4
15	–	+	+	+	55	30	4	4	70,6	69,1
16	+	+	+	+	90	30	4	4	78,9	80,4
17	-2	0	0	0	37,5	22,5	3	3	45,9	47,2
18	+2	0	0	0	107,5	22,5	3	3	73,6	73,0
19	0	-2	0	0	72,5	7,5	3	3	69,3	65,2
20	0	+2	0	0	72,5	37,5	3	3	80,3	80,1
21	0	0	-2	0	72,5	22,5	1	3	69,2	70,7
22	0	0	+2	0	72,5	22,5	5	3	76,6	75,1
23	0	0	0	-2	72,5	22,5	3	1	97,9	100,1
24	0	0	0	+2	72,5	22,5	3	5	82,1	82,6
25	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	84,5	81,9
26	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	80,5	81,9
27	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	79,8	81,9
28	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	81,0	81,9
29	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	83,3	81,9
30	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	79,5	81,9
31	0	0	0	0	72,5	22,5	3	3	84,7	81,9

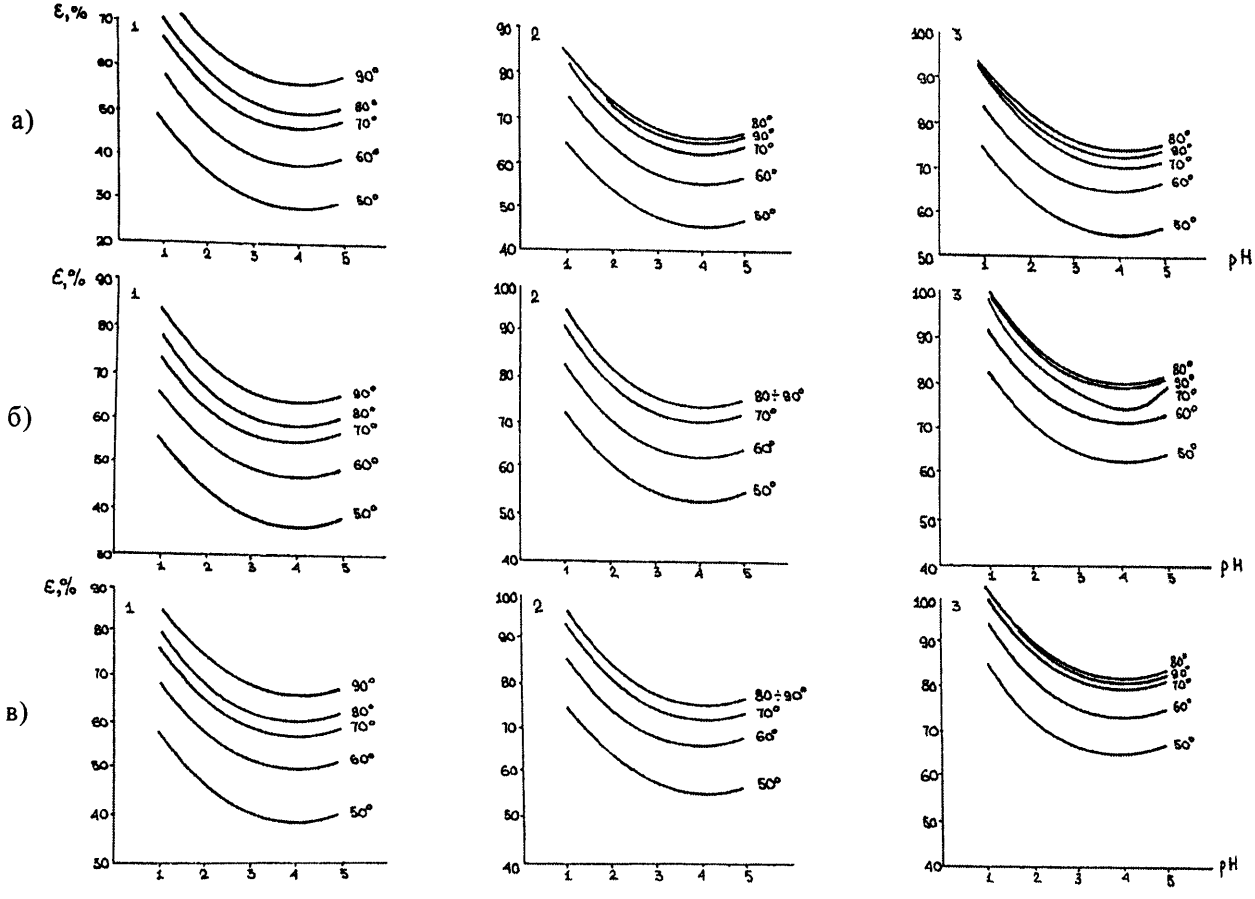
др. минеральные частички), что ведет к разрушению поверхности «бронирующих» эмульгаторов и создает благоприятные условия для растворения органических веществ фосфорных эмульсий. Такая же закономерность наблюдается и при использовании парафина и синтетических жирных кислот.

На рис. 12.4 представлены контуры равного выхода фосфора в координатах q – pH, T – τ и q – T, которые являются лишь примерами использования полученной математической модели, т.к. уравнение позволяет определить технологическую приемлемость самых разнообразных совокупонстей параметров.

Основываясь на вышеизложенном, можно принять за оптимальные условия: исходная pH-шлама, температура процесса 70^0C, соотношение органической и водной фаз 2÷3:1, продолжительность процесса 20-30 мин. Экспериментальная проверка ряда режимов показала работоспособность полученной математической модели и эффективность использования упомянутых условий оптимизации.

Механизм действия парафина на структуру фосфорного шлама и его разрушение представляется следующим образом: парафин как неполярное соединение в жидком состоянии взаимодействует с органическими соединениями, экранирующими поверхность частичек фосфора за счет дисперсионных сил. При сближении молекул ориентация микродиполей перестает быть независимой и их появление и исчезновение в разных молекулах происходит в такт друг другу. Синхронное появление и исчезновение микродиполей разных молекул сопровождается их притяжением и растворением. Структуру возникающего раствора, как индивидуальных жидкостей, обуславливают ненаправленные и ненасыщенные дисперсионные силы. Следствие этого - хорошая растворимость малодиссоциируемых веществ (органики на поверхности раздела фаз) в неполярных растворителях. Освобожденные от экранирующей пленки частички фосфора свободно коалесцируют в крупные капли и выделяются из шлама.

Оптимальный выход фосфора из шлама наблюдается при массовом соотношении парафин:шлам, равном (2÷3):1. При снижении этого соотношения ниже 2:1 наблюдается снижение выхода фосфора за счет снижения дисперсионного взаимодействия органики шлама с парафином, увеличение этого соотношения свыше 3:1 ведет также к снижению выхода фосфора, что можно объяснить увеличением вязкости


а)
б)
в)
ε,%
1
2
3
90°
80°
70°
60°
50°
80÷90°
pH

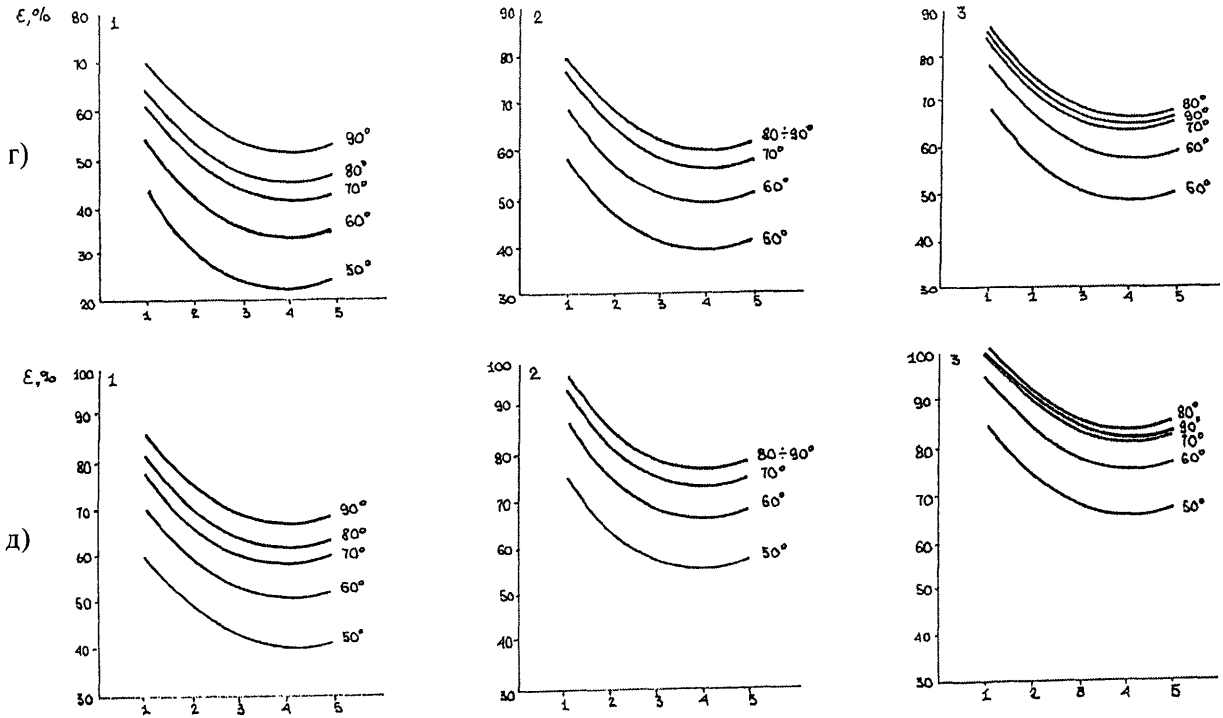


Рис. 12.3. Зависимость извлечения фосфора из шлама куб. остатками от окислительной переработки парафинов от pH среды: а) q = 1 г/г; б) q = 2 г/г; в) q = 4 г/г; г) q = 5 г/г; д) q = 3 г\г

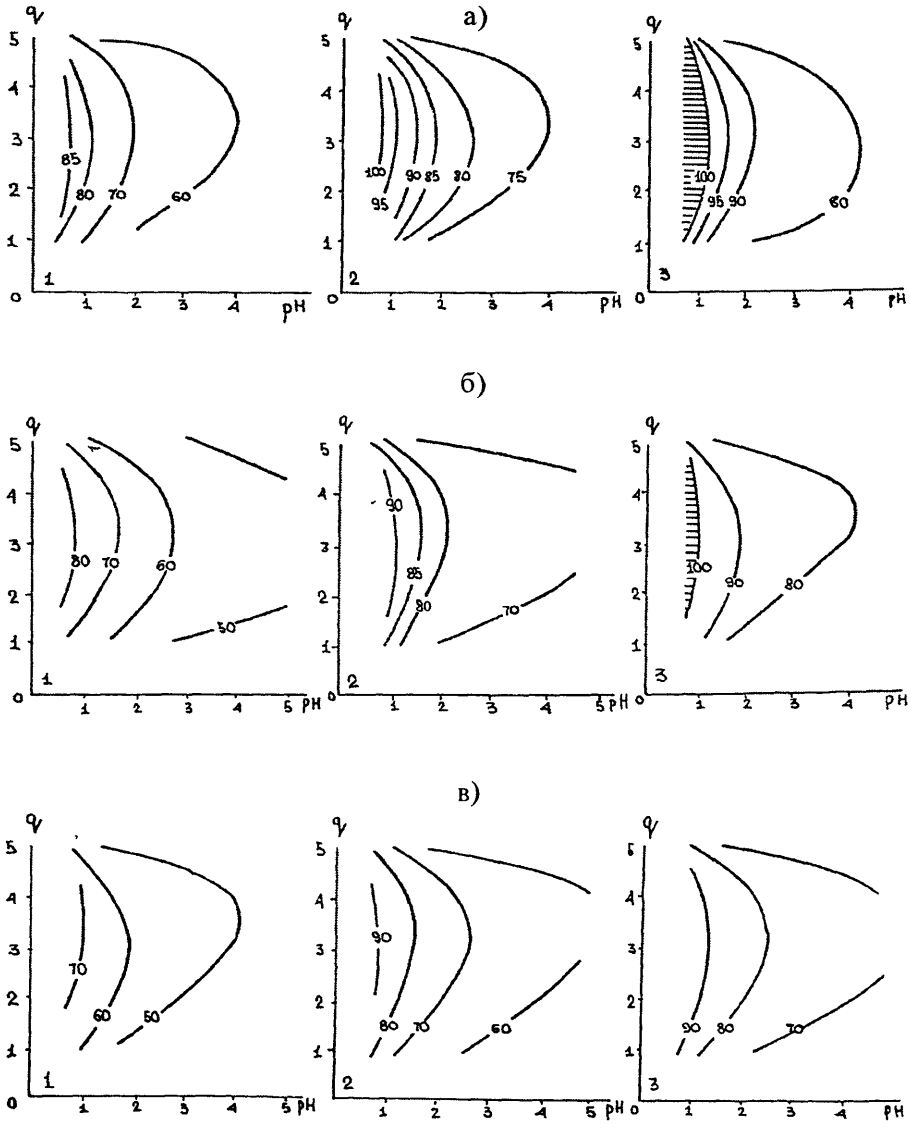


Рис. 12.4. Контуры равного выхода в координатах q – pH.
а) T = 353 K; 1-5 мин; 2-15 мин; 3-30 мин;
б) T = 343 K; 1-5 мин; 2-15 мин; 3-30 мин;
в) T = 333 K; 1-5 мин; 2-15 мин; 3-30 мин

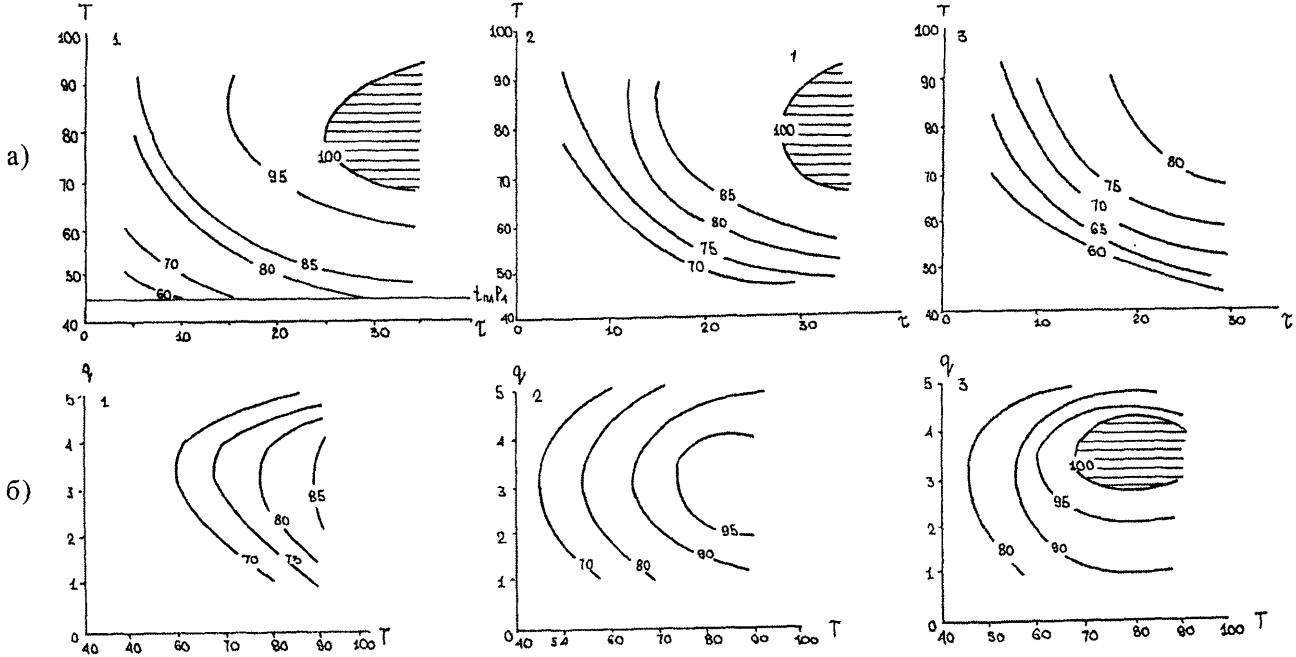


Рис. 12.4. Контуры равного выхода в координатах T - τ (а) и q – T (б).
а) q = 3 г/г; 1 – pH = 1; 2 – pH = 2; 3 – pH = 3;
б) pH = 1; 1 - τ = 5 мин, 2 - τ = 15 мин; 3 - τ = 30 мин

системы, что снижает скорость коалесценции частичек фосфора и скорость осаждения этих частиц.

Снижение pH способствует увеличению степени извлечения фосфора из шлама при постоянстве других условий, что можно объяснить дополнительным разрушением адсорбционного слоя на поверхности частичек фосфора кислой средой.

Процес разрушения эмульсий фосфора парафином с последующей коалесценцией частичек хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константа скорости реакции при температуре 333 К составляет 0,095 мин$^{-1}$, при температуре 343 К – 0,12 мин$^{-1}$, при температуре 353 К – 0,13 мин$^{-1}$, а при температуре 363^{0}С – 0,1475 мин$^{-1}$. Температурный коэффициент характеризуется величиной 1,08÷1,26, что говорит о диффузионном характере протекания процесса. Энергия активации процесса равна 21,9 кДж/моль, что также характеризует протекание процесса в диффузионной области. Очевидно, скорость межфазового процесса настолько велика, что определяющим фактором является диффузия через пограничный слой. В силу этого концентрация раствора на поверхности растворяющегося вещества будет близка к концентрации насыщения.

Таким образом, полученные результаты показывают, что скорость коалесценции зависит от состава водной фазы и типа дисперсионной среды, т.е. от условий, определяющих строение и расположение на поверхности раздела фаз межфазной пленки. Действительно, при уменьшении кислотности и увеличении концентрации органики в шламе время коалесценции капель фосфора увеличивается вплоть до полного прекращения коалесценции. Это, очевидно, связано с гидролизом и гидролитической полимеризацией соединений, находящихся в фосфорном шламе (пиро- и метафосфаты кальция, магния, натрия, калия, кремнефториды и т.д.), способствующие образованию труднорастворимых соединений, из которых строится пленка. Межфазные пленки, образующиеся из продуктов взаимодействия элементов, склонных к гидролизу и полимеризации, являются структурномеханическим барьером, препятствующим коалесценции и массопередаче.

Изучение влияния технологических параметров на процесс разрушения фосфорных эмульсий с использованием математической модели позволило вывести обобщенную формулу, которая описывает зависимость извлечения фосфора (ξ, %) от таких параметров, как

температура (Т, К), время взаимодействия (τ, мин), расход экстрагента (q, г/г) и начальное pH среды в широком интервале варьирования

$$\xi = \frac{20{,}92T^{0{,}185} \cdot \tau^{0{,}199} \cdot q^{0{,}065}}{pH^{0{,}17}}. \qquad (12.4)$$

В табл. 12.4 показано экспериментальное и расчетное значение параметра ξ, полученное при различных условиях ведения процесса. Практически полная сходимость результатов говорит о применимости выведенной нами формулы для расчета извлечения фосфора из

Таблица 12.4. **Экспериментальные и расчетные данные по извлечению фосфора из шлама производными парафина. Расчет проводили по формуле:**

$$\xi = \frac{\mathbf{20{,}92T^{0{,}185} \cdot \tau^{0{,}199} \cdot q^{0{,}065}}}{\mathbf{pH^{0{,}17}}}$$

№ п/п	Т, °С	τ, мин	Q	PH	ξ, % расчетное	ξ, % эксперимен.
1	60	5	1	1	58,73	61,46
2	60	15	3	3	67,76	68,14
3	60	10	2	2	64,20	65,59
4	60	25	5	5	69,13	71,49
5	60	20	4	4	69,4	70,01
6	80	5	3	2	63,5	61,88
7	80	15	2	5	68,27	64,18
8	80	10	5	4	62,23	65,26
9	80	25	4	1	101,33	97,71
10	80	20	1	2	71,24	70,86
11	70	5	2	4	53,72	52,26
12	70	15	5	1	85,65	87,36
13	70	10	4	3	66,53	65,90
14	70	25	1	2	77,6	77,43
15	70	20	3	5	70,9	68,07
16	100	5	5	3	60,57	62,22
17	100	15	4	2	78,95	81,76
18	100	10	1	5	57,35	58,98
19	100	25	3	4	76,92	78,95
20	100	20	2	1	92,23	93,11
21	90	5	4	5	57,4	55,14
22	90	15	1	4	64,49	65,13
23	90	10	3	1	82,48	81,67

шламов при обработке последних парафином и его производными при широком варьировании параметров (температуры, pH среды, расхода экстрагента и времени контактирования).

12.3. РАЗРУШЕНИЕ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТОВ

Сильностабилизированные фосфорные эмульсии, содержащие в качестве стабилизаторов «бронирующие эмульгаторы», могут разрушаться под механическим воздействием. При этом капельки эмульгированной жидкости, прилипая к твердым поверхностям, полностью или частично растекаются по ним и легко сливаются друг с другом под действием поверхностной энергии, образуя на поверхности сплошной слой или крупные капли, легко отделяющиеся под действием силы тяжести. Это приводит к быстрому расслаиванию эмульсии на два слоя (фосфор и обесфосфоренный шлам).

Для доказательства этого мы обработали фосфорные шламы природными цеолитами состава, %: SiO_2 – 55,8÷60,6; Al_2O_3 – 13,0÷13,3; Fe_2O_3 – 2,8÷3,6; FeO – 0,2÷1,8; CaO – 4,2÷5,7; MgO – 1,2÷1,6; Na_2O – 1,0÷1,3; K_2O – 1,3÷1,5; H_2O – 11,36÷11,82.

Для опытов использовали фракцию цеолита 5-12 мм. Методика опытов была проста: в термостатированный реактор заливали определенное количество шлама, засыпали расчетное количество цеолита и медленно мешали стеклянной палочкой. По истечении заданного времени перемешивание прекращали и отделяли цеолит, пропуская шлам через сетку. Фосфор собирался в стакане, где его охлаждали и взвешивали (рис. 12.5, 12.6).

Для исследования этого процесса мы использовали рототабельный план второго порядка. Исследуемые факторы, их основной уровень, интервалы варьирования и границы области исследования приведены в табл. 12.5.

После расчетов и отсева незначимых по критерию Стьюдента коэффициентов, уравнение регрессии принимает вид:

$$У = 86{,}82 + 5{,}09X_1 + 9{,}84X_2 + 4{,}59X_3 - 2{,}5X_4 - 1{,}33X^2_1 - 2{,}03X^2_2 + 0{,}16X^2_3 + 0{,}54X^2_4 + 0{,}63X_2X_4 . \quad (12.7)$$

Исследуемая область адекватно описывается этим уравнением (табл. 12.6). На рис. 12.7 и 12.8 представлены контуры равного выхода

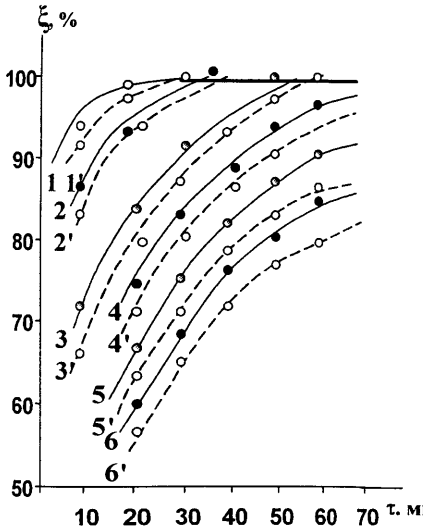


Рис. 12.5. Извлечение фосфора из шлама обработкой цеолитом (1-6) и шлаковым щебнем (1-6). Т = 343 К; pH= 2, соотношение цеолит (щебень); шлам. 1,1 – 3:1; 2,2 – 2,5:1; 3,3 – 2:1; 4,4 – 1,5:1; 5,5 – 1:1; 6,6 – 0,5:1

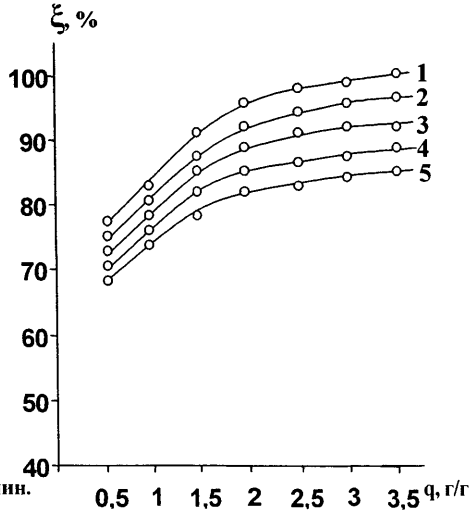


Рис.12.6. Влияние расхода сорбента на разрушение фосфорных эмульсий при различных pH. Т = 343 К; τ = 30 мин; pH = 1-1; 2-3; 3-4; 4-5; 5-6

Таблица 12.5. **Уравни факторов и интервалы варьирования**

Наименование	Температура, К		Время, мин		Соотношение цеолит:шлам, г/г		pH - шлама	
	T	X_1	τ	X_2	q	X_3	pH	X_4
Основной уровень	65	0	45	0	2	0	3	0
Интервал варьирования	10	± 1	20	± 1	0,5	± 1	1	± 1
+ 2	85	+ 2	85	+ 2	3	+2	5	+ 2
- 2	45	- 2	5	- 2	1	- 2	1	- 2

в координатах q – pH и t – τ, соответственно. Снижение pH и увеличение расхода сорбента, температуры и времени перемешивания ведут к росту степени извлечения фосфора из щлама. Причем, чем больше расход сорбента, тем меньше времени требуется для полного выделения фосфора. Положительное влияние температуры на извлечение

Таблица 12.6. **Матрица планирования и результаты эксперимента по выделению фосфора из шлама сорбентами**

№ п/п	Натуральный масштаб				Кодированная система координат				Извлечение фосфора, %	
	T, °C	мин.	г/г	pH	X_1	X_2	X_3	X_4	экспер. данные	расчет. данные
1	75	65	2,5	4	+	+	+	+	99,0	101,81
2	55	65	2,5	4	–	+	+	+	93,6	91,63
3	75	25	2,5	4	+	–	+	+	78,2	80,87
4	55	25	2,5	4	–	–	+	+	70,6	70,69
5	75	65	1,5	4	+	+	–	+	92,6	92,63
6	55	65	1,5	4	–	+	–	+	80,4	82,45
7	75	25	1,5	4	+	–	–	+	73,7	71,69
8	55	25	1,5	4	–	–	–	+	64,5	61,51
9	75	65	2,5	2	+	+	+	–	99,4	105,55
10	55	65	2,5	2	–	+	+	–	94,4	95,37
11	75	25	2,5	2	+	–	+	–	88,1	87,13
12	55	25	2,5	2	–	–	+	–	76,9	76,95
13	75	65	1,5	2	+	+	–	–	96,4	96,37
14	55	65	1,5	2	–	+	–	–	86,3	86,29
15	75	25	1,5	2	+	–	–	–	78,1	77,95
16	55	25	1,5	2	–	–	–	–	68,0	67,77
17	45	45	2	3	-2	0	0	0	71,3	71,32
18	85	45	2	3	+2	0	0	0	91,7	91,68
19	65	5	2	3	0	0	0	0	59,0	59,02
20	65	85	2	3	0	+2	0	0	98,4	98,38
21	65	45	1	3	0	0	-2	0	79,3	78,28
22	65	45	3	3	0	0	+2	0	95,9	96,64
23	65	45	2	1	0	0	0	-2	94,0	93,98
24	65	45	2	5	0	0	0	+2	84,1	83,98
25	65	45	2	3	0	0	0	0	87,1	86,82
26	65	45	2	3	0	0	0	0	83,9	86,82
27	65	45	2	3	0	0	0	0	89,0	86,82
28	65	45	2	3	0	0	0	0	88,1	86,22
29	65	45	2	3	0	0	0	0	87,0	86,82
30	65	45	2	3	0	0	0	0	89,9	86,82
31	65	45	2	3	0	0	0	0	84,1	86,82

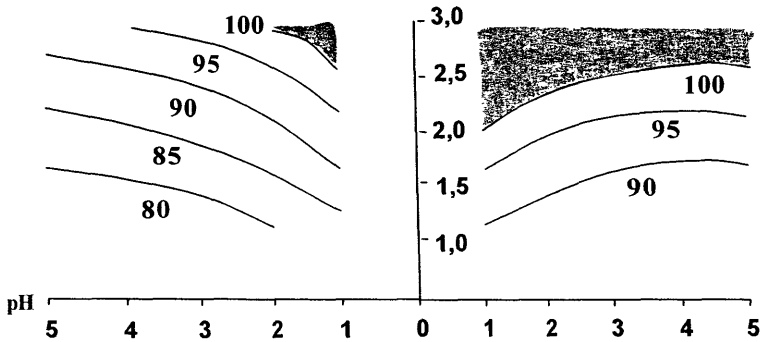


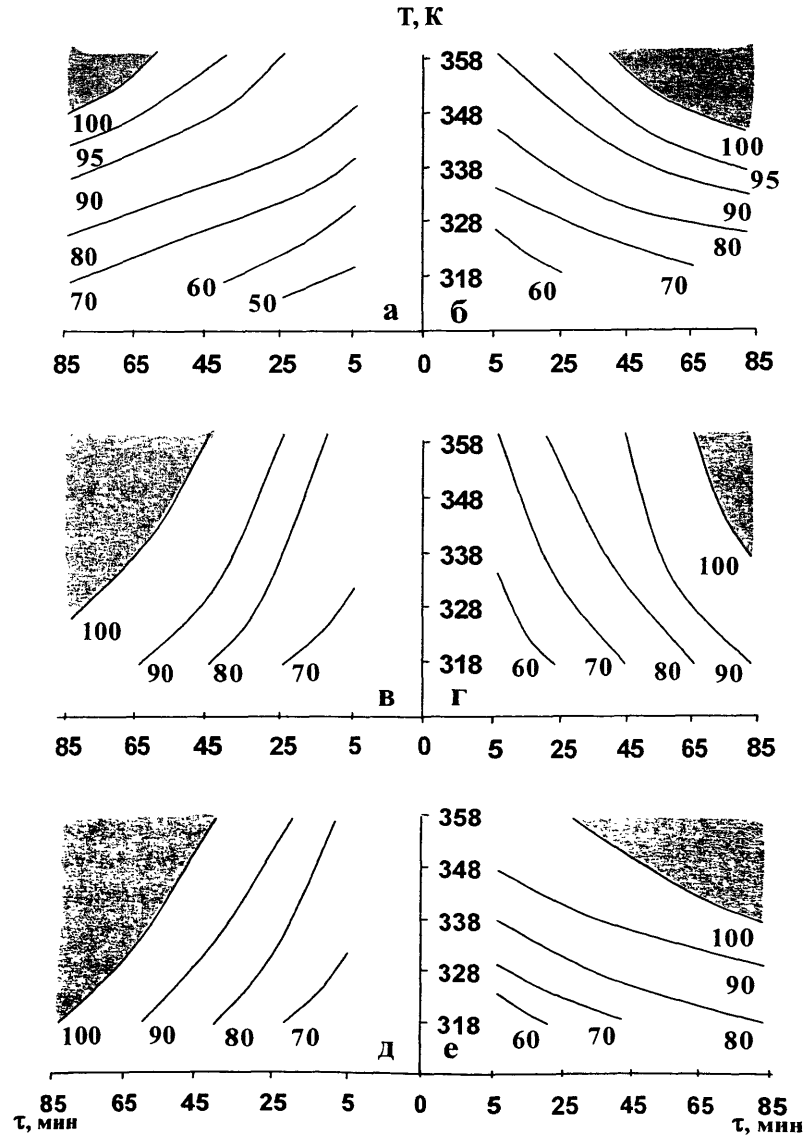
Рис. 12.7. Контуры равного выхода в координатах q-pH.
T = 338 K; τ = 45 мин (а) и 65 мин (б)

фосфора объясняется снижением вязкости шлама с повышением температуры, что повышает скорость коалесценции фосфорных частичек.

Скорость колесценции сильно зависит от состава водной фазы и типа дисперсионной среды, т.е. от условий, определяющих строение межфазных пленок. Очевидно, положительное влияние на скорость коалесценции частичек фосфора снижения pH среды связано с процессами, ведущими к разрыхлению межфазных пленок, препятствующих коалесценции и массопередаче. При естественном pH шлама 1÷3 за оптимальные параметры можно принять q = 2÷3 г/г и T = 338-348 K. При этих условиях за 30 мин перемешивания фосфор практически полностью выделяется из шлама.

Природные цеолиты являются алюмосиликатами с тетраэдрическим структурным каркасом, включающим полости (пустоты), благодаря чему они обладают хорошими сорбционными свойствами. Мы считали, что цеолиты должны разрушать шламовую структуру и способствовать выделению фосфора за счет адсорбции органических веществ, блокирующих поверхность фосфора. Но после того, как мы на одной и той же порции цеолита провели сотни опытов без регенерации последнего, нам пришлось пересмотреть механизм этого явления.

Известно, что цеолиты перед употреблением для сорбции органики и других целей сушат и прокаливают для удаления влаги и восстановления активности, иначе поверхность цеолита работать не будет. Мы же использовали цеолиты без сушки и прокалки и притом использовали его в водной среде, где все активные центры должны быть



12.8. Контуры равного выхода фосфора в координатах T -τ.
а) q = 2 г/г, pH = 3; б) q = 2,5 г/г, pH = 3; в) q = 2,5 г/г, pH = 1;
г) q = 2 г/г, pH = 1; д) q = 3 г/г, pH = 1; е) q = 3 г/г, pH = 3

закрыты водой, но тем не менее цеолит работал, разрушал шлам и выделял фосфор. Значит сорбцией органики объяснить механизм действия цеолита на шлам невозможно.

Серия опытов, проведенная с использованием цеолита для разрушения шламовой структуры без перемешивания системы, не дала положительных результатов. Фосфор из шлама не выделялся. Отсюда можно было сделать вывод, что механизм действия цеолита на шламовую структуру заключается в его истирающем действии. Обладая развитой поверхностью, цеолиты при перемешивании вместе с шламом механически снимает с поверхности эмульсии фосфора экранирующую пленку, препятствующую коалесценции капелек фосфора. Это приводит к быстрому расслоению эмульсии на два слоя: фосфор и обесфосфоренный остаток. Используя этот механизм разрушения фосфорных шламов, можно подобрать для этого и другие материалы, более дешевые и доступные.

На Джамбульском ПО «Химпром» при производстве фосфора в качестве отхода получают шлаковый щебень, который имеет следующий средний состав, %: SiO_2 – 43,9; Al_2O_3 – 3,37; Fe_2O_3 – 0,3; CaO – 45,5; MgO – 0,3; Na_2O – 0,6; K_2O – 0,18; P_2O_5 – 1,28; TiO_2 – 0,2. Стойкий в агрессивных средах, прочный на истирание, товарная фракция 5-10 мм.

Обработка шлама шлаковым щебнем по вышеописанной методике дала такие же результаты, как и при обработке природным цеолитом рис. 12.5. Из любых шламов практически полностью извлекался фосфор при следующих условиях: $T = 323\text{-}343$ К; $\tau = 30\text{-}40$ мин, массовое соотношение шлаковый щебень – шлам = 2÷3:1.

Процесс разрушения структуры шлама и выделения фосфора с помощью природных цеолитов или шлакового щебня в промышленных условиях можно осуществить в обычных смесительных барабанах, куда при определенных соотношениях заливается шлам и загружается цеолит или шлаковый щебень. За счет истирающего действия цеолита или щебня во время вращения барабана из шлама выделяется фосфор. Время обработки зависит от соотношения фаз. При массовом соотношении цеолит (щебень):шлам = 3:1 достаточно 20 мин перемешивания, чтобы выделить практически весь фосфор, а при соотношении цеолит (щебень):шлам = 1:1 для выделения всего фосфора необходимо затратить от часа до 3-х ч. Конечно, лучше вести

процесс непрерывно, загрузив во вращающийся барабан цеолит или щебень и пропуская через него поток шлама с определенной скоростью, соблюдая в барабане соотношение цеолит (щебень):шлам = 3:1. Чем больше это соотношение, тем меньше времени потребуется для разрушения структуры шлама и выделения фосфора.

Шлам с разрушенной структурой из разгрузочной части барабана через сетчатый порог поступает в отстойник, где расслаивается на фосфор и обесфосфоренный шлам. Цеолит или шлаковый щебень остается в барабане и по мере расхода догружается (принцип работы мельниц мокрого помола, только вместо шаров или стержней используется цеолит или шлаковый щебень).

К преимуществам данного способа следует отнести возможность переработки любого шлама вне зависимости от содержания фосфора и его агрегативной устойчивости, а к недостаткам – сложность аппаратурного оформления.

12.4. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ СЖИГАНИЯ ШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучение поверхностных явлений на границе раздела фаз «фосфор-вода» и возможность управления ими позволило нам интенсифицировать некоторые технологические процессы.

Так, на существующих заводах для исключения накопления фосфорного шлама его сжигают и получают фосфорную кислоту. Сжигание шлама производится в печах различной конструкции: в конусных печах, в печах для сжигания фосфора, в циклонных печах. За счет горения фосфора в указанных печах развиваются температуры свыше 1000°С. Фосфор окисляется кислородом воздуха до P_2O_5 и далее гидратируется водой до фосфорной кислоты. Кислота получается низкого качества.

За счет высокого содержания в шламах минеральных частиц и структурной влаги, последние горят плохо, поэтому коэффициент полезного действия печей не превышает 0,7, примерно на 30% снижается прямой выход фосфорной кислоты и повышается норма расхода фосфора на 1 т фосфорной кислоты с 0,33 до 0,35, т.е. на каждую тонну кислоты имеем перерасход 20 кг фосфора, что при стоимости 1 т фосфора 1000 руб. составит 20 руб.

Как мы определили, фосфор в шламе находится в виде эмульсии, стабилизированной различными органическими веществами и «бронирующими» эмульгаторами, содержащимися в составе минеральной части шлама. Скорость процесса сжигания шлама будет определяться скоростью диффузии кислорода через пленку стабилизатора. Чем плотнее пленка, чем больше ее толщина, тем ниже скорость подачи кислорода к поверхности фосфорной частички и тем хуже горение шлама. За счет недостатка кислорода происходит образование недоокисленных соединений фосфора, что ведет к загрязнению продукционной кислоты. По этой причине при сжигании таких шламов в дозаторах остается много негорючих остатков, содержащих фосфор, что ведет к увеличению коэффициента расхода фосфора.

Для борьбы с этим явлением шламы перед сжиганием обрабатываются раствором неионогенного деэмульгатора (например ОП-10). Как мы уже говорили, адсорбционная активность таких деэмульгаторов проявляется при низких концентрациях основного компонента (10^{-3} %), поэтому обработку шлама перед сжиганием вели растворами ПАВ указанной концентрации.

За счет действия ПАВ эмульсии расслаиваются, пленка на поверхности фосфорной частички разрыхляется, структурная влага вытесняется с поверхности шлама, шлам гомогенизируется. Исследования показали, что за счет уплотнения диспергированных деэмульгаторов фосфорных частичек поверхностная влага в шламе уменьшается на 15-20%, что ведет к повышению концентрации фосфора. При подаче такого шлама в печь через форсунки пленка деэмульгатора с поверхности фосфорных частичек снимается и они прекрасно горят, создавая температуру свыше 1000°С. Доступ кислорода к поверхности фосфора свободный, скорость процесса достаточная для полного сжигания фосфора. Уменьшается количество газов за счет снижения водяных паров, что ведет к улучшению процесса гидратации фосфорного ангидрида и улавливания тумана. Минеральные частички шлама плавятся и в виде шлака выгружаются из печи.

Применение ПАВ для сжигания шлама позволило поднять производительность печных установок на Ново-Джамбулском фосфорном заводе в 1,6 раза (27 тыс. т кислоты в год против 16 тыс. т по проекту), снизились негорючие остатки, повысилось качество фосфорной кислоты (табл. 12.7).

Таблица 12.7. **Показатели сжигания шлама для получения фосфорной кислоты. Анализ шлама, %: P_4 – 56; ТВ – 6,5; H_2O – 37,5**

№ п/п	Количество добавляемого деэмульгатора в расчете на 100% вещества, г на 50 т шлама	Показатели сжигания		
		Характер горения шлама	Содержание низших окислов в кислоте, %	Количество негорючих остатков в дозаторе, т
1	Без добавки	прерывистый	1,5	34,0
2	20	плавное	0,2	1,8
3	50	«	0,08	0,8
4	75	«	0,03	0,2
5	100	«	0,001	нет

Особенно эффективен этот способ при сжигании сравнительно бедных шламов, содержащих большое количество твердой фазы.

Предложенное нами решение, не меняя существующие схемы аппаратурного оформления процесса получения фосфорной кислоты на любых установках и не меняя технологического режима, позволяет поднять производительность, не снижая, а повышая качество кислоты. Об этом говорит годичная эксплуатация установок с использованием указанных ПАВ. При этом затраты на 1 т получаемой кислоты составляют:

$$\frac{(20:100) \cdot 460 \cdot 31 \cdot 100}{20 \cdot 98 \cdot 10^6} = 0{,}014 : 0{,}07 \text{ коп.}$$

где (20÷100) – расход ПАВ на 50 т шлама, г; 460 – стоимость 1 т ПАВ, руб. 31 – мол. вес фосфора, г; 20 – количество P_4 в 50 т шлама, т; 98 – мол. вес фосфорной кислоты, г: 100 и 10^6 соответственно перевод руб. в коп. и тонн в граммы. Метод внедрен в производство.

12.5. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА АГЛОМЕРАТА С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

На Ново-Джамбулском фосфорном заводе фосфор получают из агломерата. Шихту для агломерата составляют из смеси фосфорита, возврата и кокса, которую окомковывают и спекают. К недостаткам этого процесса относится низкий выход годного агломерата, не превышающий 50% из-за низкой прочности гранул.

Вода, применяемая для окомкования, не может смачивать гидрофобные участки шихты, поэтому гранулы, получаемые при окомковании, не обладают достаточной прочностью и разрушаются при прокаливании, ухудшая показатели агломерации и качество фосфора.

Для интенсификации гранулообразования при окомковании и повышения прочности гранул мы вместо воды использовали раствор поверхностно-активных веществ (ОП-10, К-4).

Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на гидрофобных участках шихты, гидрофилизируют их, что в корне изменяет условия зародышеобразования и интенсифицирует гранулообразование в целом. Шихту составляли из смеси фосфорита (67,8%), возврата (20,5%), кокса (5,1%), которую окомковывали раствором ПАВ в барабанном окомкователе диаметром 600 мм при скорости его вращения 10 об/мин 17,2 кг шихты увлажняли раствором ПАВ до влажности 6,6% (оптимальный по существующему способу). Концентрацию ПАВ меняли от 0,3 до 8,0%. Время окомкования шихты 3 мин (1,5 мин на увлажнение шихты, 1,5 мин – на упрочнение гранул).

Гранулы спекали на аглочаше. В процессе исследования определяли степень окомкования и показатели агломерации (механическую прочность спека по барабану, выход годного агломерата, вертикальную скорость спекания, производительность аглоустановки по годному агломерату).

Результаты исследований приведены в таблице 12.8.

Таблица 12.8. **Показатели агломерации при изменении концентрации раствора ПАВ**

№ п/п	Концентрация р-ра ПАВ, %	Степень окомкования, %	Время спекания, мин	Вертикальн. скорость спекания, мм/мин	Б.П.П.		Выход годного агломерата	Произв. аглоустановки, т/м²час
					-5	-0,5		
1	0	92,1	24 00	9,16	40,1	10,3	50,91	0,382
2	0,3	92,7	23 40	9,29	39,2	9,9	51,10	0,389
3	0,6	93,0	23 20	9,42	38,7	9,3	51,81	0,400
4	0,9	93,4	22 40	9,70	37,4	9,6	52,52	0,417
5	1,2	93,7	22 10	9,92	36,1	8,9	53,61	0,435
6	1,5	94,1	21 30	10,20	35,2	8,4	54,92	0,460
7	3,0	93,9	21 20	10,30	35,6	7,2	54,31	0,459
8	4,5	94,1	21 25	10,27	35,3	7,8	54,22	0,455
9	8,0	94,2	21 35	10,19	35,4	8,1	54,73	0,457

Данные таблицы показывают, что увлажнение шихты 1,5%-ным раствором ПАВ увеличило степень окомкования на 2,0%, вертикальную скорость спекания на 1,0 мм/мин, производительность аглоустановок по годному агломерату на 17,0% по сравнению с базовой.

Окомкование шихты 1,5% раствором ПАВ дает также увеличение барабанной прочности по выходу фракции – 5 мм на 0,5%, выход годного агломерата на 4,0%.

Дальнейшее исследование проводилось в направлении снижения общего расхода 1,5% раствора ПАВ, необходимого для увлажнения шихты.

Влажность шихты уменьшали от оптимальной потребности 6,6% в шихте до 5,6%. В процессе исследования также определяли степень окомкования и показатели агломерации (табл. 12.9).

Таблица 12.9. **Показатели агломерации при снижении влажности шихты**

№ п/п	Влажность шихты, %	% влажности шихты от оптим. потребности	Степень окомкования, %	Время спекания, мин	Вертикальн. скорость спекания, мм/мин	Б.П.П.		Выход годного агломерата	Произв. аглоустановки, %
						-5	-0,5		
1	6,6	100	94,2	21 30	10,2	35,2	8,42	54,90	0,460
2	6,4	96,9	94,3	21 40	10,15	35,4	8,8	54,83	0,455
3	6,3	95,3	94,21	21 40	10,15	35,6	7,2	54,31	0,451
4	6,1	92,3	93,9	22 00	10,0	35,1	8,4	54,93	0,45
5	5,9	89,2	92,7	23 50	9,23	39,4	9,6	51,47	0,389
6	5,8	87,7	89,35	24 15	9,07	45,7	45,71	45,71	0,339
7	5,6	85,0	84,4	25 55	8,83	49,43	10,9	40,91	0,296

Данные табл. 12.9 показывают, что при снижении влажности шихты на 7,7% от оптимальной потребности, т.е. до 6,1%, степень окомкования и показатели агломерации остались на прежнем уровне.

Дальнейшее уменьшение общей влажности шихты привело к снижению показателей агломерации.

Проделанная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Использование раствора ПАВ в качестве увлажнителя шихты при ее окомковании и агломерации приводит к улучшению показателей агломерации. Оптимальная концентрация ПАВ составляет 1,5%.

2. При увлажнении шихты 1,5% раствором ПАВ произошло увеличение степени окомкования на 2,0%, вертикальной скорости спекания

на 1,0 мм/мин, производительности агломерационной установки на 17,0%, механической прочности агломерата на 5% и выхода годного агломерата на 4,0% по сравнению с базовыми показателями.

3. Увлажнение шихты 1,5% раствором ПАВ дает возможность снизить влажность шихты до 6,1% без ухудшения показателей агломерации.

Метод принят к промышленному внедрению.

12.6. ОЧИСТКА ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ОТ ПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Технический желтый фосфор содержит неорганические и органические примеси, общее содержание которых составляет соответственно 0,1÷0,3% и 0,3÷0,5% [21, 22, 227, 383].

Считают, что примеси металлов и серы в фосфоре формируются преимущественно путем взаимодействия гидридов частично мышьяка и фосфора с ионами металлов, содержащихся в конденсационной воде [227]. Элементный мышьяк, поступающий с печными газами, конденсируется и растворяется в фосфоре, образуя бинарные соединения [21].

Для очистки фосфора от указанных примесей применяются методы дистилляции и фракционной перегонки [240, 241, 246], сорбционной очистки [40, 249, 314, 385], экстракционной очистки [33, 35, 53, 237, 241, 247, 359] высокотемпературной обработки паров для расщепления органических соединений [44, 243, 248], гидрирования фосфора водородом [175, 212, 339].

К недостаткам этих методов относятся: сложное аппаратурное оформление, значительные расходы на нагрев и охлаждение, недостаточная эффективность, высокая стоимость, токсичность применяемых реагентов и т.д.

В процессе разрушения фосфорных эмульсий поверхностно-активными веществами происходит очистка фосфора от мышьяка и ионов тяжелых металлов. При среднем содержании мышьяка в фосфоре 0,025% степень очистки составляет 50-70%.

Очевидно, очистка фосфора от мышьяка при деэмульсации фосфора раствором ПАВ идет за счет образования комплекса между молекулой мышьяка и функциональными группами полимера.

Известно, что в водных растворах полимер К-4 взаимодействует с ионами различных металлов с образованием солей [18, 19]. В том случае, если pH-среды благоприятствует гидролизу солей, то образуются ассоциаты гидратов окислов металлов и полимера. В качестве причины образования подобных соединений в этих растворах рассматривается присоединение окислов металлов к функциональным группам полимера.

Если загрязнение фосфора мышьяком и ионами тяжелых металлов идет за счет их содержания в конденсационной воде, то при использовании поверхностно-активных веществ для деэмульсации фосфора в ваннах конденсации этот путь загрязнения фосфора будет исключен.

Если предположить, что основной путь загрязнения фосфора мышьяком – это конденсация и растворение мышьяка в фосфоре, то причину очистки фосфора от мышьяка ПАВ следует искать в непрочности связи мышьяка в бинарном соединении с фосфором.

Можно предположить, что пары мышьяка в газовой фазе могут взаимодействовать с органическими веществами с образованием мышьякорганических соединений, которые затем растворяются в фосфоре. Если это так, то очистку фосфора от мышьяка полимером можно объяснить за счет адсорбционного замещения пленки мышьякорганического соединения на капле фосфора более активной молекулой полимера.

В любом случае очистка фосфора от мышьяка и ионов тяжелых металлов при деэмульсации фосфорной эмульсии поверхностно-активными веществами идет, и это положительное явление.

Обработка газов парами парафина с целью снижения шламообразования фосфора также должна способствовать очистке фосфора от примесей. Так, при обработке фосфорного шлама парафином мы установили, что полученный при этом фосфор не содержал органических веществ и примесей железа и имел чисто белый цвет [75].

Поэтому для определения условий более глубокой очистки фосфора от указанных примесей мы провели опыты, где в качестве реагентов использовали парафин и поверхностно-активные вещества.

Для очистки использовали фосфор, содержащий 0,2% органических соединений, 0,007% железа и 0,02% мышьяка.

В качестве экстрагента использовали парафин формулы $C_{25}H_{52}$ с температурой плавления 326,3 К и плотностью 0,756 кг/м^3.

Опыты проводили в термостатированном реакторе, оборудованном обратным холодильником. В реактор помещали расчетное количество экстрагента и доводили температуру до заданного значения, после чего в реактор вводили из дозатора требуемое количество технического желтого фосфора и включали перемешивание с заданным числом оборотов.

Предварительными опытами установлено, что парафин хорошо очищает фосфор от органических соединений и железа [75], а с добавкой ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты (Д2ГДТФК) 2÷5% от веса парафина очищает фосфор от мышьяка и ионов тяжелых металлов.

Коэффициенты распределения примесей фосфора между смешивающимися фазами определяли по Нернсту, как

$$Д = \frac{Сп}{Сф}, \qquad (12.8)$$

где Сп – концентрация примесей в парафине; Сф – концентрация примесей в фосфоре.

На рис. 12.9 показана зависимость коэффициента распределения (Д) и извлечения (Е) примесей органических соединений, железа и мышьяка от соотношения фаз, из которого видно, что достаточно высокие коэффициенты распределения примесей достигаются при

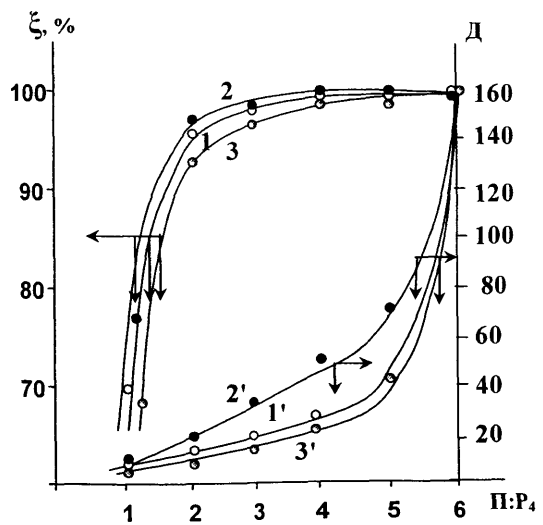


Рис. 12.9. Зависимость степени очистки (ξ, %) и коэффициента распределения (Д) органики, Fe, As от соотношения парафин ÷ фосфор. 1,1' – орг.; 2,2' – Fe; 3,3'- As; T = 333 K; τ = 30 мин

массовом соотношении парафин:фосфор, равном 2÷3:1 при температуре 333 К и времени перемешивания фаз 30 мин. При этом степень извлечения органических соединений, железа и мышьяка соответственно составляет 96-98,4%; 97-98,8%; 93,8-98,1%. Изменение температуры с 333 до 352 К незначительно влияет на степень извлечения фосфора (рис. 12.10).

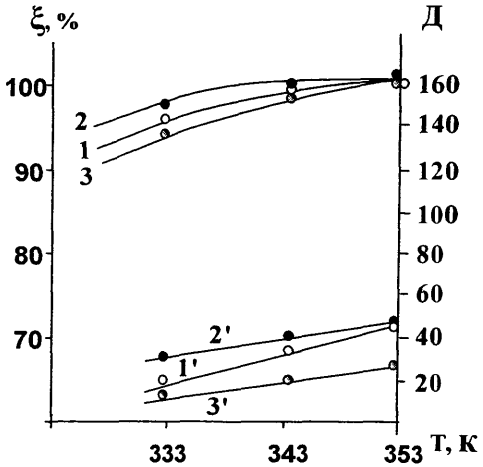


Рис. 12.10. Зависимость степени очистки (ξ, %) и коэффициента распределения органики, Fe, As от температуры П:P_4 = 3:1; τ = 30 мин; 1,1' – орг.; 2,2' – Fe; 3,3'- As

Из рис. 12.11 видно, что равновесное распределение примесей достигается при времени перемешивания несмешивающихся фаз 20 мин.

При достижении равновесия коэффициенты распределения примесей Д между фазами приобретают значение констант химического равновесия. В соответствии с уравнением изотермы имеем:

$$\Delta G = - RT \ell n Д = - 2{,}303\ RT \ell Д \qquad (12.9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (12.10)$$

отсюда

$$\ell g Д = - \frac{\Delta H}{2{,}303\ RT} + \frac{\Delta S}{2{,}303\ R}. \qquad (12.11)$$

Это уравнение представляет собой уравнение прямой в координатах $\ell g Д = f(1/T)$. По тангенсу угла наклона этой прямой (рис. 12.12) можно определить теплоту экстракции, а затем по уравнению (12.9) – ΔG, а по уравнению (12.10) – ΔS. Равновесное распределение примесей между двумя несмешивающимися фазами при разных температурах и их термодинамические характеристики показаны в табл. 12.10.

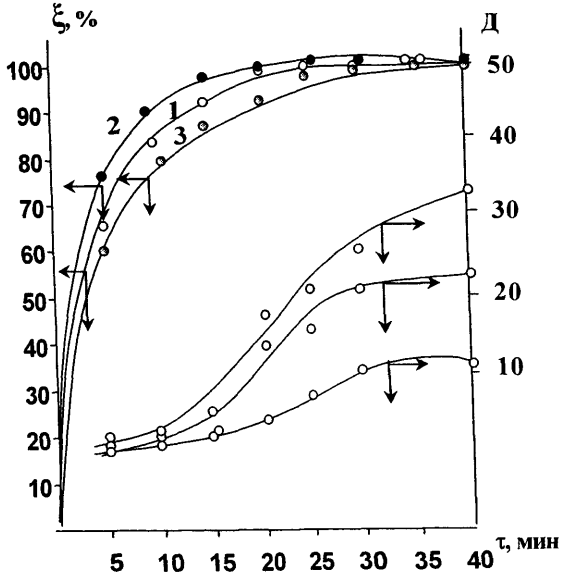


Рис. 12.11. Зависимость ξ и Д от продолжительности перемешивания
1 – орг.; 2 – Fe; 3 – As

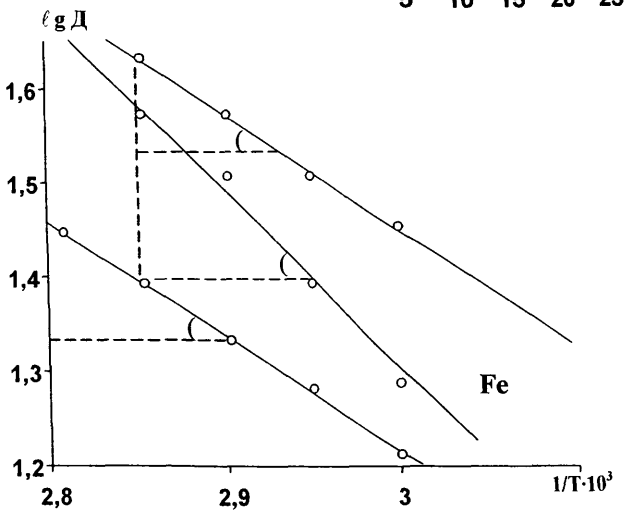


Рис. 12.12. Зависимость ℓg Д от 1/T

Экстракция органических соединений железа и мышьяка из фосфора Д2ЭГДТФК в парафине протекает достаточно эффектно и сопровождается эндотермическим эффектом. Очевидно, с ростом температуры растворимость примесей в Д2ЭГДТФК в парафине возрастает сильнее, чем в фосфоре (табл. 12.10).

Таблица 12.10. **Равновесное распределение примесей между двумя несмешивающимися фазами при разных температурах и их термодинамические характеристики**

Т, К	Дорг. / lgДорг	ДFe_ / lgДFe	ДAs_ / lgДAs	ΔH, кДж/моль		
				орг.	Fe	As
1	2	3	4	6	7	8
333	20,5 / 1,31	27,4 / 1,44	16,25 / 1,21	15,8	12,83	11,49
343	33 / 1,52	36,5 / 1,56	21,9 / 1,34	15,8	12,83	11,49
353	47,3 / 1,67	46 / 1,66	27,45 / 1,44	15,8	12,83	11,49

Т, К	ΔS, Дж/моль			ΔG, кДж/моль		
	орг.	Fe	As	орг.	Fe	As
1	9	10	11	12	13	14
333	72,5	66,0	57,6	8,35	9,18	7,7
343	72,2	67,3	59,3	9,98	10,25	8,84
353	76,7	68,13	60,1	11,29	11,22	9,73

Экстракция примесей системой Д2ЭГДТФК протекает в нестационарных условиях и скорость экстракции определяется по формуле [227, 359]:

$$U = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{S} = \frac{Спр}{1 + 1/\sqrt{Дф/Дп}} \cdot \sqrt{\frac{Дф}{\pi r}}, \qquad (12.12)$$

где m – масса примесей, кг, перешедших в парафин за время τ(с); S – поверхность раздела фаз, м^2; Спр – концентрация примесей в фосфоре, кг/м^3; Дф, Дп – коэффициенты молекулярной диффузии примесей в фосфоре и парафине, см^2/с; Д – коэффициент распределения примесей.

Поскольку коэффициенты распределения примесей в системе фосфор-парафин намного больше единицы (Д=16÷47 >> 1), то можно принять, что общая скорость выделения примесей из фосфора парафином не зависит от диффузии и извлекающей фазе (парафине). Тогда формула (12.12) преобразуется в выражение:

$$U = Спр \cdot \sqrt{\frac{Дф}{\pi к}} = К \cdot Спр, \qquad (12.13)$$

где К – эффективный коэффициент массопередачи, м/с.

Откуда количество выделяемых органических веществ (m) за время τ равно:

$$m = К \cdot S \cdot Спр \cdot \tau . \qquad (12.14)$$

Эксперимальное значение эффективного коэффициента массопередачи, вычисленное по уравнению (12.4) равно для экстракции органических соединений $1{,}06 \cdot 10^{-4}$ м/с, для экстракции железа $1{,}05 \cdot 10^{-4}$ м/с и для экстракции мышьяка $1{,}07 \cdot 10^{-4}$ м/с.

С повышением температуры с 333 до 353 К степень выделения примесей растет незначительно. Величины температурных коэффициентов извлечения органических соединений, железа и мышьяка составляют соответственно 1,03; 1,05; 1,02, что указывает на превалирующую роль диффузионных процессов.

На скорость выделения примесей большое значение имеет интенсивность перемешивания фосфора в парафине. В этой связи целесообразнее скорость процесса выразить через коэффициент массопередачи К, как это рекомендовано в работе [227]:

$$U = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{V} \cdot К' \cdot C\,i\,К' = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{V \cdot Ci}, \qquad (12.15)$$

где U – скорость процесса извлечения примесей; C i – концентрация примесей в фосфоре, кг/м^3; V – объем фосфора, м^3; m – масса выделенных примесей за время τ; К' – коэффициент массопередачи, определяющий количество примесей, выделяемых из единицы объема фосфора (V) в единицу времени, С$^{-1}$.

По мере роста интенсивности перемешивания повышение удельного коэффициента массопередачи замедляется, достигая при n=10 $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ С$^{-1}$.

Дальнейшее повышение интенсивности перемешивания не сопровождается изменением скорости извлечения примесей (рис. 12.13).

Таким образом, за оптимальные условия экстракции примесей из фосфора системой Д2ЭГДТФК в парафине можно принять следующие:

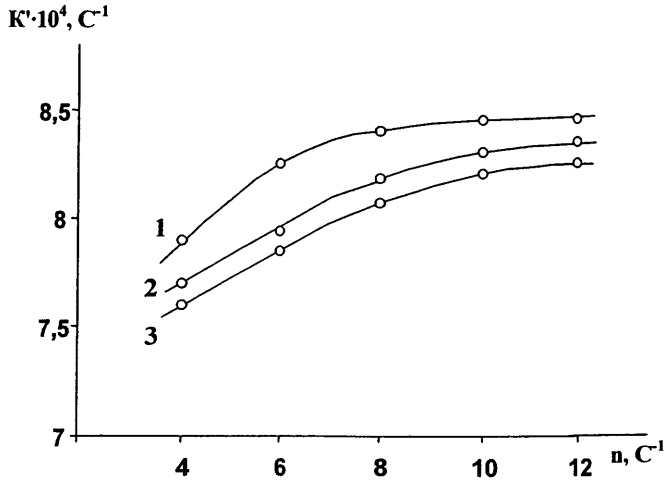


Рис. 12.13. Влияние интенсивности перемешивания на коэффициент массопередачи К'. 1 – 353 К; 2 – 343 К; 3 – 333 К

Т = 343 К, соотношение фаз парафин:фосфор 2:1, продолжительность экстракции 20 минут, интенсивность перемешивания n = 6÷10 C^{-1}.

Поверхностно-активные вещества, используемые для деэмульсации шламов и очистки фосфора, были апробированы также для очистки технической шламовой фосфорной кислоты от примесей мышьяка и ионов тяжелых металлов. Требования к чистоте фосфорной кислоты, используемой для производства фосфатов специального назначения, постоянно возрастает. Так кислота, используемая в органическом синтезе, должна содержать As – не > 0,00005% и Pb > - не 0,001%. Предложенные способы очистки экстракцией самой кислоты [250-252, 305, 381, 389-401, 403-410, 415], экстракцией примесей [209, 220, 221, 289, 292, 345, 368-371, 380, 381, 400, 422-424], кристаллизацией [270], сероводородом [25, 253], различными восстановителями [30, 34, 38, 41] недостаточно эффективны, являются многостадийными, характеризуются сложным аппаратурным оформлением, высокой стоимостью и загрязняют продукт посторонними примесями.

Очистка шламовой фосфорной кислоты от указанных примесей водорастворимыми полимерами показала, что за счет образования

ассоциатов гидратов окислов металлов и полимера и адсорбционного связывания последних за счет водородных связей с минеральными дисперсными частичками, находящимися в шламовой кислоте, последняя на 70-80% очищается от указанных примесей. Более глубокая очистка кислоты от мышьяка и ионов тяжелых металлов производится парафиновыми углеводородами в присутствии поверхностно-активных веществ. Степень очистки при этом составляет до 99% [54, 58, 61, 65, 70, 138, 170, 343, 344] Отработан процесс регенерации реагентов и переработки токсичных отходов производства до целого продукта [30, 34, 36, 37, 42, 62, 87, 116-125, 130, 131] с использованием эффективных восстановителей и катализаторов [27, 32, 87-89, 112-115, 126-129, 139].

Очистка фосфора и его соединений с помощью поверхностно-активных веществ позволила разработать новые технологические процессы производства фосфорных соединений [55, 64, 72, 86, 132-138, 177-179], ранее закупаемые за рубежом.

Глава XIII

ПУТИ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТАННЫХ СПОСОБОВ ПОДАВЛЕНИЯ ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРА ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ

Образования, стабилизация и разрушение фосфорных эмульсий относятся к числу наиболее сложных проблем. Сложность изучения этих процессов связана с тем, что они протекают в многофазных дисперсных системах в присутствии ПАВ на различных поверхностях раздела с большим разнообразием поверхностных свойств, с молекулярной неоднородностью твердых поверхностей и разнообразным характером адсорбции ПАВ. Все эти процессы относятся к поверхностным явлениям, в основе которых лежит смачивание.

Одним из активных стабилизаторов фосфорной эмульсии являются высокодисперсные твердые частички, которые в основном формируются из содержащейся в печном газе пыли, прошедшей электрофильтры и поступившей совместно с парами фосфора на конденсацию. Они представляют собой продукт коагуляции и гетерокоагуляции дисперсных частиц с адсорбированными на активных участках поверхности органическими веществами, которые изменяют природу поверхности.

В состав минеральных частиц входят как кислые, так и основные соединения, а органическая часть включает в себя кислые и нейтральные битуминозные вещества. Смачиваемость исследуемых частиц фосфором и водой говорит об их дифильном характере. Такая частичка прочно удерживается на границе раздела фаз «фосфор-вода» и является идеальным твердым эмульгатором.

В реальных условиях производства фосфора основными компонентами пыли, которые в водной среде могут смачивать фосфор и образовать шлам, являются сажа, полифосфаты щелочных металлов и гелеобразный кремнезем.

Образование высокодисперсных частиц пыли закономерно при высокотемпературном восстановлении природных фосфатов, однако активные центры, способствующие шламообразованию, формируются

примесями сырья в процессе коагуляции и гетерокоагуляции, причем значительная роль при этом отводится примесям органического происхождения. В процессе образования и стабилизации фосфорных эмульсий определяющую роль играют запыленность печных газов после электрофильтров и физико-химические процессы, протекающие в газовой фазе, связанные с модифицированием поверхности твердых частиц парами органических веществ.

При эмульгировании чистого фосфора твердыми эмульгаторами по мере коалесценции происходит перераспределение частиц эмульгатора по поверхности раздела фаз. Эмульсия получается нестабильной и из нее при отстаивании выделяется фосфор. Совсем другая картина наблюдается при эмульгировании чистого фосфора твердыми эмульгаторами, модифицированными парами асфальто-смолистых веществ. В этом случае устойчивость фосфорной эмульсии обеспечивается значительно меньшим количеством твердой фазы. Эмульсия получается более дисперсной, а защитное покрытие имеет меньшую толщину, но более структурированное и компактное строение, обладающее определенной эластичностью и упругостью. Из этого следует, что адсорбционные слои влияют на эмульгирующую способность твердых эмульгаторов не только вследствие модифицирования поверхности, но и вследствие присущих им структурно-механических свойств, определяющих возможность образования на каплях фосфора поверхностных коагуляционных структур, в которых частицы твердой фазы являются центрами структурообразования.

Агрегативная устойчивость фосфорных эмульсий характеризуется дисперсностью фосфорных частиц, которая определяется природой стабилизатора. Стабилизаторами менее устойчивых эмульсий являются низкомолекулярные углеводороды, так называемые «масла» или парафины. Стабилизаторами наиболее устойчивых шламов являются асфальто-смолистые вещества, состояние которых определяется коэффициентом светопоглощения. Причем, чем больше их в структуре шлама, чем выше их дисперсность, тем выше коэффициент светопоглощения стабилизатора и тем выше агрегативная устойчивость фосфорных эмульсий.

Наличие тех или иных стабилизаторов зависит прежде всего от состава перерабатываемого сырья, степени его подготовки и технологического режима производства фосфора.

Сравнивая характеристики стабилизаторов фосфорных шламов различных предприятий, можно сказать, что природа органических стабилизаторов фосфорных эмульсий, полученных при переработке прокаленного и непрокаленного сырья, разная. Как известно, в результате межмолекулярных взаимодействий в органической части фосфорных шламов формируются сложные структурные единицы (ССЕ), обладающие свойствами, отличными от свойств неструктурированных жидкостей и твердых тел больших размеров [261]. ССЕ находится в виде зародыша и чаще всего в виде сложных структурных единиц различной степени дисперсности. Строение и свойства ССЕ зависят от типа надмолекулярной структуры (асфальтеновый, парафиновый и т.д.) и для физических ассоциатов и химических комплексов являются неодинаковыми. Поэтому невозможно сделать корреляцию между составом стабилизатора и агрегативной устойчивостью фосфорных эмульсий. Очевидно, на стабилизацию эмульсий большое влияние оказывает не состав, а состояние стабилизатора, которое фиксируется коэффициентом светопоглощения его спиртобензольной фракции (асфальтенов).

На состояние асфальтенов существенное влияние оказывает состав дисперсионной среды. Если дисперсионная среда содержит растворители с повышенной растворяющей способностью к асфальтенам, то они слабо или вообще не склонны к явлениям ассоциации. Если же дисперсионная среда лиофобна по отношению к асфальтенам, как это имеет место в фосфорных шламах, то в таких системах наблюдается высокая степень ассоциации асфальтенов, и они выпадают во вторую фазу, или могут находиться в системе во взвешенном состоянии. От соотношения трех видов асфальтенов: в растворенном, взвешенном и скоагулированном состоянии зависит структурно-механическая прочность и агрегативная устойчивость дисперсных систем. Стабилизация фосфорных эмульсий в шламах происходит за счет асфальтенов, находящихся в конденсационной воде во взвешенном состоянии в виде высокодисперсных частиц. По мере старения фосфорных шламов в составе их стабилизаторов растет отношение С/Н от 6,13 для свежего до 10 для шламов, хранившихся более двух месяцев. Содержание водорода в насыщенных группах растет с 2,9 до 15,66, а содержание углерода в ароматических структурах – с 15,6 до 51,6. Содержание ароматических колец во фраг-

менте растет с 1 до 6, а число гетероатомов во фрагменте с 0,3 до 2,8 по мере старения шлама.

Таким образом, можно судить о возможном механизме превращения масла-смолы-асфальтены за счет окисления и межмолекулярной ароматизации.

Рассматривая отношения С:Н во фракциях асфальтенов как основной показатель их ароматизации и прослеживая изменение характеристик, связанных с химической структурой этих веществ, авторы работы [261] во всех случаях обнаружили прямую зависимость этих характеристик от степени ароматизации, типичную при изменении свойств фракций, выделенных из веществ полимерного типа. Полученные данные согласуются с общими представлениями об асфальтенах как сложных смесях полимерного типа, содержащих фракции, находящиеся на различной стадии конденсации.

При этом с увеличением их конденсации, т.е. с переходом от фракций, относящихся по растворимости в петролейном эфире к смолам, к фракциям, плохо растворяющимся в бензоле, т.е. к карбоноподобным веществам с переходом через фракции, соответствующие по свойствам асфальтенам, не обнаружено какого-либо резкого отличия в их химическом строении.

Резкое повышение эмульгирующих свойств стабилизаторов, наступающее при отношении С/Н свыше 8, хорошо коррелирует с изменением поверхностно-активных свойств и коллоидного состояния асфальтенов в растворе. Такой характер изменения свойств стабилизаторов эмульсий при постепенном увеличении отношения С/Н позволяет заключить, что более высокие эмульгирующие свойства асфальтенов по сравнению со смолами не связаны с особенностями и различиями их химической структуры, а зависят от того состояния, в котором эти вещества находятся в растворе, т.е. от их дисперсности.

Таким образом, состояние асфальто-смолистых веществ в фосфорных шламах определяет устойчивость фосфорной эмульсии. Это состояние характеризуется коэффициентом светопоглощения ($К_{сп}$) спирто-бензольной фракции стабилизатора. $К_{сп}$ шламов, полученных при переработке непрокаленного сырья на порядок больше Ксп шламов, полученных из прокаленного сырья. Как в том, так и в другом случае увеличение $К_{сп}$ характеризует повышение агрогативной устойчивости фосфорных эмульсий.

Фосфорсодержащие шламы, представляющие собой типичные коагуляционные структуры, характеризуются сравнительно слабыми по силе взаимодействия контактами между частицами, прочность которых определяется Ван-дер-ваальсовыми молекулярными силами сцепления по лиофобным участкам макромозаичной поверхности частиц через тончайшие прослойки дисперсионной среды, фиксированная толщина которых соответствует минимальному значению поверхностной энергии Гиббса [282].

В процессе движения частиц в поле действия ван-дер-ваальсовых сил, они преодолевают энергетический барьер в структурированной жидкости или электростатические силы отталкивания, возникающие вследствие образования двойных адсорбционных слоев. Поэтому истинная прочность контакта в значительной степени зависит от соотношения указанных выше сил, определяющего фиксированную равновесную толщину прослойки жидкой фазы между частицами.

Сила и энергия связи коагуляционных контактов резко падает при покрытии поверхности частиц монослоями ПАВ. Адсорбируясь, они раздвигают частицы, по крайней мере, на расстояние двух мономолекулярных слоев, одновременно экранируя наиболее энергетически активные участки макромозаичной поверхности частиц.

Структурно-механический анализ фосфорных шламов показал, что по мере снижения агрегативной устойчивости фосфорсодержащих шламов возрастают условный статический предел текучести, модули быстрой и медленной эластической деформации, модуль упругости, наибольшая пластическая вязкость и предельное напряжение сдвига, что можно объяснить тем, что механические свойства коагуляционных структур определяются не столько свойствами частиц, образующих структуру, сколько характером и особенностями межчастичных связей и прослоек среды. Прослойка среды в местах контактов, играя роль смазочного материала, обеспечивает подвижность отдельных элементов структуры. Чем больше толщина прослойки, тем слабее контакт между отдельными частицами фосфора, тем более агрегативная устойчивость шлама, тем меньше прочность пространственной структуры.

Хотя устойчивость шлама зависит от дисперсности частиц фосфора, от состояния стабилизатора, и от соотношения компонентов среды

и ряда других факторов, которые не всегда прямо связаны с предельным напряжением сдвига, имеющиеся данные показывают, что величина последнего может характеризовать их агрегативную устойчивость.

Из изложенного следует, что дисперсность частиц фосфора и природа стабилизатора определяют устойчивость фосфорной эмульсии. В свою очередь, дисперсность частиц фосфора в шламах определяется характером сложных структурных единиц. Образование ССЕ, обладающих большей адгезией к фосфору, способных сорбироваться на поверхности частиц фосфора в начальный момент их конденсации из газовой фазы и тем самым препятствующих укрупнению капель фосфора, является, по нашему мнению, одной из основных причин образования агрегативно устойчивых шламов с высокой дисперсностью частиц фосфора.

Таким образом, для борьбы со шламообразованием при производстве фосфора намечаются следующие пути:

1. Исключение из процесса шламообразования твердых эмульгаторов, что можно осуществить модифицированием их поверхности в газовой фазе парами веществ, обладающих большой адсорбционной способностью и малым сродством к фосфору;

2. Разрушение фосфорных эмульсий, что можно осуществить с помощью ПАВ деэмульгаторов, способных вытеснить с поверхности фосфорных частичек адсорбированные ССЕ и пептизировать их.

Для выбора нужного модификатора и ПАВ-деэмульгатора можно воспользоваться коэффициентом светопоглощения $К_{СП}$, предельным напряжением сдвига Pm и замером гистерезисных углов смачивания фосфором твердых эмульгаторов в средах растворов ПАВ разной концентрации.

Снижение коэффициента светопоглощения, повышение предельного напряжения сдвига и величина гестерезисного краевого угла смачивания, близкое к 90^0, при обработке шлама ПАВ будут критериями правильного выбора соответствующего модификатора и деэмульгатора для подавления шламообразования при производстве фосфора.

Фосфор хорошо смачивает пыль в инертной атмосфере и плохо в водной среде. Поэтому с целью предотвращения смачивания пыли как фосфором, так и водой модифицирование пыли целесообразно

вести до ее контакта с капельно-жидким фосфором. В этом случае достигается полнота исключения ее из процесса стабилизации фосфорной эмульсии.

Для модифицирования поверхности пыли можно использовать любой модификатор, который не должен растворяться ни в воде, ни в фосфоре и не взаимодействовать с ними, энергия адгезии к пыли у него должна быть выше энергии адгезии фосфора, не должен усиливать коррозионную активность фосфорного шлама, не должен быть токсичным и экологически опасным, легко регенерироваться или обезвреживаться, температура его парообразования должна быть соизмеримой с температурой испарения фосфора, модифицированная им пыль на границе с фосфором должна иметь краевой угол смачивания свыше 85°. Указанным требованиям удовлетворяют предельные углеводороды нормального строения и их производные (парафин и кубовые остатки от его окислительной переработки).

Экспериментальное изучение высокотемпературной адсорбции паров парафина и кубовых остатков на коттрельной пыли показало, что адсорбционные взаимодействия между частицами пыли и молекулами паров парафина дисперсионные.

Известно, что дисперсионные силы взаимодействия (эффект Лондона) имеют сложную природу. Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность. Во всех молекулах есть движущиеся электроны, поэтому дисперсионное взаимодействие проявляется для всех молекул без исключения, а для неполярных молекул оно – главный и единственный источник сил Ван дер Ваальса.

Согласно исследованиям, исходная пыль представляет собой непористый адсорбент. По мере снижения температуры газов происходит конденсация паров сорбента, вследствие чего образуется его пленка, которая адгезионно прилипает к поверхности частиц пыли. Наличие адгезионных процессов, доля которых в данном случае гораздо меньше когезионных сил, свидетельствует об адсорбции паров парафина. Экспериментальные данные хорошо линеаризуются в координатах Ленгмюра. Адсорбционная пленка изменяет природу поверхности пыли, делает ее менее смачиваемой фосфором. Обычно краевой угол смачивания фосфором пыли, модифицированной парафином, составляет 90-95°, а пыли, модифицированной природными стабилизаторами фосфорного шлама (асфальто-смолистыми веществами) – 74-83°.

Согласно [186], краевые углы смачивания 90-95^0 соответствуют слабостабилизированным неустойчивым эмульсиям, а краевые углы смачивания 65-85^0 – сильно стабилизированным устойчивым эмульсиям. Значит, гидрофобизация поверхности пыли снижает адгезию фосфора и ведет к снижению шламообразования.

В присутствии паров асфальто-смолистых веществ пары парафина и кубовых остатков за счет большей адсорбционной способности первыми блокируют поверхность пыли и исключают их из процесса шламообразования. Кроме того, парафин в шламовой структуре разрушает сложные структурные единицы, образованные за счет конденсации асфальто-смолистых веществ, что также ведет к снижению $К_{сп}$ и устойчивости фосфорных эмульсий.

Таким образом, если ввести в зону движения печного газа фосфорного производства до конденсационной системы пары парафина или кубовых остатков, то поверхность твердых частиц будет покрываться пленкой этих сорбентов, что ведет к снижению взаимодействия частиц пыли с капельно-жидким фосфором и снижению выхода шлама при последующей конденсации фосфора из газовой фазы. Лабораторные, пилотные и промышленные испытания полностью подтвердили эти выводы. Метод принят к промышленному внедрению.

Для успешного разрушения фосфорных эмульсий обязательным условием является резкое снижение прочности защитных слоев, что достигается под воздействием специальных ПАВ-деэмульгаторов. При этом разрушение защитных оболочек происходит за счет инверсии смачивания поверхности твердых частиц, в результате чего частица будет целиком смачиваться водой и втягиваться полностью внутрь этой фазы, и за счет адсорбционного вытеснения более поверхностно-активным реагентом молекулярных и коллоидных эмульгаторов, адсорбировавшихся на границе раздела фаз, и их пептизации.

Работа смачивания твердой поверхности каплей фосфора определяется по двучленному уравнению А.Ф. Корецкого

$$\Delta Q = - 4\pi r^2 к\delta вф + 4\pi r^2 к\delta вф \left(\frac{2-3\cos\theta + \cos^3\theta \; 1/3}{4} \right) = - Qa + Qg = -Qсм,$$

в котором первый член характеризует работу адгезии фосфора к твердой поверхности Qa, второй член – работу деформирования капли фосфора при растекании по твердой поверхности Qg, а разница этих

работ характеризует работу смачивания Qсм. Работа адгезии всегда чуть больше работы деформирования, поэтому Qсм относительно мала по величине, но все же протекает с уменьшением свободной энергии системы, а это значит, что процесс смачивания твердой поверхности фосфором в воде энергетически более выгоден и должен протекать самопроизвольно. Процесс отрыва твердой частицы с поверхности фосфора является обратным процессу смачивания (закрепления) частиц, поэтому для его осуществления необходимо затратить дополнительную работу. Работа отрыва капли фосфора, рассчитанная по методике А.Ф. Корецкого, составляет $43{,}89 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, а работа отрыва воды – $100 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. Это говорит о том, что частица твердой фазы будет легче отрываться с межфазной границы в водную фазу.

Теоретический характер изменения величины работы смачивания сферической частицы фосфором и водой в зависимости от краевого угла смачивания при постоянном межфазном поверхностном натяжении фосфор-вода, равном $49{,}7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, показан на рис. 6.1. Согласно ему, устойчивые эмульсии прямого типа образуются при углах 65-85^0, а при углах, близких к 90^0, образуются как прямые, так и обратные эмульсии, но значительно менее устойчивые, т.к. при углах, близких к 90^0, радиус кривизны эмульсии стремится к бесконечности, т.е. защитная оболочка не будет искривляться, чтобы стабилизировать эмульсию (рис. 6.2).

Экспериментальные данные (табл. 6.1), полученные на различных твердых эмульгаторах, модифицированных асфальто-смолистыми веществами, близкими по свойствам к природным эмульгаторам фосфорных эмульсий, совпали с теоретическими данными (рис. 6.1); наиболее агрегативно устойчивые эмульсии были получены при углах смачивания фосфором модифицированного твердого эмульгатора 65-85^0. При углах смачивания ниже и выше указанного предела образуются менее устойчивые эмульсии за счет уменьшения одной из работ смачивания, удерживающих твердую частичку на межфазной границе раздела фаз.

Из изложенного вытекает, что для разрушения фосфорных эмульсий и очистки фосфора от твердых эмульгаторов необходимо уменьшить адгезию фосфора как путем уменьшения его смачиваемости твердыми частичками, так и путем снижения величины межфазного

поверхностного натяжения до возможного минимума, что достигается применением специально подобранных ПАВ. Изменение краевых углов и межфазного натяжения чувствительно отражают все изменения поверхностных свойств твердого тела, позволяя оценить величину работы смачивания или отрыва капли с твердой поверхности. Так, плохо смачиваемая фосфором коттрельная пыль после обработки парами асфальто-смолистых веществ, стала хорошо смачиваться фосфором, краевой угол смачивания после модифицирования поверхности пыли снизился до 70-75^0, что, согласно данных рис. 6.1, соответствует устойчивой эмульсии фосфора в воде. Твердый эмульгатор, имеющий краевой угол смачивания на границе с фосфором 77^0 и образующий устойчивую эмульсию, в среде раствора ОП-10 стал менее смачиваемый фосфором ($\theta = 95^0$), что снизило устойчивость стабилизируемой им эмульсии до 10% (рис. 6.3, а). Экспериментальные данные показывают, что зависимость краевого угла смачивания и межфазного натяжения от концентрации ОП-10 имеет экстремальный характер. Исходя из этого, можно полагать, что разрушение фосфорных эмульсий в шламах указанным ПАВ будет происходить лишь в определенном, ограниченном интервале концентраций. Данные по деэмульсации фосфорных эмульсий растворами ОП-10 различной концентрации подтвердили это предположение (рис. 6.8; 6.9). Разрушение эмульсий происходит в органиченном интервале оптимальных расходов ОП-10. При большей или меньшей дозировке ПАВ деэмульгирование ухудшается. Это можно объяснить преимущественно гидрофобным характером ПАВ, вызывающих частичное их растворение в фосфоре. В пользу таких суждений говорит тот факт, что более гидрофобный ОП-10 ведет себя как деэмульгатор лучше, чем более гидрофильный ОП-7 (рис. 6.9).

Для очень разбавленных неионогенных растворов ПАВ, используемых при деэмульсации фосфора ($10^{-3} \div 10^{-4}$, %), число молей ПАВ, адсорбированных единицей массы твердого вещества, $n^S_г$ с хорошим приближением дается известным выражением:

$$n^S_г = n_0 \Delta X_г / m,$$

где n_0 - общее число молей раствора до абсорбции; $\Delta X_г$ – изменение мольной доли ПАВ в растворе при адсорбции; m – масса адсорбента. Величину $\Delta X_г$ определяют, измеряя поверхностное натяжение.

Изотермы адсорбции неионогенных ПАВ, как и изотермы большинства высокоактивных веществ, адсорбирующихся из разбавленных растворов, обычно принадлежат к ленгмюровскому типу.

Адсорбцию неионогенных ПАВ относят к физической, а не к химической адсорбции. От многих других растворимых ПАВ неионогенные ПАВ отличаются тем, что малые изменения концентрации, температуры или молекулярной структуры адсорбата могут оказать существенное влияние на адсорбцию. Это обусловлено взаимодействиями адсорбат-адсорбат и адсорбат-растворитель, вызывающими агрегатацию растворенного вещества в объеме раствора и ведущими к изменению ориентации и упаковки ПАВ на поверхности.

Согласно теории адсорбции неионогенных ПАВ, на первой стадии молекулы ПАВ вытесняют молекулы растворителя и располагаются на поверхности горизонтально. Затем начинается вторая стадия, когда полиоксиэтиленовые цепи постепенно вытесняются алкильными цепями соседних молекул. На последней стадии адсорбции, которая начинается при ККМ, адсорбированное на поверхности, ПАВ образуют полумицелы. Скорость адсорбации зависит только от концентрации мономера и не зависит от общей концентрации ПАВ. Это наблюдение подтверждает, что мицеллы в сколько-нибудь заметной степени не адсорбируются. Поэтому разрушение фосфорных эмульсий указанными алкилфенолами (рис. 6.9) происходит лишь в определенном, ограниченном интервале оптимальных расходов.

Развивая это положение далее, можно сказать, что поскольку оксиэтилированные продукты представляют собой смеси гомологов полигликолевых эфиров с различной длиной оксиэтиленовых цепей, то при смешивании их растворов с эмульгированным фосфором (фосфорным шламом) гидрофобные соединения с короткими оксиэтиленовыми цепями переходят в фосфор. Этому процессу будет способствовать повышенная минерализация конденсационной воды. Соединения с более длинными оксиэтиленовыми цепями остаются в воде, они-то и оказывают преимущественно деэмульгирующее действие, находясь в молекулярно-растворенном состоянии. С увеличением дозировки реагента сверх оптимального, если концентрация более гидрофильных молекул, обладающих деэмульгирующим действием, превысила их критическую концентрацию мицеллообразования, все количество

активного компонента, добавленное сверх оптимального, находясь в виде мицелл, не будут оказывать деэмульгирующего действия.

Количество же гидрофобных компонентов, переходящих в фосфорную фазу, с увеличением дозировки реагента непрерывно возрастает, и они, являясь гидрофобными эмульгаторами, способствуют образованию устойчивой эмульсии. Этому не будет противопоставлено деэмульгирующее действие гидрофильных компонентов, так как последние оказываются в неактивной мицелярной форме.

Такой характер в изменении деэмульгирующих свойств указанных ПАВ является результатом изменений в строении их адсорбционных слоев, т.е. связан с изменением предельной площади, занимаемой молекулами ПАВ на границе раздела фосфор-вода. Согласно [266], чем плотнее «упаковка» гидрофобных групп, тем выше максимум на кривой деэмульгирования и шире диапазон оптимальных концентраций, при которых происходит разрушение фосфорных эмульсий, и, наоборот, с увеличением разряженности гидрофобных групп в адсорбционном слое снижается максимум на кривой деэмульгирования и суживается интервал оптимальных концентраций.

Из водорастворимых полиэлектролитов наиболее активными на границе раздела фаз «фосфор-вода» являются полиэлектролиты серии «К» (К-4, К-17) и «КО» (КО-3). Твердые эмульгаторы в среде указанных ПАВ снижают адгезию фосфора и шламы, стабилизированные ими, характеризуются низкой агрегативной устойчивостью (рис. 6.3, б, в, г). При обработке твердых эмульгаторов композицией ПАВ/ОП-10+К-4 (К-17, КО-3) стабилизируемые ими эмульсии фосфора характеризуются наименьшей устойчивостью (рис. 6.3, д), межфазное натяжение на границе раздела фаз снижается до $29{,}4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. При деэмульсации фосфорных эмульсий с повышенной концентрацией тонкодисперсных минеральных частиц композицией, состоящей из неионогенного деэмульгатора и полиэлектролита, наблюдается синергетический эффект. Если такие эмульсии индивидуальными ПАВ плохо разрушаются, то композиции из указанных ПАВ разрушают их с большей эффективностью (рис. 6.13, 6.14). Это можно объяснить тем, что процесс формирования структурных эластичных пленок на границе раздела фаз «фосфор-вода» при наличии дисперсий минеральных частиц и коллоидных асфальтенов протекает более эффктивно при наличии в водной фазе молекул водорастворимых полиэлектролитов

(ВРПЭ). Молекулы ВРПЭ адсорбируются на поверхности этих частиц, но при этом основная часть молекул ВРПЭ из-за высокой их гидрофильности остается в водной фазе. В процессе формирования пленки принимают участие как дисперсные частички шлама, так и молекулы ВРПЭ, происходит как бы своеобразное «сшивание» гидрофильных участков дисперсных частиц на границе раздела со стороны водной фазы молекулами ВРПЭ, адсорбирующихся на гидрофильных поверхностях этих частиц. При этом не исключено определенное «втягивание» дисперсных частиц из неводной фазы в водную и их некоторое «разрыхление». Толщина сольватной оболочки природных стабилизаторов фосфорных эмульсий уменьшается. Такие «эластичные «сшитые» пленки природных стабилизаторов легко разрушаются при действии на них ПАВ-деэмульгаторов. Это объясняется тем, что при образовании на границе раздела фаз комбинированной связи между твердыми частичками МЧШ и молекулами ВРПЭ введение в систему молекул деэмульгаторов способствует снижению межфазной энергии системы «фосфор-вода», что приводит к более ускоренному переводу этих частиц с границы раздела фаз в водную фазу (рис. 6.3, д). Кроме того, наличие молекул деэмульгаторов способствует пептизации коллоидных частиц асфальто-смолистых компонентов защитного слоя природных стабилизаторов.

В случае образования «сшитых» пленок на границе «фосфор-вода» из коллоидных частиц стабилизаторов и молекул ВРПЭ на границе раздела фаз происходит как бы «разрыв» в сплошности контактов между асфальто-смолистыми частицами, заполненными молекулами ВРПЭ (которые сами по себе не образуют прочных пленок на границе «фосфор-вода»). Пептизация такого слоя происходит при сравнительно меньших расходах деэмульгаторов, чем при разрушении защитного слоя стабилизаторов без включения в него молекул ВРПЭ.

Не исключено, что эффективное расслоение фосфорных эмульсий в присутствии ВРПЭ связано с тем, что вязкие водные растворы последних предотвращают эффект передиспергирования фосфорных эмульсий даже при повышенных расходах деэмульгатора.

Установлено, что разрушение фосфорных эмульсий композицией ОП-10+К-4 в сильно минерализованной конденсационной воде происходит гораздо эффективнее, чем под воздействием только неионогенного деэмульгатора. Это можно объяснить тем, что ионы электролита

вступают во взаимодействие с функциональными группами макромолекул полимера; при этом разрываются внутримолекулярные водородные связи и, благодаря увеличению заряда у функциональных групп, макромолекула, если она ранее была скручена, выпрямляется [18]. Скорость адсорбции полимера увеличивается, что объясняется уменьшением ионного облака вокруг функциональных групп молекул полимера, в результате чего облегчается диффузия макромолекул сорбтива к поверхности сорбента.

Образование водородной связи между гидроксилами минералов, входящих в состав фосфорного шлама, и функциональными группами макромолекул водорастворимых полимеров возникает благодаря донорно-акцепторному взаимодействию. Причем, акцептором электронов является протонизированный водород гидроксильной группы твердой фазы, а донорами электронов – функциональные группы макромолекул водорастворимого полимера. Это доказано ИК-спектральным анализом и рентгенографическими исследованиями.

При введении раствора полимера в суспензию фосфорного шлама происходит взаимодействие между функциональными группами макромолекул полимера и активными центрами минеральных частиц.

Одна макромолекула, имеющая несколько функциональных групп вдоль цепи, может присоединить несколько частиц твердой фазы. Допускается, что в результате такого взаимодействия радикальная часть макромолекул полимера становится перпендикулярной к поверхности частиц твердой фазы и, таким образом, происходит гидрофобизация поверхности.

Известно, что макромолекула с несколькими активными функциональными группами в растворе не может находиться в максимально вытянутой форме, благодаря межмолекулярному и внутримолекулярному цепному взаимодействию из макромолекул полимера формируются надмолекулярные структуры. Присоединение элементов надмодлекулярных структур (фибрилл) к частицам твердой фазы приводит к возникновению вторичных структур в дисперсных системах.

Наличие фибрилл в растворах полимера К-4 в области концентрации 10^{-4}% наводит на мысль о том, что появление фибрилл в растворе должно соответствовать ККМ. Критическая концентрация мицеллообразования полимера К-4, по данным работы [19] лежит в пределах

0,0003-0,0005%. На основании этих данных можно заключить, что ККМ в растворах полимера – это та концентрация, начиная с которой происходит усиление взаимодействия между элементами надмолекулярных структур – фибрилл, которые ведут к вторичным, третичным и т.д. образованиям.

Однако, при этом, как полагают, площадь соприкосновения полимера с частицами твердой фазы должна быть настолько большой, что формирование вторичных агрегатов микрочастиц может быть обусловлено обволакиванием частиц дисперсной фазы структурно-кинетическими единицами раствора полимера.

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что взаимодействие частиц твердой фазы с малыми полимерными добавками сопровождается возникновением полимерных мостиков между агрегирующими частицами. Полимерные мостики состоят из фибриллярных образований, являющихся элементами надмолекулярных структур. С увеличением концентрации полимера от 0,1 до 0,3% от веса сухой навески возрастает число полимерных мостиков, а это приводит к возникновению единичных или наложенных друг на друга лент, состоящих из минеральных частиц и самих мостиков.

При определенной длине для этих лент, с точки зрения статической термодинамики, наиболее вероятной является свернутая конфигурация. Итак, сворачивание единичных или наложенных друг на друга лент приводит к образованию достаточно плотных вторичных агрегатов микрочастиц.

В области же больших концентраций полимеров происходит стабилизация частиц твердой фазы системы полимер - минеральные частички - вода, которая выражается в обволакивании частиц полимерной пленкой, что препятствует образованию мостиков между частицами и, следовательно, формированию вторичных агрегатов микрочастиц.

Установлено, что оптимальная концентрация водного раствора полимера для полного агрегирования системы в каждом конкретном случае находится в зависимости от ее природы: чем больше гидрофильных минералов в системе, тем больше требуется полимера для полного агрегирования частиц твердой фазы при прочих равных условиях. Агрегированием высокодисперсных минеральных частиц в шламах создаются благоприятные условия для коалесценции частиц фосфора.

Таким образом, электролиты, содержащиеся в конденсационной воде и повышающие устойчивость фосфорных эмульсий, в процессе обработки фосфорных шламов композициями, состоящими из неионогенного деэмульгатора и водорастворимого полимера, оказывают положительное влияние, повышая активность полимера на межфазной поверхности и способствуя выделению фосфора.

Снижение адгезии фосфора к твердым эмульгаторам за счет регулирования природы смачиваемой поверхности различными ПАВ определялось также методом замера силы отрыва сферической частицы с поверхности раздела фаз «вода-фосфор» в водную фазу (рис. 6.5). Зависимость силы отрыва твердого эмульгатора с межфазной поверхности от концентрации ПАВ вполне согласуется с изменениями краевого угла смачивания и межфазного натяжения (рис. 6.3), что лишний раз подтверждает обоснованность подбора деэмульгаторов по их активности на поверхности раздела фаз и способности изменять природу смачиваемой поверхности. Замеряя поверхностную активность анализируемых деэмульгаторов на границе «фосфор-вода» и сопоставляя эти значения, можно довольно легко выбрать нужный деэмульгатор. Многочисленные исследования на модельных и реальных системах показали на существование прямой зависимости между поверхностной активностью и деэмульгирующими свойствами ПАВ (рис. 6.8, 6.10, 6.11).

Способ деэмульсации фосфорных эмульсий с помощью поверхностно-активных веществ и их композицией внедрен на Ново-Джамбулском фосфорном заводе и на ДПО «Химпром».

Изучение поверхностных явлений на стадии получения фосфора восстановлением природных фосфоритов в электротермических печах с последующей конденсацией фосфора из газовой фазы позволило определить механизм образования и стабилизации фосфорных эмульсий и наметить пути снижения шламообразования.

Установлено, что наличие активной тонкодисперсной пыли возгонного характера и паров высококипящих органических веществ в печном газе является причиной образования и стабилизации фосфорных эмульсий.

Дисперсность частиц фосфора и природа стабилизатора определяют устойчивость фосфорных эмульсий. В свою очередь, дисперсность частиц фосфора определяется характером стабилизатора, его

способностью блокировать поверхность частичек фосфора в начальный момент их конденсации, препятствуя укрупнению частичек.

Создание условий, снижающих активность пыли и стабилизирующую способность органических веществ, даст возможность снизить выход шлама и повысить прямой выход фосфора в товарный продукт.

К активным твердым эмульгаторам фосфорных эмульсий относятся полифосфаты щелочных металлов, сажистый углерод, гелеобразный кремнезем и другие компоненты, полученные в результате испарения из расплава и за счет вторичных химических реакций в газовой фазе. Стабилизацию фосфорных эмульсий обеспечивают органические вещества с сильно выраженными поверхностно-активными свойствами (низшие смолы, масла и парафины), которые способствуют интенсивному диспергированию системы и при адсорбции на границе раздела фаз создают неструктурированные молекулярные слои. Органические вещества со слабо выраженными поверхностными свойствами (высшие смолы, асфальтены) образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий. Твердые вещества минерального и органического характера, благодаря их избирательному смачиванию фосфором и водой, прилипают к диспергированным каплям и образуют прочные «бронированные» слои, состав и строение которых весьма разнообразны и зависят от состава перерабатываемого сырья и конденсационной воды.

Выведенные закономерности по стабилизации фосфорных эмульсий позволили найти эффективный метод деэмульсации с помощью поверхностно-активных веществ и определить научно-обоснованный метод подбора нужного деэмульгатора на основе его поверхностной активности на межфазной границе и способности снижать адгезию фосфора к твердым эмульгаторам. Это позволило классифицировать фосфорные эмульсии по типу их природных стабилизаторов, найти для каждого типа шлама эффективный деэмульгатор (табл. 13.1) и наметить другие возможности пути повышения качества фосфора и его производных при переработке низкосортных фосфоритов.

Используя методику определения коэффициента светопоглощения стабилизаторов фосфорных эмульсий, можно определить коэффициент светопоглощения органических примесей в фосфоритах и использовать их в качестве критерия оценки эмульгируемости фосфора и

Таблица 13.1. **Выбор деэмульгаторов в зависимости от типа стабилизатора фосфорной эмульсии**

Преобладающий тип стабилизатора	Масла (парафины и низкомолекулярные смолы)	Высокомолекулярные смолы	Асфальто-смолистые вещества	Асфальтены
$К_{сп}$ спирто-бензольной фракции	5000	5000-8000	8000-10000	10000
Рекомендуемый деэмульгатор	Парафины СЖК, ВРПЭ, ОП-10	К-4+ОП-10; ОП-10; нейтрализ. СЖК; оксифос	К-4+ОП-10 КО-3+ОП-10	К-17*+ОП-10 КО-3*+ОП-10
Степень извлечения фосфора, %	95-100	95-100	95-100	95-100

Примечание. Композиции К-17+ОП-10 и КО-3+ПО-10 являются универсальными для любых типов шламов.

оценки качества сырья и его годности для электротермической переработки. Так, согласно исследованиям, $К_{сп}$ органических веществ, экстрагированных из рядовых фосфоритов Каратау, поставляемых на фосфорные заводы, в среднем в 1,5 раза ниже $К_{сп}$, полученных из экстрактов низкосортных фосфоритов, содержащих глинисто-фосфато-кремнистые сланцы. Пользуясь величиной $К_{сп}$, можно, не прибегая к дорогостоящим испытаниям, прогнозировать выход шлама, его стабильность и потери фосфора с ними при переработке фосфоритов.

Глава XIV

ПЕРЕРАБОТКА ОБЕСФОСФОРЕННОГО ОСТАТКА НА СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Фосфорный шлам после выделения из него фосфора хлорорганическим экстрагентом и окислителем содержит минеральную основу следующего химического состава (вес.%): P_4 – 1,0; P_2O_5 – 35,0; CaO – 10,5; SO_3 – 0,6; Al_2O_3 – 1,0; Fe_2O_3 – 1,7; K_2O – 6,7; Na_2O – 1,8; MgO – 2,5; F – 2,0; н.о. –28,6; п.п.п. – 8,2.

На тонну фосфора выход отработанного шлама в пересчете на сухое вещество составляет до 50 кг. Из-за наличия элементного фосфора он является токсичным и требует для своего захоронения специально отведенного места, загрязняя тем самым почву, стоки и атмосферу.

По своему химическому составу отработанный шлам подобен коттрельному молоку – продукту мокрой пылеуборки из электрофильтров фосфорных печей, выход которого на современных заводах составляет свыше 300 кг на тонну фосфора в пересчете на сухое вещество.

Наличие P_2O_5 и K_2O позволяет рассматривать коттрельное молоко и отработанный шлам как сырье для производства удобрений.

14.1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА УДОБРЕНИЯ

В работе [429] предлагается коттрельное молоко и сточные воды фосфорного производства использовать в качестве удобрительных средств. Но из-за присутствия элементного фосфора происходит отравление окружающей среды. Кроме того, значительная часть P_2O_5 и K_2O не усваивается растениями и безвозвратно теряется.

Обезвреживание элементного фосфора в шламе может осуществляться кислородом в струйно-эжекционном аппарате [430], окислением до фосфат-ионов перекисью водорода [431] , перекисью водорода в присутствии незначительных количеств HCl (до pH = 1-1,5) [432], каталитическим окислением перекисью водорода в присутствии окиси меди [433].

Большинство исследователей в последние годы предлагают для более полного использования компонентов коттрельного молока производить кислотную или кислотно-термическую обработку его с целью перевода всех ценных компонентов в усвояемое состояние.

Например, авторами [429, 434] изучена возможность использования коттрельной пыли или молока в качестве добавки к фосфоритному сырью при получении двойного суперфосфата. Показано, что добавка до 60% коттрельной пыли позволяет получать двойной суперфосфат с хорошими физическими свойствами. Однако, степень разложения после 12-дневного дозревания не превышает 92-93%. Авторы не касаются вопроса обезвреживания элементного фосфора, окисление которого, как показано в работе [435], в основном происходит в газовой фазе.

В работе [436] предлагают использовать коттрельное молоко для разбавления концентрированной (54-65% P_2O_5) фосфорной кислоты до концентрации, при получении двойного суперфосфата (50% P_2O_5). При этом для окисления элементного фосфора в коттрельное молоко добавляют сернокислую медь.

Кислотно-термический способ [437,438] заключается в обработке коттрельного молока фосфорной и серной кислотами с последующей сушкой суспензии при 200-400^{0}С. Продукт представлен в основном хорошо растворимыми полифосфатами калия, кальция, магния при использовании только фосфорной кислоты, и фосфатом калия и сульфатом кальция, если использовалась серная кислота.

Другой способ кислотно-термической обработки состоит в том, что коттрельное молоко, известковый шлам, шлак и фосфоритную мелочь обрабатывают фосфорной кислотой с последующей прокалкой. Фосфор в удобрении находится в форме конденсированных фосфатов [439].

Американской фирмой УМС Corp. [440] разработан процесс переработки фосфорсодержащей пыли с применением псевдоожижженного слоя, который может быть использован в производстве удобрений. Процесс заключается в том, что суспензию коттрельной пыли в воде обрабатывают газом (например, воздухом) в псевдоожижженном слое. Суспензия содержит от 5 до 50% твердой фазы, предпочтительно 5-20%. Содержание элементного фосфора при этом не должно превышать 10% в пересчете на сухое вещество (желательно до 5%). Давление и скорость потока газа определяются природой исходного сырья, конструктивными особенностями элементов оборудования. Процесс осуществляется при температурах 200-450^{0}С, что необходимо для окисления элементного фосфора и выпаривания воды. Длительность процесса составляет 3-3,5 ч. Продукты получают в виде гранул,

размером 0,25-4,75 мм, следующего состава, вес.%:P_2O_5 – 28,0; K_2O – 21,0; CaO – 9,0; SiO_2 – 14,0; F – 5,0.

По способу, разработанному фирмой Hoechst AG, путем орошения фосфатной сырьевой муки суспензией связующего получают гранулированное удобрение [441]. Суспензию готовят следующим образом: смешивают водную суспензию пыли из электрофильтров, содержащую 28-32% щелочного металла, промывную воду из установки мокрого обеспыливания процесса обработки фосфата, содержащую 2,5% твердого вещества, до образования смеси с плотностью 1,06-1,10. К этой смеси добавляют сначала глину в количестве, необходимом для повышения содержания твердого вещества в ней до 20-25%, а затем тонкую фосфатную пыль из упомянутой установки обеспыливания до образования смеси, содержащей 40-45% твердого вещества. Соотношение окиси щелочного металла и пятиокиси фосфора в пыли должно быть равным 1÷1,3:1. Полученные гранулы сушат и прокаливают.

В работе [442] указывается на возможность утилизации коттрельного молока для производства полимерных фосфатов кислотнотермическим методом. Сравнительно высокая температура процесса в сочетании с фосфорно-кислотным воздействием позволяет решить вопросы обезвреживания элементного фосфора, гидролиза трудно растворимых форм фосфатов, содержащихся в молоке и повысить общую концентрацию продукта по питательному компоненту. Химический анализ ряда образцов коттрельного молока (по сухому остатку) показывает, что в нем из катионов наибольшая доля приходится на K, Ca, Mg, Na. Причем сумма катионов одно- и двухвалентных металлов (в молях) величины одного порядка, в связи с чем представляется возможность переработать коттрельное молоко на низкомолекулярные фосфаты, кристаллизация которых протекает при сравнительно низких температурах 200-400°C [443, 444].

На основании результатов физико-химических методов анализа сделан вывод, что полифосфатные продукты с удовлетворительными свойствами по усвояемости и гигроскопичности образуются в широком интервале составов от пиро- до триметафосфатов [451].

В работах [445-449] исследуются процессы получения сложных удобрений путем азотно-кислотного разложения коттрельной пыли.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что коттрельная пыль и отработанные шламы являются ценными отходами производ-

ства желтого фосфора, и если учесть, что их количество может достичь нескольких десятков тысяч тонн в год, то очевидна эффективность их утилизации.

14.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве объекта исследования была использована усредненная проба, состоящая из 10 частей коттрельной пыли и одной части сухого отработанного шлама. Эта проба имела следующий химический состав, вес.%: P_4 – 0,6; P_2O_5 – 33,7; CaO – 12,1; SO_3 – 0,6; Al_2O_3 – 1,0; Fe_2O_3 – 1,7; K_2O – 10,1; Na_2O – 2,2; MgO – 2,5; F – 2,1; Н.О.[x] – 24,6; п.п.п.[xx] – 8,2.

Использованные реактивы брались марки ч.д.а., а для калибровочных кривых – марки х.ч. Методика эксперимента сводилась к следующему: исследуемая пыль разлагалась кислотными реагентами при заданном соотношении в термостатированном реакторе и затем после фильтрации и промывки полученная экстракционная пульпа и побочные продукты анализировались на основные компоненты [450, 451].

14.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЫЛИ КИСЛОТАМИ

Опыты по изучению степени разложения пыли проводились с применением азотной, фосфорной и серной кислот различных концентраций (30, 35 и 40%), а также смесей этих кислот. При этом использовали отношения Ж:Т = 2:1 и 3:1. Стехиометрические количества кислот составили:

при Ж : Т = 3 : 1

с 30% HNO_3 – 150%, с 30% H_2SO_4 – 200% с 30% H_3PO_4 – 107%;
с 35% HNO_3 – 170%, с 35% H_2SO_4 – 220% с 35% H_3PO_4 – 125%;
с 40% HNO_3 – 200%, с 40% H_2SO_4 – 250% с 40% H_3PO_4 – 150%;

при Ж : Т = 2 : 1

с 30% HNO_3 – 100%, с 30% H_2SO_4 – 130%;
с 35% HNO_3 – 115%, с 35% H_2SO_4 – 150%;
с 40% HNO_3 – 130%, с 40% H_2SO_4 – 170% .

---

[x]Н.О. – нерастворимый остаток после разложения в царской водке.
[xx]п.п.п. – потеря при прокаливании до 1000°С.

Кинетику разложения пыли кислотами изучали при двух температурах – 25 и 60°С.

В термостатированный стакан с кислотой при постоянном перемешивании вносили навеску пыли. При растворении пыли в кислоте степень разложения определяли как отношение содержания P_2O_5, перешедшего в раствор, к общему количеству P_2O_5 в навеске коттрельной пыли. Для этого через определенные промежутки времени из стакана отбирались пробы, которые затем анализировали на содержание P_2O_5 фотоколориметрическим методом [452].

На рис. 14.1 и 14.2 представлены кинетические кривые разложения пыли азотной кислотой при отношении Ж:Т соответственно 2:1 и 3:1. Как видно из кинетических кривых, при увеличении концентрации азотной кислоты скорость разложения пыли несколько увеличивается.

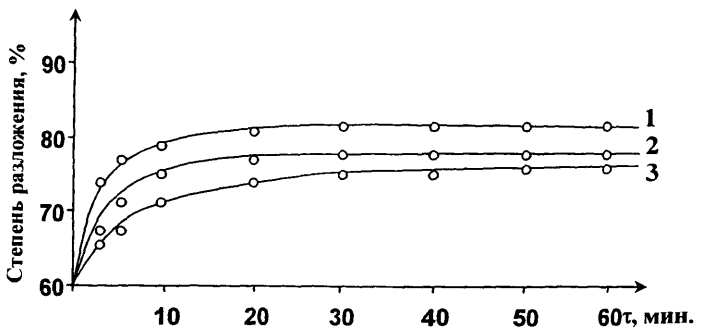


Рис. 14.1. Зависимость степени разложения коттрельной пыли азотной кислотой от времени (Ж:Т = 2:1; Т = 25°С): 1 – 40% HNO_3; 2 – 35%; 3 – 30%

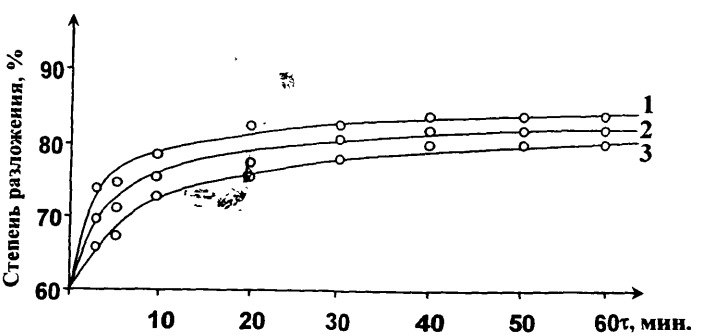


Рис. 14.2. Зависимость степени разложения коттрельной пыли азотной кислотой от времени (Ж:Т = 3:1; Т = 25°С): 1 – 40% HNO_3; 2 – 35%; 3 – 30%

Так, например, в 30%-ной HNO_3 степень разложения пыли за 40 мин составляет 84,2 (кривая 3 на рис. 14.2), а в 40-ной HNO_3 за то же время составляет 87,1% (кривая 1 на рис. 14.2.). Кинетические кривые, представленные на рис. 14.2, расположены несколько выше, чем кривые на рис.14.1, т.е. при увеличении жидкой фазы пыль разлагается лучше и быстрее. Так, в 35%-ной HNO_3 при Ж:Т = 3:1 степень разложения пыли за 40 мин составляет 86,2% (кривая 2 на рис. 14.2), а при отношении Ж:Т = 2:1 – 81,2 (кривая 2 на рис. 14.1).

Что же касается продолжительности процесса, то за 40 мин достигается степень разложения близкая или равная конечной (табл. 14.1.). Исходя из хода кинетических кривых, можно сказать, что в первые минуты скорость разложения пыли, которая характеризуется тангенсом угла наклона касательной к оси абсцисс, достаточно велика и резко снижается через 20 мин от начала процесса. Это происходит в результате того, что при растворении пыли у поверхности зерен

Таблица 14.1. **Зависимость степени разложения пыли азотной кислотой от времени и концентрации кислоты. Условия опыта: t = 25°С, Ж:Т = 2:1 и 3:1**

№ п/п	Время, мин	Степень разложения, %		
		HNO_3 30%-ная	HNO_3 35%-ная	HNO_3 40%-ная
		Ж : Т = 2 : 1		
1	2	65,4	68,3	75,1
2	5	67,3	71,3	77,2
3	10	72,3	75,2	79,2
4	20	76,4	78,2	81,3
5	30	77,1	80,1	83,2
6	40	78,2	81,2	84,2
7	50	79,3	81,2	84,2
8	60	79,3	81,2	84,2
		Ж : Т = 3 : 1		
9	2	71,3	73,3	76,2
10	5	73,3	75,2	77,2
11	10	77,2	79,2	81,2
12	20	80,2	81,6	85,1
13	30	82,2	84,2	86,2
14	40	84,2	86,2	87,1
15	50	85,1	86,2	87,1
16	60	85,1	86,2	87,1

возникают локальные пересыщения, что влечет за собой кристаллизацию продуктов реакции на зернах и создает дополнительное диффузионное сопротивление проникновению ионов водорода к реакционной поверхности пыли. Кроме того, по мере накопления в растворе продуктов реакции и особенно при достижении концентрации их, близких к насыщению, процесс растворения значительно замедляется из-за уменьшения активности ионов водорода в растворе.

Аналогичное разложение пыли было проведено фосфорной кислотой. Данные по разложению пыли фосфорной кислотой представлены в табл. 14.2. Сравнивая данные, приведенные в табл. 14.1 и 14.2, приходим к выводу, что фосфорная кислота разлагает пыль хуже, чем азотная. Причем степень разложения, близкая к конечной в фосфорной кислоте, достигается за более продолжительное время, в частности за 70-90 мин (рис. 14.3). С увеличением же концентрации фосфорной кислоты процесс разложения пыли идет несколько хуже. Так, например, за 60 мин контакта степень разложения в 30%-ной H_3PO_4 составляет 83,4% (кривая 1 на рис. 14.3), а в 40%-ной H_3PO_4 – 78.3% (кривая 3 на рис. 14.3).

В табл. 14.3 приводятся данные по разложению пыли в серной кислоте тех же концентраций, что и фосфорная и азотная. Из этих данных видно, что серная кислота разлагает пыль хуже, чем азотная, но лучше, чем фосфорная. При этом менее концентрированная серная

Таблица 14.2. **Зависимость степени разложения пыли фосфорной кислотой от времени и концентрации кислоты. Условия опыта: t = 25°C, Ж:Т = 3:1**

№ п/п	Время, мин	Степень разложения, %		
		HNO_3 30%-ная	HNO_3 35%-ная	HNO_3 40%-ная
1	2	70,4	64,3	61,2
2	5	71,4	67,1	63,1
3	10	76,3	68,5	67,3
4	20	78,3	75,1	72,1
5	30	80,3	76,1	75,1
6	40	81,1	78,5	77,6
7	50	82,4	78,5	77,6
8	60	83,4	89,5	78,3
9	70	84,4	80,5	78,3
10	80	84,4	82,4	81,5
11	90	84,4	83,5	83,1

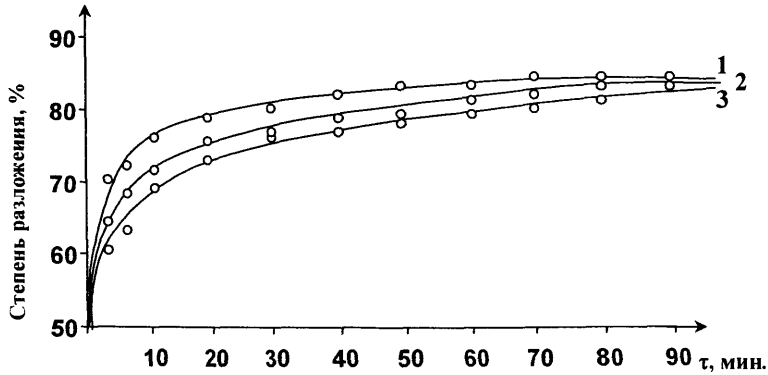


Рис. 14.3. Зависимость степени разложения коттрельной пыли фосфорной кислотой от времени (Ж:Т = 3:1; Т = 25°С): 1 – 30% H_3PO_4; 2 – 35%; 3 – 40%

кислота разлагает пыль в большей степени по сравнению с более концентрированной кислотой. Если в 30%-ной H_2SO_4 степень разложения пыли за 60 мин составляет 85,2% (кривая 1 на рис. 14.4.), то в 40%-ной кислоте степень разложения пыли за то же время составляет 80% (кривая 3 на рис. 14.4).

Из данных табл. 14.3 видно, что с увеличением жидкой фазы достигается большая степень разложения пыли. Так, при Ж:Т = 3:1 степень разложения пыли за 60 мин в 35%-ной H_2SO_4 равна 78,6%, а при Ж:Т = 4:1 – 82,7%. Время, за которое достигается степень разложения близкая к конечной в серной кислоте, равно 70-80 мин.

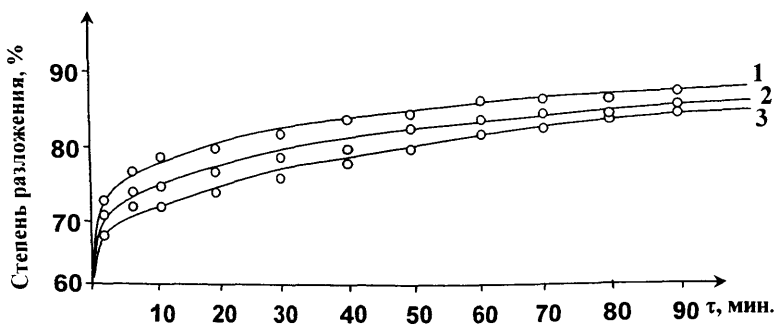


Рис. 14.4. Зависимость степени разложения коттрельной пыли серной кислотой от времени (Ж:Т = 4:1; Т = 25°С): 1 – 30% H_2SO_4; 2 – 35%; 3 – 40%

Таблица 14.3. **Зависимость степени разложения пыли серной кислотой от времени и концентрации кислоты. Условия опыта: t = 25°С, Ж:Т = 3:1 и 4:1**

№ п/п	Время, мин	Степень разложения, %		
		H_2SO_4 30%-ная	H_2SO_4 35%-ная	H_2SO_4 40%-ная
		Ж : Т = 3 : 1		
1	2	70,8	68,6	
2	5	73,2	72,2	
3	10	77,4	74,2	
4	20	79,8	77,6	
5	30	79,8	76,5	
6	40	81,2	77,6	
7	50	82,4	79,2	
8	60	81,2	78,6	
9	70	83,2	80,6	
10	80	83,2	81,5	
11	90	83,2	81,5	
		Ж : Т = 3 : 1		
12	2	72,3	70,7	67,7
13	5	76,5	74,0	71,7
14	10	79,8	75,2	72,0
15	20	80,5	77,3	74,6
16	30	81,5	78,0	75,6
17	40	83,1	79,2	76,9
18	50	84,8	81,9	79,7
19	60	85,2	82,7	80,2
20	70	86,1	83,9	82,7
21	80	86,1	84,0	83,3
22	90	86,1	84,0	83,3

Вместе с тем, следует отметить, что процесс разложения коттрельной пыли серной кислотой осложняется образованием на зернах пыли «корок» сульфата кальция. Это приводит к уменьшению скорости и степени разложения, так как кристаллы сульфата кальция блокируют поверхность пыли.

Повышение температуры существенно ускоряет разложение пыли во всех изучаемых кислотах (табл. 14.4). При применении 30%-ной HNO_3 повышение температуры от 25 до 60°С увеличивает степень разложения пыли за 60 мин с 85,1 до 94,8% (рис. 14.5. кривая 1).

Таблица 14.4. **Зависимость степени разложения пыли фосфорной кислотой от времени и концентрации кислоты. Условия опыта: t = 25°С, Ж:Т = 3:1**

№ п/п	Время, мин	Степень разложения, %					
		HNO_3 30%-ная		H_2SO_4 35%-ная		H_3PO_4 40%-ная	
		25°С	60°С	25°С	60°С	25°С	60°С
1	2	71,3	86,5	72,3	83,2	70,4	77,3
2	5	73,3	88,6	76,5	85,1	71,4	78,5
3	10	77,2	89,9	79,8	88,6	76,3	83,4
4	20	80,2	92,2	80,5	88,6	78,3	85,3
5	30	82,2	93,2	81,5	90,1	80,3	88,2
6	40	84,2	94,8	83,1	91,2	81,1	88,2
7	50	85,1	94,5	84,3	93,1	82,4	90,2
8	60	85,1	94,8	85,2	92,6	83,4	91,3
9	70	85,1	94,8	86,1	94,1	84,4	91,5
10	80	85,1	94,8	86,1	94,2	84,4	92,2
11	90	85,1	94,8	86,1	94,1	84,4	92,4

Разложения пыли смесью азотной кислоты с серной и фосфорной кислоты с серной проводилось при соотношении Ж:Т = 3:1, причем количество серной кислоты вносилось по стехиометрии до образования сульфата кальция по уравнению:

$$CaO + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O. \qquad (14.1)$$

Использование смесей кислот позволяет получать более концентрированный продукт по полезным компонентам, благодаря выводу балласта – кальция.

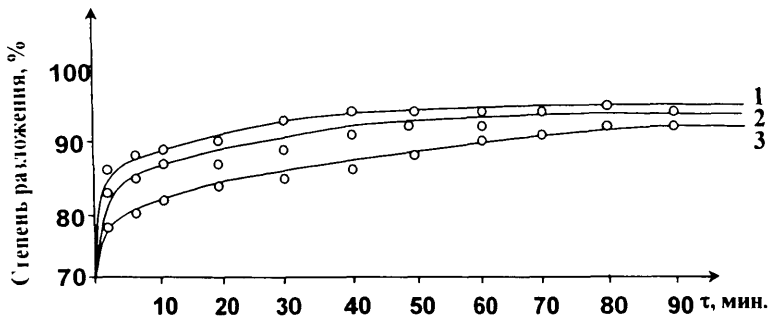


Рис 14.5. Зависимость степени разложения коттрельной пыли различными кислотами от времени (Ж:Т = 3:1; Т = 60°С). 1 – 30% HNO_3; 2 – 30% H_2SO_4; 3 – 30% H_3PO_4

Таблица 14.5. **Зависимость степени разложения пыли различными смесями кислот от времени. Условия опыта: t = 25°С, Ж:Т = 3:1**

№ п/п	Время, мин.	Степень разложения, %	
1	2	73,7	71,1
2	5	76,3	73,3
3	10	79,7	78,1
4	20	87,1	80,2
5	30	88,1	84,3
6	40	90,3	85,5
7	50	90,9	84,3
8	60	90,9	85,5
9	70	90,7	85,9
10	80	90,9	86,1
11	90	90,9	86,1

Смесь азотной кислоты с серной кислотой разлагает пыль при 25°С на 90,9%, а смесь фосфорной и серной кислот на 86,1% (табл. 14.5, рис. 14.6).

Таким образом, полученные результаты по кинетике разложения пыли различными кислотами и их смесями показывают, что она достаточно быстро и хорошо разлагается, но полного перевода P_2O_5 в раствор не происходит.

Выделенный нерастворимый остаток после разложения пыли азотной и фосфорной кислотами был проанализирован химическими и физико-химическими методами. Основная его масса представлена кристаллической и аморфной двуокисью кремния в смеси с углеродом

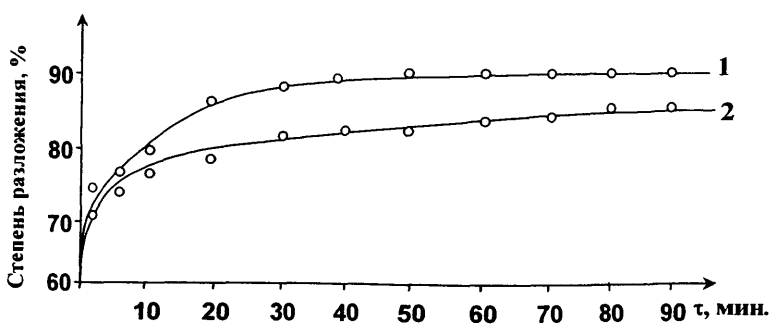


Рис. 14.6. Зависимость степени разложения коттрельной пыли различными смесями кислот от времени (Ж:Т = 3:1; Т = 25°С): 1 – $HNO_3 + H_2SO_4$; 2 – $H_3PO_4 + H_2SO_4$

(мелкодисперсными аморфными частичками кокса), а также небольшим количеством β - метафосфата кальция. Это доказывается, во-первых, соотношением между CaO и P_2O_5, которое очень близко к метафосфатному составу, а также данными рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

На дифрактограмме, полученной с помощью рентгенофазового анализа, четко проявляются линии, характерные для кристаболита (области 0 = 12°50'; 15°50'; 17°45'; 23°25'; 27°20'; 30°00') и β - метафосфата кальция (область 0 = 14°10') (рис. 14.7).

На ИК-спектре интенсивные полосы поглощения, характерные для SiO_2, прописываются в областях 475, 760, 1110-1120 $см^{-1}$. Также четко проявляются полосы поглощения, характерные для β - метафосфата кальция (область 942 $см^{-1}$) (рис. 14.8).

Присутствием в коттрельной пыли и минеральной части отработанного шлама этого метафосфата и объясняется неполное разложение пыли, так как он плохо растворим в кислотах. Однако, его общее содержание сравнительно невелико (не более 5-6 отн.%). Поэтому при комнатной температуре степень разложения пыли по P_2O_5 не превышает 91%. Более полное разложение достигается при повышении температуры.

Исходя из состава пыли, основные процессы при разложении сводятся к химическому взаимодействию и физическому растворению различных составляющих пыли по схеме:

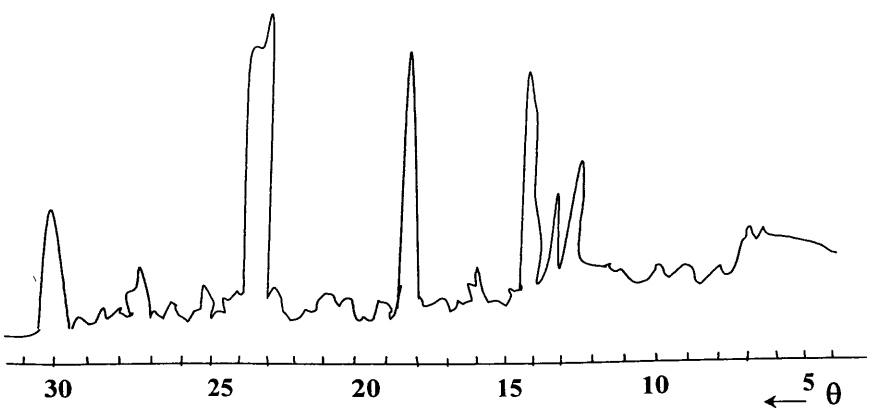


Рис. 14.7. Дифрактограмма нерастворимого остатка

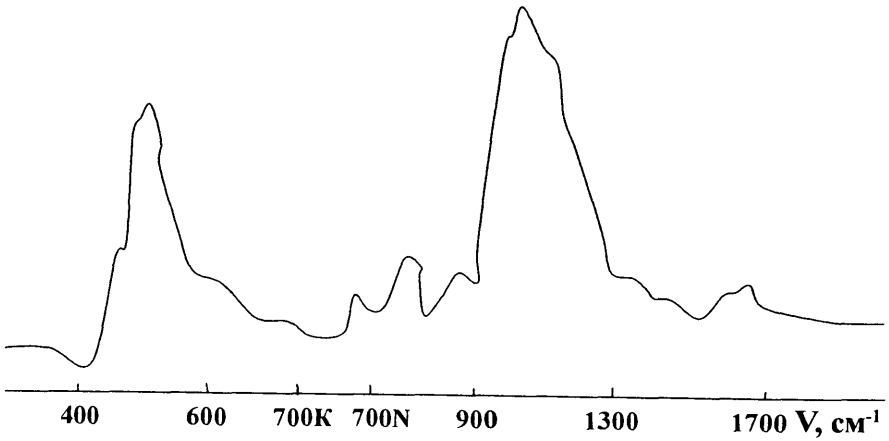


Рис. 14.8. ИК-спектр нерастворимого остатка

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 20HNO_3 = 20Ca(NO_3)_2 + 2HF + 6H_3PO_4 \quad (14.2)$$

$$K_4P_2O_7 + 4HNO_3 + H_2O = 4KNO_3 + 2H_3PO_4 \quad (14.3)$$

$$Ca(PO_3)_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 \quad (14.4)$$

$$Ca(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HNO_3 \quad (14.5)$$

Аналогично реагируют полифосфаты других элементов, в том числе и смешанные. При использовании для разложения пыли серной кислоты в осадок выпадает гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. После разложения пыли и отделения нерастворимого остатка получается пульпа, которая содержит растворимые соли калия и фосфорную кислоту или смесь азотной и фосфорной кислот. В дальнейшем предполагается, что пульпа будет использована для получения сложных удобрений типа аммофоса или нитроаммофоса, содержащих калий, путем ее аммонизации после упаривания и грануляции.

14.4. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПУЛЬПЫ И УДОБРЕНИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Из данных по разложению исследуемой пыли кислотами следует, что пыль довольно быстро ими разлагается. В течение 1,0-1,5 ч в зависимости от состава кислотных реагентов достигается 90-92% разложения. Однако, для формирования хорошо кристаллизующегося

сульфата кальция, а также для стабильного получения предельной степени разложения время разложения необходимо увеличить. В промышленных условиях аналогичные объекты (например, фосфориты Каратау) разлагаются в течение 5-7 ч. Нами смесь коттрельной пыли и твердой основы отработанного шлама разлагалась в течение 5 ч при 25°С. Разложение пыли при более высоких температурах ведет к дополнительным энергетическим затратам и, кроме того, при температуре выше 50°С необходимо считаться с разложением азотной кислоты. Однако при 50°С степень разложения достигает более высоких значений (94-95%), и при наличии экономически выгодных источников энергии разложение целесообразно вести при 50°С. В целом общая схема и конечные продукты будут аналогичны разложению при 25°С. Поэтому нами рассматривается только одна температура. Разложение проводилось смесью азотной и серной кислот с использованием оборотного раствора. Отношение жидкой и твердой фаз во всех опытах поддерживалось как 3:1.

14.4.1. Схема сернокислотного разложения

При исследовании процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из смеси шлама и коттрельной пыли предварительно проведено сернокислотное разложение, при этом в первых опытах в качестве раствора разбавления использовалась 18% фосфорная кислота, а для промывки фосфогипса 5 и 10% раствор H_3PO_4. Затем полученная экстракционная пульпа использовалась как раствор разбавления.

При сернокислотном разложении количество серной кислоты бралось из расчета связывания кальция в сульфат с 20% увеличением от стехиометрически необходимого количества по отношению к кальцию. Увеличение нормы кислоты стабилизирует растворы, кроме того, при аммонизации получается сульфат аммония, который также необходим для растений.

На рис. 14.9 приводится материальный баланс получения экстракционной пульпы путем разложения пыли серной кислотой с использованием оборотного раствора.

Данные по материальному балансу составлены, исходя из необходимого условия поддержания отношения Ж:Т = 3:1 и исходя из того, что при разложении часть экстракционной пульпы будет идти как продукция, а часть будет использована в качестве оборотного раствора.

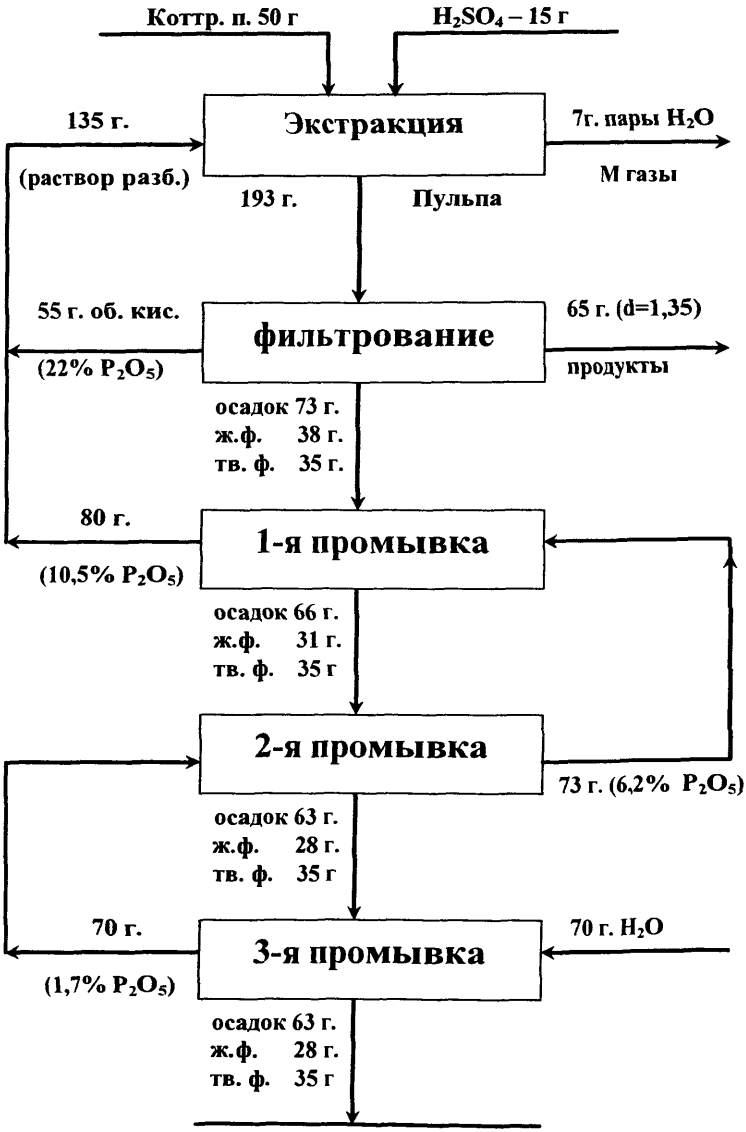


Рис. 14.9. Материальный баланс получения экстракционной пульпы путем разложения коттрельной пыли серной кислотой с использованием оборотного раствора

В табл. 14.6, 14.7 приводятся данные химического анализа состава пульпы и промывных вод при сернокислотной схеме после 7 и 10 циклов.

Таблица. 14.6. **Химический состав экстракционной пульпы и промывных вод при сернокислотной схеме (после 7 цикла)**

№ п/п	Объекты	Компоненты, %									d, г/см³
		P_2O_5	SO_3	CaO	K_2O	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	F	
1	Экстракц. пульпа	20,5	7,2	0,2	6,3	1,4	0,4	0,7	1,6	1,4	1,32
2	I-пром. вода	9,1	2,1	0,2	2,9	0,7	0,3	0,3	0,8	0,7	1,12
3	II-пром. вода	5,4	1,2	0,2	1,4	0,3	0,1	0,3	0,3	0,4	1,03
4	III-пром. вода	1,2	0,5	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	1,00

Таблица. 14.7. **Химический состав экстракционной пульпы и промывных вод при сернокислотной схеме (после 10 цикла)**

№ п/п	Объекты	Компоненты, %									d, г/см³
		P_2O_5	SO_3	CaO	K_2O	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	F	
1	Экстракц. пульпа	22,0	7,3	0,2	7,0	1,7	0,5	0,9	1,5	1,4	1,35
2	I-пром. вода	10,5	3,2	0,1	3,2	0,9	0,2	0,4	0,8	0,7	1,15
3	II-пром. вода	6,2	1,5	0,1	1,6	0,4	0,1	0,2	0,5	0,4	1,07
4	III-пром. вода	1,7	0,5	0,1	0,5	0,2	Не опр.	0,1	0,2	0,2	1,01

Исход из материального баланса состава шихты следующий:

50 г пыли + 80 г 1-ой пром. воды + 55 г экстракционной пульпы + + 15 г серной кислоты.

Полученная экстракционная пульпа аммонизировалась при pH = = 5-5,5 и после упаривания подсушивалась при температуре 115-120°С.

Получены удобрения следующего состава, %: N_2 – 4,8; P_2O_5 – 38,2; K_2O – 12,1; MgO – 2,9; SO_3 – 12,6 которые практически полностью



Рис. 14.10. Материальный баланс получения экстракционной пульпы путем разложения коттрельной пыли азотно-серной кислотой с использованием оборотного раствора

растворимы в лимонной кислоте и цитрате аммония. Из общего содержания в воде растворяется, %: N_2 – 4,8; P_2O_5 – 37,2; K_2O – 11,9; MgO – 2,5; SO_3 – 12,6.

14.4.2. Схема азотно-сернокислотного разложения

Разложение пыли проводилось аналогично схеме 1. Количество серной кислоты брали на 20% с избытком против стехиометрически необходимого количества для связывания кальция. Азотной кислоты брали на опыт 25 г 56% технической кислоты. На рис. 14.10 приводится материальный баланс получения экстракционной пульпы путем разложения пыли смесью азотной и серной кислот с использованием оборотного раствора.

Данные по материальному балансу составлены исходя из необходимого условия поддерживания отношения Ж:Т = 3:1 и исходя из того, что при разложении часть экстракционной пульпы будет идти как продукция, а часть – в качестве оборотного раствора.

В табл. 14.8 и 14.9 представлены данные химического анализа состава пульпы и промывной воды по азотно-сернокислотной схеме после 7-го и 10-го цикла.

Исходя из материалного баланса, состав шихты следующий:

50 г пыли + 45 г экстракц. пульпы + 65 г 1-пром. воды +

+ 25 г 56% HNO_3 + 15 г серной кислоты.

Экстракционная пульпа после аммонизации при pH = 5-5,5 упаривалась и подсушивалась при температуре 115-120°С.

Таблица. 14.8. **Химический состав экстракционной пульпы и промывных вод при азотно-сернокислотной схеме**

№ п/п	Объекты	Компоненты, %										d, г/см³
		P_2O_5	SO_3	CaO	K_2O	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	N_2O_5	F	
1	Экстракц. пульпа	16,4	5,0	0,3	5,0	1,1	0,4	0,6	1,1	7,0	1,1	1,35
2	I-пром. вода	8,1	2,3	0,1	2,6	0,8	0,2	0,3	0,7	3,9	0,6	1,15
3	II-пром. вода	5,4	1,4	0,1	1,4	0,5	0,1	0,2	0,4	2,2	0,3	1,06
4	III-пром. вода	2,2	0,6	0,1	0,8	0,1	не опр.	не опр.	не опр.	1,4	не опр.	1,02

Таблица. 14.9. **Химический состав экстракционной пульпы и промывных вод при азотно-сернокислотной схеме**

№ п/п	Объекты	Компоненты, %										d, г/см³
		P_2O_5	SO_3	CaO	K_2O	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	N_2O_5	F	
1	Экстракц. пульпа	17,0	5,6	0,2	5,3	1,3	0,4	0,7	1,2	7,1	1,1	1,4
2	I-пром. вода	8,7	2,7	0,1	2,7	0,8	0,2	0,35	0,7	3,8	0,6	1,15
3	II-пром. вода	5,4	1,3	0,1	1,4	0,4	0,1	0,2	0,4	2,5	0,4	1,06
4	III-пром. вода	2,1	0,6	0,1	0,7	0,2	не опр.	0,1	0,2	1,2	не опр	1,01

Полученные удобрения содержат в цитратно-растворимой форме, %: N_2 – 18,3; P_2O_5 – 30,0; K_2O – 9,3; MgO – 2,3; SO_3 – 10,2.

Таким образом, предложенная схема переработки отходов фосфорного производства позволяет извлечь фосфор на 90% в сложные комплексные удобрения с суммой питательных веществ около 70% и нейтрализовать токсичный элементный фосфор.

Выводы

1. Исследован состав смеси коттрельной пыли и сухого остатка обесфосфоренного шлама. Исследуемый образец пыли содержит до 33% P_2O_5 и 10% K_2O. Состав пыли представлен в основном двуокисью кремния, фторапатитом и полифосфатами калия и кальция.

2. Исследована степень разложения пыли азотной, фосфорной и серной кислотами, а также их смесью.

3. Разработана лабораторная схема разложения пыли серной кислотой и смесью азотной и серной кислот.

4. На основе сернокислотного разложения получены удобрения состава, %: N_2 – 4,8; P_2O_5 – 38,2; K_2O – 12,1; MgO – 2,9; SO_3 – 12,6.

5. На основе азотно-сернокислотного разложения получены удобрения состава, %: N_2 – 18,3; P_2O_5 – 30,0; K_2O – 9,3; MgO – 2,3; SO_3 – 10,2.

6. В целом лабораторные схемы переработки коттрельной пыли и шлама проведены по принципу получения экстракционной фосфорной кислоты в промышленных масштабах и поэтому аппаратурное оформление процесса переработки указанных отходов в промышленных условиях не должно вызвать затруднений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. И. Вольфкович* (с сотрудниками). Переработка хибинских апатитов на удобрения. Труды НИУ. В.95. 1992.

2. *Брицке Э.В., Пестов Н.Е.* Термическое получение фосфорной кислоты и высокопроизводных фосфатов. Труды НИУ. В. 59. 1929.

3. *Aubertin E.et Boblique.* Bull. Soc Chim. 2,9, 335. 1868.

4. *Бабкин Е.Е , Загвоздкин К.И., Рабинович Ю.М.* Фонд НИУФ, 1935.

5. *Постников Н.Н., Белотелов Л.П.* Минеральные удобрения. №3. 11. 1935.

6. *Iacob R. and Reunolds D.* Ind. Eng. Chem. 20. 1204. 1928.

7. *Iacob R. and Reunolds D.* Ind. Eng. Chem. 21. 1126. 1929.

8. *Постников Н.Н* Исследование восстановления трикальцийфосфата углеродом. Сборник памяти Э. В. Брицке. АНСССР, М.; Л., 1955.

9. *Frank H. und Fuldner H. Z.* Anorg. Chem. 204. 97. 1932.

10. *Гельд Н., Власов В.Г., Серебренников Н.Н.* О взаимодействии окислов и их соединений с твердым углеродом. ЖПХ. Т. XXV. №2. 121. 1952.

11. *Постников Н.Н., Рабинович Ю.М.* Электровозгонка фосфора из хибинской апатито-нефелиновой породы. ЖПХ. №21-22. 1931.

12. *Микулинский А.С., Марон Ф.С* Теория и практика рудной электротермии. Металлургиздат. 1948. С. 45.

13. Электротермические принципы химической технологии под ред. В.А. Ершова. Л.: Химия, 1984. С. 308-321.

14. *Абдурагимова А.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н.* Упруговязкостные свойства тиксотропных структур в водных суспензиях бентонитовых глин // Коллоидный журнал. 1955. Т. 17, № 3. С. 185-195.

15. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия. 1981. 303 с.

16. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.

17. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 206 с.

18. *Арипов Э.А* Формирование вторичной структуры природных минеральных сорбентов // Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана. Ташкент, 1973. С. 3-16.

19. *Арипов Э.А.* К адсорбции полиэлектролитов и модифицирование поверхности природных минеральных сорбентов // Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент, 1979. С. 194-218.

20. *Арипов Э.А., Аминов С.Н., Орел М.А.* Гидрофобные взаимодействия в бинарных растворах поверхностно-активных веществ. Ташкенть: Фан, 1980. 36 с.

21. *Астахова Г.В., Бокарева С.И., Таланов Н.Д* Об очистке элементарного фосфора ректификацией // Журн. прикл. хим. 1973. Т. 46, № 4. С. 761-764.

22. *Астахова Г.В , Таланов Н.Д., Локтюхина Т.А., Шигарев Ж.Г.* Производство фосфора и термической фосфорной кислоты // Тр. ин-та НИУИФ. 1968. В. 209. С. 149-158.

23. А.С. 126108 СССР, МКИ² С.01Б 25/165. Способы получения гипофосфата

натрия / И.В.Стержнев, Э.М.Моргунова, Е.Л.Кочнева. - №628339/23. Заявл. 14.05.59. Опубл. 1960. Бюл. 4.

24. А.С. 156536 СССР, МКИ² С.01В 25/047. Способ очистки желтого фосфора / Н.Д.Таланов, Г.В.Астахова, Г.А.Локтюхина. - №785692/23-4. Заявл. 6.06.62. Опубл. 1963. Бюл. № 16.

25. А.С. 199846 СССР, МКИ² С.01В. Способ очистки фосфорной кислоты / А.И.Вулих, Л.П.Жердиенко, Б.И.Короткевич, Е.Б.Мельников. Завод №2 редких металлов и Опытный завод НИУИФ им. Я.В.Самойлова (СССР). - №1100694/23-26. Заявл. 29.07.67. Опубл. 11.09.67. Бюл. № 16.

26. А.С. 242151 СССР, МКИ³ С.01В 25/18. Способ очистки фосфорных кислот / Б.Г.Зотов, А.Б.Беспалов, А.Л.Климов, Ф.Н. Зайдуллина. - №1057935/23-26. Заявл. 25.04.69. Опубл. 01.09.69. Бюл. № 15.

27. А.С. 380151 СССР. Способ регенерации сурьмяного сульфидно-щелочного электролита / Е.С.Бугенов. Казахских химико-техн. ин-т (СССР). - №16722187/26. Заявл. 22.06.71. Зарегистр. 07.02.73 (не подлежит опубликованию).

28. А.С. по заявке № 4015589/31-26 СССР. Способ получения фосфорной кислоты / Е.С.Бугенов, В.Ф. Шульга. Казахских химико-техн. ин-т (СССР). - Заявл. 06.09.85 (не подлежит опубликованию).

29. А.С. 409957 СССР, МКИ² С.01В 25/12. Способ переработки фосфорного шлама / А.Д.Михайлин, Н.Н.Постников, В.Ф.Тарарашкин, А.И.Кленицкий, Г.С.Клещицкая, Н.Д.Таланов, Н.П.Капралов, А.П.Большакова, Л.В.Кречко, Организ. НИУИФ им. Я.В.Самойлова (СССР). - №1654871/23-26. Заявл. 05.05.71. Опубл. 05.01.74. Бюл. № 1.

30. А.С. 420690 СССР, МКИ, С 22В 33/00. Способ получения металлов из щелочных растворов /Е.С.Бугенов, А.А.Бийсеитов, И.И.Еляков, Р.Ж.Хобдабергенов, Н.Е.Кубышев, Е.И.Пономарева. Казахских химико-техн. ин-т (СССР). - №1771032. Заявл. 12.04.72. Опубл. 25.03.74. Бюл.№11.

31. А.С.447359 СССР, МКИ, С 01В 25/26. Способ переработки бедных фосфорных шламов / Е.С.Бугенов, М.Э.Поборцев, О.П.геронина, А.С.Урюпин. Казахских химико-техн. ин-т (СССР). - №1855883. Заявл. 07.12.72. Опубл. 25.10.74. Бюл. №39.

32. А.С. 459053 СССР. Способ извлечения селена из содержащих его щелочных растворов / Е.С.Бугенов, Е.А.Букетов. Казахских химико-техн. ин-т (СССР). - №1976626. Заявл. 12.12.73. Зарегистр. 07.10.74 (не подлежит опубликованию).

33. А.С. 480643 СССР, МКИ С.01В 25/04. Способ очистки желтого фосфора / Б.Б.Васильев, Л.Н.Кириллов, Е.М.Леоненко. ЛенНИИГипрохим (СССР) - №1925398/23-26. Заявл. 29.05.73. Опубл. 15.08.75. Бюл. №30.

34. А.С. 481202 СССР. Способ получения мышьяка из щелочных растворов / Е.С.Бугенов. Казахских химико-техн. ин-т (СССР). - №2018455. Заявл. 22.04.74. Зарегистр. 21.04.75 (не подлежит опубликованию).

35. А.С. 488470. Способ очистки желтого фосфора от примесей фосфорорганических соединений / Т.С.Сергиенко, И.С.Никандров, Н.С.Шумаков, А.Г.Волков, В.А.Ершов - Зарегистр. 23.08.73 (не подлежит опубликованию).

36. А.С. 497849 СССР. Способ выделения мышьяка из щелочных растворов / Е.С.Бугенов, У.И.Юнусов, Л.П.Вахрудинова. КазНИИГипрофосфор (СССР). -

№2059936. Заявл. 17.09.74. Зарегистр. 08.09.75 (не подлежит опубликованию).

37. А.С. 518527 СССР, МКИ² С 22В 30/04. Способ извлечения мышьяка из щелочных растворов / Е.С.Бугенов, У.И.Юнусов, Л.П.Вахрудинова, С.В.Хачиян. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2088211. Заявл. 27.12.74. Зарегистр. 25.06.76. Бюл.№23.

38. А.С. 537519 СССР. Способ извлечения мышьяка из содержащих его кислых растворов Е.С.Бугенов, М.Э.Поборцев, О.Д.Джакипбеков. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2078675. Заявл. 26.11.74. Зарегистр. 06.08.76 (не подлежит опубликованию).

39. А.С. 548564 СССР, МКИ² С 01В 25/02. Способ окисления элементарного фосфора в шламах / Е.С.Бугенов, Н.Х.Бекметова, С.Г.Солтанова. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2128097. Заявл. 25.04.75. Опубл. 28.02.77. Бюл. №8.

40. А.С. 549420 СССР, МКИ² С 01В 25/04. Способ очистки фосфора / В.В.Загурская, Т.С.Сергиенко, И С.Никандров, М.Н.Плугин, Н.С.Шумаков. ЛенНИИГипрохим (СССР) - №2015019/26. Заявл. 16.04.74. Опубл. 18.05.77. Бюл. № 9.

41. А.С. 565010 СССР, МКИ³ С 01В 25/18. Способ очистки фосфорной кислоты от мышьяка / Е.С.Бугенов, М.Э.Поборцев, Л.П.Вахрудинова. Л.И.Горобец. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2033063. Заявл. 11.06.74. Опубл. 15.07.77. Бюл. №26.

42. А.С. 573963 СССР Способ очистки щелочных растворов от мышьяка / Е.С.Бугенов, У.И.Юнусов, А.П.Соснин. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2071490. Заявл. 29.10.74. Зарегистр. 27.05.77 (не подлежит опубликованию).

43. А.С. 597181 СССР. Способ переработки фосфорных шламов / Е.С Бугенов, Н.Х.Бекметова, С.Г.Солтанова, Г.Л.Мурзашева. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2339941. Заявл. 30.03.76. Зарегистр. 15.11.77 (не подлежит опубликованию).

44. А.С. 598304 СССР. Способ очистки желтого фосфора / И.С.Никандров, Н.Т.Семкина, В.В.Загурская. Зарегистр. 14.07.76 (не подлежит опубликованию).

45. А.С. 601223 СССР С 01В 25/02. Экстракция фосфора из шлама / О.М.Тлеукулов, Р.Б.Матуров, Р.Н.Кадырбеков, У.Д.Менлибеков. Чимкентское производственное объединение «Фосфор» и Казахский химико-технол. ин-т (СССР). - №2118659/23-26. Заявл. 01.04.75. Опубл. 05.04.78. Бюл. №13.

46. А.С. 623288 СССР. Состав для очистки газа от фосфина / И.С.Швец, Е.С.Бугенов, Н.А.Тополова, П.А Диамантиди. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2430281. Заявл. 13.12.76. Зарегистр. 15.05.78 (не подлежит опубликованию).

47. А.С. 633185 СССР Катализатор для синтеза селена путем восстановления селената натрия / Е.С.Бугенов, А.А.Депутатов, Г.В.Маймур, Е.А.Букетов, Е.И.Пономарев. КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2363236. Заявл. 06.05.76. Зарегистр. 21.07.78 (не подлежит опубликованию).

48. А.С. 642627 СССР, МКИ² С 01 11/12. Устройство для измерения структурно-механических и прочностных характеристик пластично-вязких материалов / А.С.Макаров, Н.Н.Круглицкий, В.А.Сушко, Н.В.Полищук. Институт коллоидной химии и химии воды АН УкрССР (СССР) - №2465361/18-25. Заявл. 23.02.77. Опубл. 15.01.79. Бюл. №2.

49. А.С. 658440 СССР, МКИ² С 01 11/16. Установка для измерения реологических характеристик упругопластично-вязких материалов / А.С.Макаров, В.А.Сушко,

Н.Н.Круглицкий, Н.В.Полищук. Институт коллоидной химии и химии воды АН УкрССР (СССР) - №2456339/18-25. Заявл. 23.02.77. Опубл. 25.04.79. Бюл. №15.

50. А.С. 663421 СССР, МКИ² В 01Д 53/16. Состав для очистки газа от фосфина / И.С.Швец, Е.С.Бугенов, К.Байпанов, М.В.Пономарева. / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2548985. Заявл. 01.12.77. Зарегистр. 25.05.79. Бюл. №19.

51. А.С. 687759 СССР. Способ очистки фосфорной кислоты от мышьяка / И.С.Левин, В.В.Сергеева, Е.С.Бугенов, Г.А.Маринкина, С.В.Хачиян. - № 2493088. Заявл. 02.06.77. Зарегистр. 28.05.79 (не подлежит опубликованию).

52. А.С. 691396 СССР, МКИ³ С 01В 25/18. Способ очистки фосфорной кислоты / Е.С.Бугенов, У.И.Юнусов, А.А.Боронило. / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2358191. Заявл. 07.05.76. Опубл.. 15.10.79. Бюл. №38.

53. А.С. 729123 СССР, МКИ² С 01В 25/047. Способ очистки желтого фосфора / И.С.Никандров, Н.Т.Семкина, В.В.Загруская, Л.Е.Шишлакова, Ж.А.Ломова. / ЛенНИИГипрохим (СССР). - №2348403/23-26. Заявл. 14.04.76. Опубл. 25.04.80. Бюл. №15.

54. А.С. 769914 СССР. Способ очистки фосфорной кислоты / Е.С. Бугенов, Г.И.Баранцева, Т.М.Альжанов, С.Д.Пименов / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2704244. Заявл. 02.01.79. Зарегистр. 13.06.80 (не подлежит опубликованию).

55. А.С. 781225 СССР, МКИ³ С 25В 1/00. Способ получения гипофосфита натрия / Е.С.Бугенов, Г.Н.Бабкин, В.П.Гладышев, С.М.Елизарова, С.А.Романчук. / №2672023. Заявл. 09.10.78. Опубл. 23.11.80. Бюл. №43.

56. А.С. 791592 СССР, МКИ³ С 01В 25/234. Способ очистки фосфорной кислоты от молибдена / Е.С.Бугенов, А.И.Потапова, С.А.Евдокимова, Ю.Б.Клетеник. / № 2759677. Заявл. 06.03.79. Опубл. 30.12.80. Бюл. №48.

57. А.С. 792795 СССР. Способ очистки фосфорной кислоты / М.Б.Муратбеков, М.Буркитбаев, Б.А.Беремжанов, Е.С.Бугенов / №2751708. Заявл. 16.04.79. Зарегистр. 01.09.80. (не подлежит опубликованию).

58. А.С. 856163 СССР. Экстрагент для очистки фосфорной кислоты от мышьяка / Е.С.Бугенов, А.И.Потапова, И.С.Левин, С.В.Хачиян / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2548985. Заявл. 01.12.77. Зарегистр. 25.05.79. Бюл. №19.

59. А.С. 856976 СССР МКИ³ С 01В 25/01. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов, Т.М.Альжанов, В.И.Баймуратов, Ю.Я.Судьенков, С.Г.Солтанова / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2721199. Заявл. 07.02.79. Опубл. 23.08.81. Бюл. №31.

60. А.С. 865786 СССР, МКИ³ С 0В 25/01. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов,Ю.Я.Судьенков, Р.Х.Тынчеров, Ф.А.Гришин, Л.М.Воложин / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2863015. Заявл. 02.01.80. Опубл. 23.09.81. Бюл. №135.

61. А.С. 883045 СССР, МКИ³ С 07Г 9/165. Способ очистки ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты / С.В.Хачиян, Ю.Я.Судьенков, А.И.Потапова, Е.С.Бугенов, Р.Г.Исенгалиева, Ф.Н.Ильязова, С.А.Евдокимова, В.П.Плакатина / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2906987. Заявл. 07.01.80. Опубл. 23.11.81. Бюл. №43.

62. А.С. 884326 СССР. Способ извлечения мышьяка из щелочных растворов Е.С.Бугенов, Б.Т.Бейсембаев, Ш.М.Молдабеков, Г.В.Маймур / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2969439. Заявл. 06.06.80. Зарегистр. 21.07.81 (не подлежит опубликованию).

63. А.С. 891558 СССР, МКИ³ С 01В 25/027. Способ извлечения фосфора из шлама Е.С.Бугенов, Ф.А.гришин, С.Д.Пименов, Ю.Я.Судьенков, С.Г.Солтанова / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2914751. Заявл. 22.04.80. Опубл. 23.12.81. Бюл. №47.

64. А.С. 896077 СССР, МКИ³ С 25В 1/00. Способ получения гипофосфита щелочного металла / Г.Н.Бабкин, Е.С.Бугенов, С.М.Елизарова, А.Х.Искакова - №2886708. Заявл. 20.02.80. Опубл. 07.01.82. Бюл. №1.

65. А.С. 912637 СССР, МКИ³ С 01В 25/238. Способ очистки фосфорной кислоты от никеля / А.И.Потапова, Е.С.Бугенов, В.П.Плакатина, Ю.Б.Клетеник, С.А.Седова / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2894705. Заявл. 18.03.80. Опубл. 15.03.82. Бюл. №10.

66. А.С. 918269 СССР, МКИ³ С 01В 25/027. Способ извлечения фосфора из шлама Е.С.Бугенов, М.Д.Атабаев, Ю.В.Евдокимов, П.А.Диамантиди, Л.В.Кириакиди / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2894700. Заявл. 18.03.80. Опубл. 07.04.82. Бюл. №13.

67. А.С. 919989 СССР, МКИ³ С 01В 25/047. Способ очистки желтого фосфора / Е.С.Бугенов, Ю.Я.Судьенков, П.А.Диамантиди / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2972898. Заявл. 15.08.80. Опубл. 15.04.82. Бюл. №14.

68. А.С. 935476 СССР, МКИ³ С 01В 25/16. Способ получения фосфороной кислоты / М.Б.Муратбеков, Б.А.Беремжанов, А.С.Сариев, Е.С.Бугенов, А.Г.Сафаров / Казахс.Гос. университет им. С.М.Кирова (СССР) - №2920608. Заявл. 20.02.80. Опубл. 15.06.82. Бюл. №22.

69. А.С. 947038 СССР, МКИ³ С 01В 25/02 Способ получения фосфора / В.А.Ершов, А.П.Мельник, А.Д.Кипчакбаев, Б.А.Лавров, А.С.Слейченко, Л.Х.Винокуров, Т.М.Альжанов, О.П.Геронина / Ленинградский технологич. ин-т им. Ленсовета (СССР) - №3242180/23-26. Заявл. 24.11.80. Опубл. 30.07.82. Бюл. №28.

70. А.С. 975570 СССР, МКИ³ С 01В 25/238. Способ очистки фосфорной кислоты от железа / А.И.Потапова, Е.С.Бугенов, С.В.Хачиян, С.А.Евдокимова, Ф.Н.Ильязова / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №3275505. Заявл. 16.04.81. Опубл. 23.11.72. Бюл. №43.

71. А.С. 981211 СССР, МКИ³ С 01В 25/02. Способ извлечения фосфора из фосфорсодержащих печных газов / Е.С.Бугенов, Т.Жузеев, С.Д.Пименов, М.Ж.Атабаев, О.Я.Ежаков / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2989406. Заявл. 21.08.80. Опубл. 15.12.82. Бюл. №46.

72. А.С. 1013401 СССР, МКИ³ С 01В 25/16. Способ получения фосфита бария / Е.С.Бугенов, О.М.Клетушкина / КазНИИГипрофосфор (СССР). - №2916441. Заявл. 23.04.80. Опубл. 23.04.83. Бюл. №15.

73. А.С. 1042308 СССР. Способ извлечения фосфора из печных газов / Е.С.Бугенов, Ш.М.Молдабеков, Л.М.Воложин, В.Г.Приходько, Л.А.Ашкинази, В.П.Пучков / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - №3390739. Заявл. 09.02.82. Зарегистр. 16.05.83 (не подлежит опубликованию).

74. А.С. 1161461 СССР, МКИ³ С 01В 25/027. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов, Ш.М.Молдабеков, Т.Т.Темирбеков, Л.В.Кириакиди, Л.Д.Шапиро / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - №3645693. Заявл. 03.08.83. Опубл.. 16.06.85. Бюл. №22.

75. А.С. 1192276 СССР. Способ очистки желтого фосфора / Е.С.Бугенов, Т.Т.Темирбеков, Л.В.Кириакиди, А.Х.Гайфуллина / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - №3637124. Заявл. 26.08.83. Зарегистр. 15.07.85 (не подлежит опубликованию).

76. А.С. по заявке № 3525110/23-26. Способ получения фосфора / Е.С.Бугенов, Ш.М.Молдабеков, Л.М.Воложин, Т.Т.Темирбеков, Л.А.Ашкинази, К.А.Ким / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - (не подлежит опубликованию).

77. А.С. 1215292 СССР. Способ очистки фосфорной кислоты / Е.С.Бугенов, А.Х.Гайфуллина, Ш.А.Дюсенова / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - №3775025. Заявл. 24.07.84. Зарегистр. 01.11.85 (не подлежит опубликованию).

78. А.С. 1225198 СССР. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов, Л.М.Воложин, А.Х.Гайфуллина / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - №3776773. Заявл. 27.07.84. Зарегистр. 15.12.85 (не подлежит опубликованию).

79. А.С. по заявке №3861197/31-26. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов, Т.Т.Темирбеков, А.Х.Гайфуллина / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - (не подлежит опубликованию).

80. А.С. по заявке №3894911/31-26. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов, М.Д.Атабаев, Е.А.Селицкий, К.А.Ким, В.В.Клестов, А.Х.Гайфуллина / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - (не подлежит опубликованию).

81. А.С. по заявке №3911581/26. Способ извлечения фосфора из шлама / Е.С.Бугенов, И.К.Сатаев, А.Х.Гайфуллина / Каз. химико-техн. ин-т (СССР) - (не подлежит опубликованию).

82. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 318 с.

83. *Бабалян Г.А.* Физико-химические процессы в добыче нефти. М.: Недра, 1974. 200 с.

84. *Бежал И.Г.* Исследование механизма рекристаллизации в дисперсных системах. Дисс... докт. хим. наук. Киев, 1972. 380 с.

85. *Баранова Т.Э., Ильина А.А., Флоровская В.И.* Руководство по методике люминесцентнобитумологических исследований. Л.: Недра, 1966. 112 с.

86. *Бейсембаев М.Ж., Клетушкина О.М., Бугенов Е.С., Ким Лин Зу, Альперина Л.Л.* Исследование коррозионной стойкости материалов в средах производства фосфористой кислоты // Деп. в ОНИИТЭХИМ 03.12.82. №1294 ХП-Д82. Черкассы, 1982. 7 с.

87. *Бейсембаев Б.Т., Бугенов Е.С.* Оптимизация процесса извлечения мышьяка из щелочных растворов восстановлением формалином // Комплексное использование минерального сырья. 1981. № 11. С. 39-43.

88. *Бейсембаев Б.Т., Бугенов Е.С., Бейсембаева З.Т., Гладышев В.П.* О разработке оптимального реактора для подбора катализаторов на примере процесса извлечения мышьяка из его растворов // Материалы VIII Всесоюзной конференции по химическим реакторам. М., 1983. Т. III. С. 149-154.

89. *Бейсембаев Б.Т., Бугенов Е.С., Гладышев В.П., Бейсембаева З.Т.* Применение каталитических реакторов для оптимизации процесса извлечения элементарного мышьяка из растворов // Материалы VIII Всесоюзной конференции по химическим реакторам. М., 1983. Т. II. С.288-293.

90. *Бектуров А.Б., Калмыков С.Н., Шевченко Н.П., Диамантиди П.А.* О составе шлаков, образующихся в процессе сжигания фосфорных шламов // Известия АН КазССР. Сер. хим. 1979. №4. С. 1-5.

91. *Белов В.Н., Ермаков В.Ф., Ершов В.А.* Характеристика пылеуноса при электротермической переработке фосфоритов // Фосфатное сырье и его термическая подготовка для электровозгонки желтого фосфора. Л., 1982. С. 15-18.

92. *Белов В.Н., Ершов В.А , Ермаков В.Ф., Шиманский К.А.* Влияние температуры отходящих газов на процесс пылеобразования при электротермической обработке фосфоритов // Фосфорная промышленность. М., 1982. Вып. 5. С. 4-7.

93. *Белов В.Н., Бескин М.Д., Смирнова Н.А , Николаева И.А.* Факторы, влияющие на процесс шламообразования в производстве элементарного фосфора // Фосфорная промышленность. 1979. Вып. 6. С. 1-7.

94. *Белов В.Н., Бескин М.Д., Смирнова Н.А , Николаева И.А.* К вопросу о шламообразовании в производстве фосфора // Фосфорная промышленность. 1979. Вып. 2. С. 1-6.

95. *Белов В.Н., Денисова И.И., Ромашева Н.П , Султанова И.Г.* О смачивании коттрельных пылей и шлама фосфорного производства водными средами // Труды ин-та ЛенНИИГипрохим. Л., 1977. Вып. 27. С. 94-96.

96. *Белов В.Н., Денисова И.И., Ромашева Н.П., Султанова И.Г., Шиманский К.А* О смачивании минеральной части шлама жидким фосфором в различных средах // Труды ин-та ЛенНИИГипрохим. Л., 1976. Вып. 24. С. 59-61.

97. *Белов В.Н , Денисова И.И., Ромашева Н.П., Султанова И.Г.* Энергетические характеристики процесса смачивания шлама жидким фосфором в различных средах / / Труды ин-та ЛенНИИГипрохим. Л., 1977. Вып. 27. С. 91-94.

98. *Беньковский В.Г., Пилявская А.А.* Природные эмульгаторы концентрированных нефтяных эмульсий // Коллоидный журнал. 1951. Т. 13. № 6. С. 401-407.

99. *Беремжанов Б.А., Муратбеков М.Т., Сериев А С., Бугенов Е.С* Исследование возможности получения фосфорной кислоты высокой чистоты // Синтетические и природные соединения и их исследования. Алма-Ата, 1980. С. 14-20.

100. *Богацкий Д.П.* Исследование равновесия реакции $NiO + CO$ Ni + + CO_2 // Металлург. 1938. №2. С. 18-25.

101. *Борщ Н А., Петрухин О.М., Золотов Ю А.* Экстракционное концентрирование иридия и других платиновых металлов ди-2-этилгексилдитиофыосфорной кислотой // Журн.аналит.хим. 1978. Т. 33. Вып. 6. С. 1120-1127.

102. *Брейшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966. 535 с.

103. *Бугенов Е.С., Гладышев В.П , Фролов И.Е., Кан Ч., Леонов В.А.* Исследование структуры шламов и пылей фосфорного производства // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата, 1981. №5(35). С. 24-27.

104. *Бугенов Е С.* Исследование процессов шламообразования в электротермическом производстве фосфора // Материалы II Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 123-126.

105. *Бугенов Е.С., темирбеков Т.Т., Кириакиди Л.В.* Дестабизация структуры фосфорных шламов фторидами // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции «Фосфаты-84». Алма-Ата, 1984. С. 651-652.

106. *Бугенов Е.С., Гильманова Г.Б., Шаталова С.А.* О процессе растворения кремнезема в системе: NH_4F-H_3PO_4-H_2O // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции «Фосфаты-84». Алма-Ата, 1984. С. 652.

107. *Бугенов Е.С., Зорик В.И., Темирбеков Т.Т., Гайфуллина А.Х.* Определение функциональных групп в органических составляющих фосфорного шлама // Библиограф. указатель ВИНИТИ «Деп.научные работы». М., 1985. №11(169). С. 174.

108. *Бугенов Е.С., Зорик В.И., Темирбеков Т.Т., Гайфуллина А.Х.* Взаимодействие функциональных групп органических соединений с различными растворителями // Библиограф. указатель ВИНИТИ «Деп. научные работы». М., 1985. №11(169). С.174.

109. *Бугенов Е.С., Судьенков Ю.А., Бейсембаев Б.Т., Солтанова С.Г.* Извлечение фосфора из фосфорных шламов хлорпроизводными углеводородов в присутствии окислителя // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 131-133.

110. *Бугенов Е.С.* К теории разрушения структуры фосфорных шламов парафиновыми углеводородами // Библиограф. указатель ВИНИТИ «Деп.научные работы». М., 1986. №2(172). С.179.

111. *Бугенов Е.С.* К вопросу о механизме выделения фосфора из шламов хлорированными углеводородами в присутствии окислителей // Библиограф. указатель ВИНИТИ «Деп.научные работы». М., 1986. №2(172). С. 179.

112. *Бугенов Е.С., Маймур Г.В.* Восстановление селена (VI) в щелочных растворах формалином // Химия и технология халькагенов и халькагенидов. Караганда, 1978. С. 332-334.

113. *Бугенов Е.С., Кубышев Н.Н., Еляков И.И.* Переработка антимоната натрия на металлическую сурьму с регенерацией каустической соды // Материалы Республиканской научно-технической конференции ВХО им. Д. И. Менделеева по внедрению достижений науки и техники в производство. Чимкент, 1974. С. 18-19.

114. *Бугенов Е.С., Кубышев Н.Н., Еляков И.И., Бийсеитов А.А.* Получение металлического мышьяка из отходов свинцового производства // Материалы Республиканской научно-технической конференции ВХО им. Д.И.Менделеева по внедрению достижений науки и техники в производство. Чимкент, 1974. С. 91-92.

115. *Бугенов Е.С., Самков Е.А., Турисбеков М.* Автоклавный способ извлечения сурьмы из сульфидно-щелочных растворов // Металлургия и обогащение. Алма-Ата, 1976. Вып. 11. С. 83-86.

116. *Бугенов Е.С., Кунаев А.М., Альжанов Т.М., Самков Е.А.* Попутное извлечение мышьяка при переработке фосфатно-кремнистого сырья. Сообщение I. // Извлечение редких металлов из фосфатно-кремнистого сырья Казахстана. ДСП. Алма-Ата: Наука, 1976. С. 125-134.

117. *Бугенов Е.С., Самков Е.А., Соснин А.П.* Извлечение элементарного мышьяка из технических растворов арсената натрия автоклавным способом // Проблема мышьяка в производстве цветных металлов и методы его удаления и обезвреживания. М., 1976. С. 86-87.

118. *Бугенов Е.С., Гладышев В.П., Хачиян С.В.* О восстановлении арсенат-иона формалином в щелочных растворах // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1980. № 12. С.10-13.

119. *Бугенов Е.С., Бейсембаев Б.Т.* Каталитическое восстановление арсенат-ионов формалином // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981. № 12. С. 17-21.

120. *Бугенов Е.С., Кунаев А.М., Альжанов Т.М., Юнусов У.И , Бейсембаев Б.Т., Хачиян С.В.* Попутное извлечение мышьяка при переработке фосфатно-кремнистого сырья. Сообщение II // Извлечение редких металлов из фосфатно-кремнистого сырья Казахстана. ДСП. Алма-Ата: Наука, 1976. С. 135-141.

121. *Бугенов Е.С , Соснин А.П., Юнусов У.И., Бейсембаев Б.Т., Хачиян С В.* Попутное извлечение мышьяка при переработке фосфатно-кремнистого сырья. Сообщение III // Извлечение редких металлов из фосфатно-кремнистого сырья Казахстана. ДСП. Алма-Ата: Наука, 1976. С. 142-147.

122. *Бугенов Е.С , Бейсембаев Б.Т., Хачиян С.В* Каталитическое извлечения из арсената натрия // Проблема мышьяка в производстве цветных металлов и методы его удаления и обезвреживания. М., 1976. С. 89-90.

123. *Бугенов Е С , Соснин А.П., Раимбеков Е.С , Турисбеков М.* Исследование процесса извлечения мышьяка из щелочных растворов на проточной установке со стационарным катализатором // Металлургия и обогащение. Алма-Ата, 1976. С 87-89.

124. *Бугенов Е.С., Бейсембаев Б.Т.* Исследование кинетики восстановления арсенат-ионов формалином // Вопросы кинетики и катализа. 1980. С. 14-18.

125. *Бугенов Е С , Гладышев В.П., Жанбырбаева М.Б., Хачиян С.В.* Рентгенофазовый анализ мышьяка, получаемого восстановлением водных растворов арсената натрия // Химия и химическая технология. Алма-Ата, 1977. Вып. 22. С. 60-64.

126. *Бугенов Е.С , Маймур Г.В., Гладышев В.П* Восстановление селенат-ионов формалином в присутствии Ni-Ti катализатора // Сборник по химии. ДСП. Алма-Ата, 1977. Вып. 5. С. 155-157.

127. *Бугенов Е С , Маймур Г.В.* Восстановление селенат-ионов формалином в присутствии Ni-Ti катализатора // Сборник по химии. ДСП. Алма-Ата, 1977. Вып. 5. С. 228-230.

128. *Бугенов Е С , Маймур Г.В.* Переработка бедных селенистых шламов // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 460-461.

129. *Бугенов Е С , Маймур Г.В.* Извлечение элементарного селена из шламов сернокислотного производства // Материалы XI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ. Новочеркасск, 1978. С. 111-112.

130. *Бугенов Е.С , Савельев А.Е.* Механизм гомогенного восстановления арсенат-ионов формалином // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1979. № 4. С. 22-28.

131. *Бугенов Е.С., Савельев А.Е.* О механизме и математической модели каталитического восстановления арсенат-ионов формалином // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1979. № 12. С. 19-26.

132. *Бугенов Е.С., Клетушкина О.М.* Кинетика окисления гипофосфита натрия в щелочной среде // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981. № 9(39). С. 33-37.

133. *Бугенов Е.С , Клетушкина О.М.* Исследование условий получения фосфорной

кислоты окислением гипофосфит-иона в щелочной среде // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981. № 8 (38). С. 32-35.

134. *Бугенов Е.С., Клетушкина О.М., Альперина Л.Л.* Получение фосфористой кислоты окислением гипофосфит-иона в щелочной среде // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 265-267.

135. *Бугенов Е.С., Клетушкина О.М.* Исследование условий получения фосфористой кислоты окислением гипофосфит-иона в щелочной среде // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981. № 8 (38). С. 32-35.

136. *Бугенов Е.С., Клетушкина О.М., Альперина Л.Л.* Получение фосфористой кислоты окислением гипофосфит-иона в щелочной среде // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 265-267.

137. *Бугенов Е.С., Клетушкина О.М.* Кинетика окисления гипофосфита натрия в щелочной среде // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981. № 9 (39). С. 33-37.

138. *Бугенов Е.С., Потапова А.И., Хачиян С.В.* Очистка фосфорной кислоты от мышьяка и ионов тяжелых металлов экстракционным способом // Материалы XI Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ. Новочеркасск, 1978. С. 110-111.

139. Бугенов Е.С., Юнусов У.И., Вахрудинова Л.П., Бейсембаев Б.Т., Хачиян С.В. Очистка сточных вод фосфорного производства от промышленных ядов // Борьба с загрязнениями воздушного бассейна и очистка сточных вод на предприятиях химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1976. С. 37-39.

140. *Вайсбергер А.* Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. М.: Химия, 1976. 145 с.

141. *Ван-Везер.* Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962. 687 с.

142. *Вейлер С.Я., Ребиндер П.А.* Исследования упругопластических свойств и тиксотропии дисперсных систем (суспензий, эмульсий и коллоидных растворов) // Доклады АН СССР. 1945. Т. 49. № 5. С. 354-357.

143. *Воларович М.П., Толстой Д.М.* Определение постоянных пластического потока минеральных суспензий // Журнал физич. химии. 1933. Т. 4. №6. С. 815-831.

144. *Воларович М.П.* Исследование реологических свойств дисперсных систем // Коллоид. журнал. 1954. Т. 16. №3. С. 227-238.

145. *Волощук В.М.* Введение в гидродинамику грубодисперсных аэрозолей. Л.: Гидрометеоиздат, 1971. 208 с.

146. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 468 с.

147. *Воюцкий С.С.* О проблеме устойчивости коллоидных систем и ее изложении в курсах коллоидной химии // Коллоид. журнал. 1961. Т. 23. №3. С.353-358.

148. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с; М.: Химия, 1975. 512 с.

149. *Гагарин С.Г., Горшков А.П., Марголис Л.Я.* Модель переходного состояния при каталитическом окислении альдегида алифатического ряда // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. №1. С. 136-140.

150. *Головина С.Б., Яхнин Е.Д., Саутин Б.В.* Некоторые особенности структурообразования в суспензиях резкоанизометрических (волокнистых) частиц // Коллоид. журнал. 1974. Т. 36. №2. С. 353-354.

151. *Горобец Л И., Шалагина Л.В., Чубакова Г.А., Петухова В.В.* Ускоренное определение гипофосфористой и фосфористой кислот в термической фосфорной кислоте // Фосфорная промышленность. М.: НИИТЭХИМ, 1976. №12. С. 17-21.

152. *Грачева Т.А., Масленникова Б.М.* Стабилизация фосфорной суспензии в сточных водах производства желтого фосфора // Фосфорная промышленность. 1972. Вып. 2(7). С. 33-36.

153. *Грин Х., Лейн В.* Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1969. 426 с.

154. *Девликамов В В.* Фотоколориметрическое исследование коллоидных свойств нефтей // Изв. ВУЗов. Сер. «Нефть и газ». 1968. 1. С. 15-17.

155. *Дерягин Б.В.* Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов // Коллоид. журнал. 1954. Т. 16. №6. С. 425-438.

156. *Дерягин Б В., Ландау Л.Д.* Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов // Журнал эксперим. и теоретич. физики. 1945. Т. 15. Вып. 11. С. 663-681.

157. *Дерягин Б В.* Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.. Наука, 1983. 228 с.

158. *Диамантиди П.А.* О некоторых особенностях образования и распределения шлама в системе «фосфор-вода» // Тр. Ин-та ЛенНИИГипрохим. 1974. Вып. 10. С 10215.

159. *Ермаков В.Ф , Харламова И.Н., Вильк Ю Н.* О процессе пылеобразования при электровозгонке фосфора из фосфато-кремнистых пород бассейна Каратау // Тр. ин-та ЛенНИИГипрохим. 1972. Вып. 6. С. 49-65

160. *Ермаков В.Ф* Исследование пылеобразования при электротермической переработке фосфоритов бассейна Каратау. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Л., 1980. 20 с.

161. *Ершов В А.* Исследование процесса электротермической переработки фосфоритов Каратау. Автореф. дисс. ... док. тех. наук. Л., 1973. 34 с.

162. *Ершов В А.* Технология фосфора. Л.: Химия, 1979. 336 с.

163. *Ершов В А., Ворбьев О.Г., Гальперина С Я.* Пожаровзрывоопасные параметры печного газа фосфорных печей // Фосфорная промышленность. М.: НИИТЭХИМ. 1972. Вып. 10. С. 101-106.

164. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 191 с.

165. *Жуков И И.* Коллоидная химия. Л.: ЛГУ, 1949. 263 с.

166. *Зайцев В.А , Новиков А.А., Родин В И* Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 248 с.

167. *Зимон А.Д.* Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1976. 432 с.

168. *Зонтаг Г., Штренге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. 47 с.

169. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 984 с.

170. *Кияткина Н.Г., Алимпева С.Д., Бугенов Е.С , Захаров В.А.* К вопросу о формах нахождения мышьяка в растворах фосфорной кислоты // Физико-химическое исследование сложных систем. Алма-Ата, 1981. С. 27-32.

171. *Кипчакбаев А.Д.* Структура фосфорных шламов и методы их разрушения. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Л., 1982. 25 с.

172. *Кипчакбаев А.Д., Мельник А.П., Ершов В.А., Камочкина Е.Б.* Термодинамический анализ взаимодействия фосфора с водой // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 145-148.

173. *Кипчакбаев А.Д., Ершов В.А., Мельник А.П.* Термодинамический анализ взаимодействия фосфора с водой // Журн.прикл.химии. 1982. Т. 55. № 10. С. 2208-2211.

174. *Кипчакбаев А.Д., Лавров В.А., Славин Г.Ц.* и др. Исследования дисперсности частиц фосфора в фосфорных шламах // Деп. в ОНИИТЭХИМ 30.08.82. № 862 ХП-82 Деп.-I. 1982. 21 с.

175. *Киселева Э.Н., Николаев И.В., Демьянов Д.А., Строителев С.В.* Очистка фосфора гидрированием водородом // Журн. прикл. химии. 1976. №6. С. 1199-1201.

176. *Клейтон В.* Эмульсии, их теория и техническое применение. М.: ИЛ, 1950. 680 с.

177. *Клетушкина О.М., Бугенов Е.С., Альперина Л.Л., Ананьева В.Д.* Опытные испытания способа получения фосфористой кислоты // Фосфорная промышленность. 1982. Вып. 5. С. 27-28.

178. *Клетушкина О.М., Бугенов Е.С., Ким Лин Зу В.А. Бейсембаев Б.Т., Альперина Л.Л.* Оптимизация процесса разложения фосфита бария серной кислотой // Деп. в ОНИИТЭХИМ 16.09.82. № 993 ХП-Д82. Черкассы, 1982. 9 с.

179. *Клетушкина О.М., Бугенов Е.С., Ким Лин Зу В.А , Бейсембаев Б.Т.* Оптимизация процесса окисления гипофосфита натрия в щелочной среде в присутствии гидроксида бария // Узбекский химический журнал. 1982. Вып. 5. С. 59-63.

180. *Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов Р.С.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1981. 328 с.

181. *Когтев С.Е., Никандров И.С., Смирнов С.И.* Шламообразование в производстве желтого фосфора. Горький, 1982. С.5. Деп. в ОНИИТ-ХИМ. 15.06.82. Черкассы. №708 ХП-Д.82.

182. *Козловский М.Т.* Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1956. 188 с.

183. *Кольтгоф И.М., Лингейм Д.Д.* Полярография. М.: ГОСХИМиздат, 1948. 274 с.

184. *Корецкий А.Ф.* Исследования стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами в связи с процессами структурообразования. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 1960. 22 с.

185. *Корецкий А.Ф.* Физико-химия моющего действия и стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Н., 1978. 47 с.

186. *Корецкий А.Ф.* Некоторые вопросы теории флотации. I. Влияние гистерезиса смачивания на прочность закрепления частиц минералов на границе «воздух-вода» // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Т.6. №14. С. 3-8.

187. *Корецкий А.Ф.* Некоторые вопросы теории флотации. II. Элементарный акт флотации и минимальные флотационные углы смачивания // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Т. 4. №9. С. 127-132.

188. *Корецкий А.Ф., Глпголева Г.М.* Влияние электролитов на упрочнение межфазных пленок на границе « нефть-вода» // Тезисы VI научной конференции ИНХ АН СССР. Н., 1969. С. 12-13.

189. *Корецкий А.Ф., Глаголева Г.М.* К механизму образования природных нефтяных эмульсий // Коллоидный журнал. 1970. Т. 32. С. 625-626.

190. *Корецкий А.Ф., Глаголева Г.М.* Влияние электролитов на структурно-механические свойства межфазных пленок на границе «нефть-вода» // Материалы V Всесоюзной конференции по физико-химической механике. Уфа, 1971. С. 225.

191. *Корецкий А.Ф , Глаголева Г.М.* Влияние электролитов на структурно-механические свойства межфазных пленок на границе «нефть-вода» // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. Т. 2. № 4. С. 26-32.

192. *Корецкий А.Ф , Кругляков П М.* Стабилизирующее действие твердых эмульгаторов и энергетика их смачивания на границе раздела жидких фаз // Тезисы докл. VII научн.конф. ИНХ СО АН СССР. Новосибирск, 1970. С. 6.

193. *Корецкий А.Ф., Кругляков П М.* Эмульгирующее действие твердых частиц и энергетика их смачивания на границе раздела «вода-масло» Изв. АН СССР. Сер хим. наук. 1971. Т. 2. № 1. С. 139-141.

194. *Корецкий А Ф., Кругляков П.М.* Структурно-механический барьер и устойчивость эмульсий, стабилизированных твердыми эмульгаторами // ДАН СССР 1976. Т. 226. № 6. С. 1357-1359.

195. *Корецкий А.Ф , Самойлов Ю.М., Глпголева Г.М.* О типе и устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми эмульгаторами // Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук. 1976. Т. 3. № 7. С. 153-155.

196. *Корецкий А.Ф., Таубман А.Б.* Об эмульгирующем действии высокодисперсных твердых тел // ДАН СССР. 1959. Т. 124. № 2. С. 358-361.

197. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов.энцикл., 1961. Т. 1 1262 с.: Т. 5. 1184 с.

198. *Крешков А.П* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1976. Т. 2. 448 с

199. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. М.: ИЛ, 1955. Т. 1. 287 с.

200. *Крюкова А.Т., Синякова С И., Арефьева Т.В* Полярографический анализ. М., 1959. 178 с.

201. *Круглицкий Н.Н , Макаров А.С., Сушко В.А., Полищук Н В* Автоматическая установка для исследования упруго-пластичновязких свойств дисперсных систем // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1976. Вып. 8. С. 36-39.

202. *Кругляков П.М., Корецкий А.Ф.* О взаимосвязи работы смачивания частиц твердого эмульгатора и устойчивости эмульсий // Изв. СО АН СССР. Сер. хим наук. 1971. Т. 9. С. 16-22.

203. *Кругляков П.М., Корецкий А.Ф.* Энергетика адсорбции и ГЛБ // Тезисы докл. Всесоюзн. симпозиума «ПАВ и их применение в химической и нефтяной промышленности». Киев: Наукова думка, 1971. С. 54.

204. *Кругляков П.М., Корецкий А.Ф.* Отношение работ адсорбции из двух жидких фаз на границе их раздела, как мера гидрофильно-липофильного баланса в молекулах ПАВ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1971. Т. 9. № 4. С. 11-16.

205. *Кругляков П.М., Корецкий А.Ф.* Работа адсорбции и гидрофильно-липофильной баланс в молекулах ПАВ // ДАН СССР. 1971. Т. 197. № 5. С. 1106-1109.

206. *Кругляков П.М., Микина Т.В., Корецкий А.Ф.* Гидрофильно-олеофильное соотношение // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Т. 2. № 1. С. 3-9.

207. *Кругляков П.М., Кузнецова Л.Л., Микина Т.В., Корецкий А.Ф.* Обращение фаз в эмульсиях и гидрофильно-олеофильное соотношение // Тезисы докл. VII Международного конгресса по ПАВ. М., 1978. Секция В. С. 500-511.

208. *Ксензенко В.И., Кононова Г.Н.* Теоретические основы процессов переработки галлургического сырья. М.: Химия, 1982. 328 с.

209. *Кузьминь Н.М., Попова Г.Д., кузовлев И.А., Соломатин В.С.* Экстракционное концентрирование примесей при анализе высокочистых материалов. Сообщение 3. Определение примесей в хлориде мышьяка (III) // Журнал аналит. химия. 1969. Т. 24. Вып. 6. С. 899-904.

210. *Кульба Ф.Я., Николаева С.А., Гаврюченков Ф.Г.* Произведения растворимости фторида кальция в растворах фосфорной кислоты // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 9. С. 2082-2084.

211. *Кульба Ф.Я., Николаева С.А., Гаврюченков Ф.Г.* Потенциометрическое исследование комплексообразования в системах М(III) – НГ – H_3PO_4 с помощью стеклянного электрода // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. № 11. С. 2547-2551.

212. *Кутьин А.М., Фролов И.А., Забурдяев В.С., Кулаков С.И.* Распределение примесей при гидрировании желтого фосфора // Журн. прикл. химии. 1975. № 49. С. 297-299.

213. *Левин Л.М.* Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. М.: Изд. АН СССР. 1961. 267 с.

214. *Леонов Е.А., Бугенов Е.С, Гладышев В.П., Садвокасова С.К., Фролов И.В.* Исследование процесса шламообразования в электротермическом производстве фосфора // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата: Наука, 1981. № 4(34). С. 31-34.

215. *Липатов С.М.* Физико-химия коллоидов. М.; Л.: Госхимиздат, 1948. 372 с.

216. *Литвинова Р.Е.* Структурно-механические свойства глинистых суспензий // Мзв. ВНИИГидротехники. 1952. Т. 47. № 26. С. 236-247.

217. *Лукашов И.Л., Султанова И.Г.* Исследования фазового состава первичных шламов образующихся при электрохимической переработке фосфоритов Джанатас // Фосфорная промышленность. 1972. Вып. 2. С. 11-13.

218. *Макаров А.С., Сушко В.А., Полищук Н.В.* Прибор для определения прочностных свойств пластично-вязких дисперсных систем // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 3. С. 573-775.

219. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органических веществ. М.: Наука, 1964. 411 с.

220. *Маринкина Г.А., Юхин Ю.М., Котляровский И.Л.* Экстракция элементов подгруппы мышьяка меркаптанами // Материалы V Всесоюзной конференции по химии экстракции. Новосибирск, 1978. С. 205.

221. *Маринкина Г.А., Левин И.С., Котляровский И.Л., Родина Т.Ф.* Отделение мышьяка от сопутствующих металлов экстракцией меркаптанами и определение его макро- и микроколичеств // Журнал аналит. химии. 1979. Т. 34. Вып. 1. С. 131-137.

222. *Маркасин И.Л.* Физико-химическая механика нефтяного пласта. М: Недра, 1977. 214 с.

223. *Менлибеков У.Д., Даулбаев Т.М., Бектуров А Б., Кадырбеков А.Н.* Исследование растворения фосфора в органических растворителях // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. С. 148-150.

224. *Муратбеков М.Б , Бугенов Е.С., Еримбктова И.Д., Тарасова А В.* Исследование физико-химических основ способов получения фосфора из шлама хлорорганическими растворами // Материалы XII Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Чимкент, 1981. Т. 1. С. 118-121.

225. *Некрасов В.Б* Курс общей химии. М.: Химия, 1969. Т. 1. 518 с.

226. *Немодрук А.А* Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1979. 128 с.

227. *Никандров И.С.* Физико-химические и технологические основы очистки желтого фосфора и получение ряда его соединений. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Л., 1984. 41 с.

228. *Ничипоренко С П.* Основные вопросы теории процессов обработки и формирования керамических масс. Киев: Изд. АН УССР, 1960. 112 с.

229. *Ничипоренко С.П.* Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев: Наукова думка, 1968. 76 с.

230. *Новик Ф.С.* Математические методы планирования экспериментов в металловедении. Раздел II. М.: МИСС, 1970. 78 с.

231. *Ногара С Д., Джувет Р.С.* Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 471 с.

232. Образование и переработка шламов в производстве фосфора. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 29 с.

233. О классификации и оценке эффективности методов подготовки нефти // Нефтяное хозяйство. 1975. №3. С. 40. Авт.: Л.А.Пелевин, Г.Н.Позднышев, Р.И.Мансуров и др.

234. *Оно С., Конодо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963. 291 с.

235. *Павлов К.Ф , Романов П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1970. 624 с.

236. *Парамонова В.И* Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе // Журнал неорг. химии. 1957. № 2. С. 523-525.

237. Пат. 1224272 (Великобритания). Способ очистки фосфора. Хим. комбинат Биттерфельд. – Опубл. 17.09.1969.

238. Пат. 975041 (Великобритания). Способ обработки шламов в центробежных сепараторах. Пакри Р.И., Фавронс Д.Е. – Опубл. 06.11.1963.

239. Пат. 555077 (Германия). Выделение фосфора из газов и паров. Франкфурт-на-Майне. – Опубл. 06.30.1932.

240. Пат. 1375696 (ФРГ). Способ и установка очистки фосфора. Хартлафф Г., Хаас Х. – Опубл. 16.07.71.

241. Пат. 5437 (Япония). Способ получения фосфора высокой чистоты. – Опубл. 16.11.1973.

242. Пат. 1667572 (ФРГ). Способ очистки желтого фосфора. – Опубл. 22.08.1969.

243. Пат. 1667578 (ФРГ). Способ очистки желтого фосфора. – Опубл. 27.05.1974.

244. Пат. 2228636 (ФРГ). Метод и устройство для непрерывной переработки фосфорсодержащих шламов. Еберт Ханс, Вернер Хуго. – Опубл. 20.11.1975.

245. Пат. 2453832 (Франция). Способ и устройство для обработки фосфорных шламов ультразвуком. Режимбо, Корр, Мартин и Шримпф. – Опубл. 13.04.1979.

246. Пат. 1107651 (США). Способ очистки фосфора или мышьяка. Монсанто К. – Опубл. 21.05.1960.

247. Пат. 2123554 (США). Способ очистки сырого фосфора. Клосски С. – Опубл. 05.03.1937.

248. Пат. 3088807 (США). Получение чистого фосфора. – Опубл. 03.01.1961.

249. Пат. 3836675 (США). Способ очистки желтого фосфора. Харатлапп Г., Хермульгейм Х., Хаас Г., Кнапзак Х., Карл-Найн-Штанденбах. – Опубл. 17.07.1972.

250. Пат. 15462 (Япония). Очистка экстракционной фосфорной кислоты. Тосимицу Тацуо, Камитани Хиромити, Ямасита Маоки, Нисида Иоити. – Опубл. 09.05.1972.

251. Пат. 15518 (Япония). Очистка экстракционной фосфорной кислоты. Кицуги Наомити, Сэмтарару Гарасу. – Опубл. 17.05.1976.

252. Пат. 18715 (Япония). Очистка фосфорной кислоты. Кицуги Наомити, Фудзита Сисэй, Накао Тэцуаки. – Опубл. 07.06.1973.

253. Пат 37038 (Япония). Очистка фосфорной кислоты с помощью сероводорода. Хирояма Кунико, Кимура Цумэо, Таго Аццо и др. – Опубл. 04.06.1974.

254. *Патрушев Д.А.* Некоторые вопросы электротермии фосфора // Элементарный фосфор и продукты его переработки. Л.: Химия, 1970. С. 181-189.

255. *Патрушев Д.А., Полубоярцев А.Б.* О механизме образования и некоторых свойствах фосфорного шлама // Химическая промышленность. 1964. № 7. С. 499-501.

256. *Патрушев Д.А., Полубоярцев А.Г.* К вопросу о механизме шламообразования при конденсации фосфора из газов электропечей // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 2. С. 235-236.

257. *Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т.* Органическая химия М.: Химия, 1981. 695 с.

258. *Петров А.А.* Обессоливание и обезвоживание нефтей. – Куйбышев, 1959. 212 с.

259. *Петров А.А., Позднышев Г.Н., Штоф И.К.* Определение содержания окиси этилена в оксиэтилированных продуктах // Тр. Ин-та Гипровостокнефть. 1964. Вып. 10. С. 28-34.

260. *Петров А.А., Смирнов Ю.С.* Деэмульгирующая способность полигликолевых эфиров алкилфенолов // Тр. Ин-та Гипровостокнефть. 1963. Вып. 6. С. 22-34.

261. *Петров А.А., Позднышев Г.Н., Борисов С.И.* Структура асфальтосмолистых веществ нефти и их эмульгирующие свойства // Тр. Ин-та Гипровостокнефть. 1971. Вып. 13. С. 13-18.

262. *Петров А.А., Позднышев Г.Н., Борисов С.И.* Методика выделения природных стабилизаторов нефтяных эмульсий // Журнал «Нефтяное хозяйство», 1971. №10. С. 52-55.

263. *Печковский В.В., Гаврилов Н.Н., Мельникова Р.Я.* Синтез и исследования фосфаторидов алюминия // Журнал неорг. химии. 1979. Т. 25. № 7. С. 1797-1799.

264. *Пилипенко А.Т., Иващенко А.Н.* Изучение фосфатных комплексов в растворе // Журнал неорг. химии. 1956. Т. 26. № 3. С. 656-658.

265. *Писаренко В.Н., Погорелов А.Г.* Планирование кинетических исследований. М.: Наука, 1969. 176 с.

266. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 261 с.

267. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974. 1556 с.

268. *Полак А.Ф.* Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М.. Стройиздат, 1966. 208 с.

269. *Постников Н.Н.* Исследование в области электровозгонки фосфора из фосфатных руд. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. М., 1959. 45 с.

270. *Постников Н.Н.* Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе. М.: Химия, 1976. 335 с.

271. *Преснякова О.Е.* Применение динамического метода к исследованию структуры и удельной поверхности природных сорбентов Дальнего Востока // Природные сорбенты Дальнего Востока. М., 1958. Вып. 3. С. 102-105.

272. *Рамсден В.* // Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения. М.: ИЛ., 1950. С. 366-375.

273. *Ребиндер П А.* Измерения смачивания как новый физико-химический метод анализа и характеристики материалов и процессов // Зав. лаб. 1937, 6, 11. С.1371-1376.

274. *Ребиндер П.А.* Современные проблемы коллоидной химии // Коллоидный журнал. 1958. Т. 20. №5. С. 527-530.

275. *Ребиндер П.А.* Основные проблемы дисперсных структур физико-химической механики дисперсных структур и твердых тел // Материалы V Всесоюзной конференции по физико-химической механике. Уфа, Башиздат, 1971. С. 3-4.

276. *Ребиндер П.А., Липец М.Е., Римская М.М , Таубман А.Б* Физико-химия флотационных процессов. Металлургиздат, 1933. 230 с.

277. *Ребиндер П А , Трапезников А.А.* Механические свойства и стабилизирующее действие адсорбционных слоев в зависимости от их насыщения // Журнал физич. химии. 1938. № 12. С. 573-576.

278. *Ребиндер П А., Филатова М.А., Никитина С.А., Таубман А Б.* Деэмульгирующее действие ПАВ и структурно-механические свойства их адсорбционных слоев // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. № 3. С. 874-876.

279. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Избр. труды. М.: Наука, 1978. 368 с.

280. *Ребиндер П.А., Поспелова К А* Современные представления об образовании и разрушении эмульсий // Вступительная статья к книге В.Клейтона «Эмульсии, их теории и техническое применение». М.: ИЛ, 1950. 680 с.

281. *Ребиндер П.А., Таубман А.Б.* Замечания к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем // Коллоидн. журнал. 1961. Т. 23. № 3. С. 359-361.

282. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур. Сборник статей. М.: Наука, 1966. 400 с.

283. *Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис Л.Я* О механической прочности пористых дисперсных тел // Докл. АН ССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 695-697.

284. *Ребиндер П.А.* Развитие коллоидной химии в СССР за 40 лет // Успехи химии. 1957. Т. 26. Вып. 2. С. 1320-1342.

285. *Ребиндер П.А.* Поверхностно-активные вещества. М.: Знание, 1961. 46 с.

286. *Ребиндер П.А.* Новые методы характеристики упруго-пластичновязких свойств структурированных дисперсных систем и растворов высокополимеров // Тр. Института физической химии АН СССР. 1950. Т. 1. № 5. С. 5-19.

287. *Ребиндер П.А., Семененко Н.А.* О методе погружения конуса для характеристики структурно-механических свойств пластично-вязких тел // Докл. АН ССР. 1948. Т. 64. № 3. С. 835-838.

288. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: ИЛ, 1963. Т. 1. 920 с.

289. *Розен А.И., Николотов З.И., Карташова Н.А.* Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. 600 с.

290. *Романов К.В.* Исследование эффективности инерционного захвата частиц аэрозоля сферой. Дисс. ... канд. ф.-м. наук. Одесса, 1973. 180 с.

291. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений // Под ред. И.Б. Мойжес. Л.: Химия, 1973. 125 с.

292. Руководство по химическому и технологическому анализу воды. М.: Стройиздат, 1973. С. 41-43.

293. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

294. *Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* К теории диспергирования. I. Термодинамика монодисперсных систем // Коллоид.журнал. 1968. Т. 30. №4. С. 573-580.

295. *Рыбак Б.М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 128 с.

296. *Сельский Л.А.* Об основных закономерностях образования и разрушения эмульсий и о простейшем методе деэмульсации нефти // Нефтяное хозяйство. 1954. № 4. С. 61-65.

297. *Семина Л.А., Лукьяченкова Н.Г.* Исследование электрокинетических свойств продуктов конденсации печных газов в производстве желтого фосфора // Тр. ЛенНИИГипрохим, 1977. Вып. 27. С. 25-28.

298. *Семина Л.А., Ромашева Н.Н., Юрьевская И.М., Султанова И.Г.* Исследования адсорбционных и электроповерхностных свойств минеральной части фосфорсодержащих шламов // Исследования механизма пыле- и шламообразования при электротермическом производстве фосфора // Тр. ЛенНИИГипрохим, 1980. С. 51-55.

299. *Серб-Сербина Н.Н., Смирнова А.М.* Физико-химические основы деэмульгирования нефтей. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1946. 51 с.

300. *Серб-Сербина Н.Н., Ребиндер П.А.* Структурообразование в водных суспензиях бентонитовых глин // Коллоидн. Журнал. 1947. Т. 9. № 5. С. 381-391.

301. *Серб-Сербина Н.Н., Ребиндер П.А.* Физико-химические основы управления структурными и механическими свойствами глин и глинистых пород // Материалы по геологии, минералогии и использованию глин в СССР. Изд. АН СССР, 1958. С. 115-121.

302. *Сергеева В.В.* Экстракция мышьяка (III) ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислотой. Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1975. 147 с.

303. *Смирнов Ю.С., Позднышев Г.Н., Петров А.А.* Измерение поверхностного

натяжения на границе нефть-раствор ПАВ методом взвешивания капли // Тр. Гипровостокнефть, 1967. Вып. 10. С. 109-112.

304. *Смирнов С.И.* Разделение и обезвреживание фосфорного шлама. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Л., 1983. 24 с.

305. *Смирнов В.ф , Горлов Э.Г.* Экстракция фосфорной кислоты раствором трин-актиламина в бензоле // Журнал неорг. хим. 1967. Т. 12. Вып. 3. С. 816-819.

306. *Смирнова Н.А., Николаева И.А.* Стабилизация шламовых эмульсий в производстве желтого фосфора // Фосфорная промышленность. 1982. Вып. 5. С. 38-44.

307. *Смирнова Н.А.* Стабилизация эмульсии фосфора в воде при промышленном производстве желтого фосфора // Журнал прикл. химии. 1985. №1. С. 25-28.

308. *Смирнова Н.А.* Процесс шламообразования в производстве фосфора // Фосфорная промышленность: Обзорная информация. М., 1987. 22с.

309. *Сонгина О.А., Захаров В.А* Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979. 304 с.

310. Справочник химика. М.: Химия, 1965. Т. 3. 980 с.

311. *Степанов Н.Д., Корчемная Е К.* Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М.: Химия, 1979. 224 с.

312. *Судьенков Ю Я., Потапова А.И., Елюбаева Р.И., Солтанова С.Г., Джусупов Е.А., Сраждинова Г.Л., Круль Э.В* Влияние ПАВ органической составляющей фосфорных шламов на стабилизацию их структуры // Тр. ЛенНИИГипрохим. Л., 1983. С. 108-114.

313. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

314. *Таланов Н.Д., Астахова Г.В., Шигарева Ж Т.* Очистка фосфора от микропримесей в присутствии ионообменных смол путем перегонки его с водяным паром // Журн. прик. химии. 1970. №4. С. 163-167.

315. *Таубман А.Б , Корецкий А.Ф.* Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами // Докл. АН СССР. 1958. Т.120. №1. С. 126-128.

316. *Таубман А.Б., Корецкий А.Ф.* О роли структурно-механического фактора в устойчивости эмульсий // Коллоидный журнал. 1958. Т. 20. №5. С. 676-677.

317. *Таубман А Б , Корецкий А.Ф.* О механизме эмульгирующего действия твердых эмульгаторов // ДАН СССР. 1958. Т. 120. №1. С. 126-129.

318. *Таубман А.Б., Корецкий А.Ф.* О некоторых особенностях влияния дисперсной твердой фазы на процессы эмульгирования и деэмульгирования нефтепродуктов // Тр. I Всесоюзного совещания по применению ПАВ. М.: Гостоптехиздат, 1961. С. 105-111.

319. *Таубман А.Б., Корецкий А.Ф.* О дисперсности и устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми эмульгаторами // ДАН СССР. 1961. Т. 140. №5. С. 1128-1131.

320. *Таубман А.Б., Корецкий А.Ф.* Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами и коагуляционное структурообразование // Успехи коллоидн. химии. М.: Наука, 1976. С. 255-262.

321. *Тембер Г.А., Дернова А.И , Ахметжанов И.С.* Состояние и перспектива развития производства НПАВ // Материалы VI Всесоюзной конференции по ПАВ. Волгодонск, 1984. С. 57-62.

322. *Товбин М.В., Чеша И.И., Духин С.С.* Исследование свойств поверхностного слоя жидкостей методом плавающей капли // Коллоидный журнал. 1970. Т. 32. №5. С. 771-777.

323. *Тонкошуров Б.П., Серб-Сербина Н.Н., Смирнова А.М.* Основы химического деэмульгирования нефтей. М.: Л.: Гостоптехиздат, 1946. 69 с.

324. *Тронов В.П.* Промысловая подготовка нефти. М.: Недра, 1977. 271 с.

325. *Тронов В.П., Родин Б.М., Вахитов Г.Г.* Классификация и оценка эффективности различных методов подготовки нефти // Нефтяное хозяйство. 1973. №5. С. 41-44.

326. *Туранов А.Н., Кременская И.Н.* Исследование условий экстракционно-фотометрического определения ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты в водных растворах // Зав. лаб. 1977. Т. 43. №5. С. 646-648.

327. *Удовенко В.Г.* О подготовке ловушечной нефти // Нефтепромысловое дело. 1975. №6. С. 30-33.

328. *Уокер Дж.* Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. 608 с.

329. *Урьев Н.Б.* Образование и разрушение дисперсных структур в условиях совместного действия вибрации и поверхностно-активной среды. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 1976. 42 с.

330. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 319 с.

331. *Фигуровский Н.А.* Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий // ВХО им. Д. И. Менделеева. М., 1939. С. 149-153.

332. *Фигуровский Н.А.* Седиментационный анализ. М.: Гостехтоиздат, 1948. 332 с.

333. *Филатова Л.Н., Шемякина М.А., Плачинда Л С., Макаров Е.Ф.* Димеризация железа (III) в водных растворах в присутствии фосфат-ионов // Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. №10. С. 2715-2720.

334. *Филатова Л.Н., Чепелевецкий М.Л.* Об образовании в водных растворах двухядерного железа-фосфатного комплекса // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. №1. С. 140-142.

335. *Филатова Л.Н., Чепелевецкий М.Л.* Определение устойчивости диферифосфаткатиона // Журн. неорг. химии. 1966. Т. 11. №7. С. 1662-1664.

336. *Флоровская В.И.* Люминесцентная битумология. М.: Изд. МГУ, 1975. 190 с.

337. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 351с.

338. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.

339. *Фролов И.А.* Гидридный метод получения фосфора особой чистоты // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. №4. С. 721-723.

340. *Фрумкин А.Н.* Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков // Журнал физич. химии. 1938. Т. 12. Вып. 2. С. 337-345.

341. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Изд.АН СССР. 1952. 352 с.

342. *Харламова И.Н., Белов В.Н., Файницкий М.З.* Зависимость запыленности печного газа от технологических параметров работы печи РКЗ-72ф // Тр. ЛенНИИ-Гипрохим. Л., 1980. С. 24-27.

343. *Хачиян С.В., Бугенов Е.С., Левин И.С., Потапова А.И, Бейсембаев Б.Т.* Экстракция мышьяка из термической фосфорной кислоты // Сборник работ по химии. Алма-Ата: КазГУ, 1980. Вып. 6. С. 258-266.

344. *Хачиян С.В., Бугенов Е.С., Левин И.С., Потапова А.И., Судьенков Ю.Я., Ильязова Ф.Н., Исенгалиева О.Г.* Очистка фосфорной кислоты от мышьяка экстракционным способом // Материалы Всесоюзного научно-технического совещания «Проблемы мышьяка в производстве цветных металлов, методы его вывода, обезвреживания и утилизации». Новосибирск, 1979. С. 28.

345. *Церекова А.М., Гиганов Г.П., Коломина Г.К., Фокина В.И.* Экстракция мышьяка (V). Из сернокислотных растворов трибутилфосфатом // Теория и практика применения экстракционных и сорбционных процессов. М., 1970. № 19. С. 119-124.

346. *Цюрупа Н.К.* Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1963. 184 с.

347. *Чуфаров Г.И, Антонова М.Ф.* О замедлении скорости реакции Белла CO_2 + С 2СО // Изв. АН СССР, отдел техн. наук. 1947. Т. 5. №38. С. 381-390.

348. *Шабалина В П., Шиманский К.А., Назаров Е С , Степанов А.В., Кипчакбаев А.Д., Ершов В.А.* Пути совершенствования технологии конденсации желтого фосфора при производстве его электротермическим способом // Тр. ЛенНИИГипрохим. Л., 1982. С. 60-68.

349. *Шапиро С.А., Рурвич Я.А.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. С. 313-346.

350. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 1204 с.

351. *Шварц А., Перри Дж., Бурч Дж.* Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М.: ИЛ., 1960. 555 с.

352. *Шиманский К А , Белов В.Н., Ермаков В Ф , Ершов В.А., Султанова И.Г., Харламова И.Н.* Изучение физико-химических свойств пыли, образующиеся при электровозгонке фосфора // Фосфорная промышленность. 1976. №1 (21) С. 8-12.

353. *Шинода К , Накагава Т., Тамамуси Б , Исемура Т. Коллоидные* ПАВ. М.: Мир, 1966. 39 с.

354. *Ширинский А.М.* Исследование процесса центробежной переработки фосфорсодержащих шламов. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Л., 1979. 23 с.

355. *Щукин Е.Д.* О некоторых задачах физико-химической теории прочности тонкодисперсных тел – катализаторов и сорбентов // Кинетика и катализ. 1965. №6. С. 641-650.

356. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е А* Коллоидная химия. М.: Изд.МГУ, 1982. 352 с.

357. *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение. М.: ОНТИ, 1936. 607 с.

358. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

359. *Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В В* Основы жидкостной экстракции. М.: Химия, 1981. 400 с.

360. *Яминский В.В , Амелина Е.А., Щукина Е Д.* Влияние адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на взаимодействие твердых поверхностей // Коллоидный журнал. 1976. Т. 38. №2. С. 312-320.

361. *Adamson A.W.* Physical Chemistry of Surfaces. N.-Y. – London, Second ed., 1967. 697 p.

362. *Bennister N.L., King A., Thomas J.* Soc. Chem. Ind., 1940. 59. P. 226-232.

363. *Bhatnager S.S.* Studies in Emulsions. Part III. Further Investigations on the Reversal of Type by Electrolytes. J. Chem. Soc., 1921. 119. P. 1760-1769.

364. *Bixler G.H.* Phosphorus by electric furnace. Ind. eng. chem. 1956. 48. №1. P. 2-12.

365. *Blakey B.C., Lamrence A.C.* The surface and interfacial viscosity of soap solution. Disc. Faraday Soc., 1954. 18. P. 268-276.

366. *Bijsterbosch B.H.* Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants. J. Colloid. Sci., 1974. 47. 1. P. 186-198.

367. *Bode H., Arnswald W.* Untersuchungen uber substituierte Dithiophosphate. – Fresenius Z. analyt. Chem. 1962. Band 185. Heft 2. S. 99-110.

368. *Bode H.* Systematische Untersuchungen uber die Anwendbarkeit der Diathyldithiocarbominate in der Analyse. – Z. fur analytische Chemie, 1954/ Band 143. S.182-195.

369. *Boswell C.R., Brooks R.R.* The application of Discontinuous Countercurrent. Liquid-Liquid Extraction to the Study of the Distribution of Metal Ions between Hydrochloric Acid and Methyl Isobuthyl Ketone. – Mikrochimica acta, 1965. Heft 5-6. S. 814-821.

370. *Brink G.O., Kafalas P., Sharp K.A.* e.a. Solvent Extraction Systems. I. As (III) and Ge (IV) in Hydriadic Acid with Several Solvents. – J. Amer. Soc., 1957. V. 79. № 6. P. 1303-1305.

371. *Cakrabarty T.> De A.K.* Liquid-Liquid Extraction of Arsenic (III), Antimony (III) and Bismuth (III) with Potassium Ethyl Xanthate. – Analytische Chem., 1968, Band 242, Heft 2. S. 152-159.

372. *Cration P.D., Dean M.A.* J. Alab. Acad. Sci., 1966. 37. P. 228.

373. *Dede L.Z.* Anorg. allgem. Chem. 1952. 125. 28.

374. *Donanue F.M.* In Proc. 6th Cong. Inter. Union for Electrodep. Surf. Finishing. Forster-Verlag, A. Cs, Zurich, 1973. P. 193-201.

375. *Johnson R.E., Dettre Jr. and R.H. Wettability and Contact Angles.* In: "Surface and Colloid Science", ed. By Matijevic E.N. – Y., Wiley-Interscience, 1969. 2. P. 85-158.

376. *Elliot G.E.P., Riddiford A.C.* Dynamic Contact Angles. J. Tne effect of impressed motion. J. Coll. Inter. Sci., 1967. 23. 3. P. 389-398.

377. *Finkle P., Draper H.D., Hildebrand J.H.* The theory of emulsification. J. Am. Chem. Soc. 1923. 45. 12. P. 2780-2788.

378. *Furberg S., Landmark P.* The crystal structure of phosphorous acid. – Acta chem. scand., 1957. V. 11. № 9. P. 1505-1511.

379. *Genge I.A., Salmon I.E.* J. Chem. Soc. 1959. 84. 1459.

380. *Goto H., Kakita J., Farukawa F.* Journal of the chemical Society of Japan. – Pure chemistry Section, 1958. V.79. P. 1913-1915.

381. *Kim Jong K., Walters Henry K., Halfield I.D.* "J. Arg. and food chem". 1974. 22. №6. 1099-1106.

382. *Kowalczyk Marian, Kulik Jan, Pukas Tadeusz.* Ekstrakcyine wydzielanic arsenui Zelaza z hwasu fosforowego. – Przemust cyemiczny, 1972. T. 51. N. 310-311.

383. *Kremmer I., Kribbe H.* Hochreiner Phosphor durch Zonnen Schwelzen. Chem. Ing. Techn. 1964, 9. P. 957-959.

384. *Lanford O.E., Kiche S.I.* J. amer. chem. Soc., 1942. 64. 291.

385. *Masaura N., Ainty I., Jasuaki* and a. Removal of carbonace on impuristy iron phosphorous. – J.A. Chem. Soc. Ipn. 1968. V. 71. № 8, P. 1150-1154.

386. *Mukerjee L.N., Srivastava S.N.* Finely divided solids as emulsifiers – Part I. Emulsions stabilized by hydroxides or hydrous oxides of metals. Kolloid – Z., 1956. 147. 3. P. 146-152.

387. *Nutt C.W.* Froth flotation: the adhesion of solid particles to flat interfaces and bubbles. Chem. Eng. Sci., 1960. 12. P. 133-141.

388. *Padday J.F., Pitt A R , Pashley R.M.* Menisci at a free liquid surface: surface tension from the maximum pull on a rod. J. Chem. Soc., Faraday Transactions J. 1975. 71. 10. P. 1919-1931.

389. Pat. 1436113 (England). Purification of phosphoric acid. Thomas Alan Williams, Frank Michael Cussons. Published on 19th of May 1976.

390. Pat. 1436114 (England). Purification of phosphoric acid. Thomas Alan Williams. Published on 19th of May 1976.

391. Pat. 1436115 (England). Crystallization process. Thomas Alan Williams, Frank Michael Cussons. Published on 19th of May 1976.

392. Pat. 1443876 (Great Britain). Purification of wet processed phosphoric acid. Klaus-Peter Ehlers, Wolfgang Scheibitz, Gero Heymer. Published on 28th of June 1976.

393. Pat. 1455659 (Great Britain). Method for purifying crude phosphoric acid. Published on 17th of November 1976.

394. Pat. 2147151 (BRD). Verfahren zur Reinigung von Na Bverfahrenphosphorsaure. Fox, Thomas Ussery, Rose Roger Alan. Veroffentlicht am 30. Marz 1972.

395. Pat. 2307039 (BRD). Verfahren zur Reinigung von Na Bverfahrenphosphorsaure. Pavonet, Engelhard Wilhelm, Eupen (Belgien). Veroffentlicht am 12. Dezember 1974.

396. Pat. 2321751 (BRD). Verfahren zur Reinigung von Na Bphosphorsaure. Ehlers Klaus Peter, Scheibitz Wolfgang, Heymer Gero. Veroffentlicht am 14. November 1974.

397. Pat. 2093372 (France). Purification d' acide "Sistes" n.4. phosphorique de voiehumide. Robert Amanrich. Publie le 28 janvier 1972.

398. Pat. 2216226 (France). Procede de purification d' fcide phosphorique. Societe de prayon. Publie le 30 aout 1974.

399. Pat. 2286790 (France). Procede et appareillage destines a la decontamination de e' acide phosphorique prepare par voie humide. Hoechst aktiengesellschaft. Publie le 30 avril 1976.

400. Pat. 73688 (Polen). Sposob jczjerania technicznego kwasu fosforawego. Marian Kowalczyk, Jan Kulik, Tadeusz Pukas. Veroffentlicht am 31. Mai 1975.

401. Pat. 3333924 (USA). Recovery of acids. Wayne C. Hazen, Denver and Angus V. Henrickson. Published on 1th of august 1967.

402. Pat. 3684438 (USA). Purification of phosphoric acid. Robert Joseph Gleason. Published on 15th of August 1972.

403. Pat. 3694153 (USA). Liquid-Liquid extraction process for the purification of phosphoric acid. Kenneth A. Williams, La Mirada, Calif and David R. Stern. Published on 26th of September 1972.

404. Pat. 3912803 (USA). Purification of phosphoric acid. Thomas Alan Williams, Frank Michael Cussons. Published on 14th of October 1975.

405. Pat. 3914382 (USA). Purification of wet process phosphoric acid using methyl-iso-buthyl ketone. Thomas Alan Williams. Published on 21th of October 1975.

406. Pat. 3917805. Production of phosphoric acid of high purity. Masaki Takahara. Published on 4th of November 1975.

407. Pat. 3919396 (USA). Phosphoric acid purification. Itaru Toshimitsu, Sakumi Fujii, Taketoshi Nakajima. Published on 11th of November 1975.

408. Pat. 3967948 (USA). Purification of phosphoric acid with urea and nitric acid. John F. Mecullought, Florence Ala. Published on 6th of July 1976.

409. Pat. 3979196 (USA). Phosphoric acid purification. Itaru Toshimitsu, Sakumi Fujii, Taketoshi Nakajima. Published on 31th of August 1976.

410. Pat. 3018860 (USA). Injection blowmolding with improved cooling. John J. Farrel. Published on 19th of April 1977.

411. *Petschik H., Steger E.* Alkoholyse des phosphorsulfids Pust. – Angewandte Chemie, 1964, № 8 S. 344.

412. *Pourbaix M.* Atlas Deguilibres Electrochimiques. Paris, 1963.

413. *Prince L.M.* A theory of aqueous emulsions. II. Mechanism of film curvature at the oil-water interface. J. Colloid. Interfinterf. Sci., 1969. 29. 2. P.216-221.

414. *Ramsden W., Brook H.* Physical chemistry and physiology at the British Association. Nature, 1923. 112. 2818. P671-672.

415. *Ricci P.F., Sebastiani E., Variali G.* Estrazione di acido fosforico con solventi organici-Tri-n-ettilammina in nitrobenzene. – Annali di chimica, 1970. Vol. 60. Fasc. 2. P. 116-132.

416. *Scarlett A.J., Morgan W.L. Hildebrand J.H.* Emulsification by solid powders. J. Phys. Chem., 1927. 31. P. 1566-1571.

417. *Scheludko A., Radoev B., Fabrikant A.* On the theory of flotation. II. Abhesion of particles to bubbles. 1971. 63. P. 43-54.

418. *Schulman J.H., Leja J.* Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Trans. Farad. Soc., 1954. 50. P. 598-605.

419. *Schulze H.J., Tachaljowska SL., Scheludko A., Cichos CHR.* Untersuchungen uber die Wechselwirkungen zwischen Feststoffteilchen und Gasblasen bei der Flotation. Freiberger Forschungsheft, 1977. A 56. S. 11-38.

420. *Sippman A.E.* The Constitution of Crude 0,0-Dimethyl- and 0,0-Diethyldithiophosphoric acids prepared from phosphorous Pentasulfide. J. Organic chem., 1966. V.31. № 2. P.471-473.

421. *Srivastava S.N.* The adsorbed film theory and solid stabilized emulsions. Kolloid-Z., 1961. 174. 1. S. 36-38.

422. *Strafford N., Wyatt P.F., Kerschaw F.G.* A Sheme for the photometric Determination of Minute Ammounts of Arsenic, Copper, Lead, Zinc and Iron (with certain other Metals) in organic Compounds, e.g., Medicinals. – The Analyst, 1945. V. 70. № 832. P. 232-246.

423. *Strafford N., Wyatt P.F., Kerschaw F.G.* The Separation of small amounts of arsenic, copper and bismuth from lead and zinc by means of diethylammonium diethyldithiocarbonate. The Analyst, 1953. V.78. №931. P.624-625.

424. *Takasnima J., Kawaza K., Ohaski Sh.* Met. Fas. Sch. Kynshu-Umv. Sec. C. 1966. V. 5. P. 163-168.

425. *Weston F.E.* Colloidal clay and hydrolysis of oils and fats. Chem. Age., 1921. 4. 102. P. 604-606.

426. *Woodman R.M., Taylor E.Mc.* The character, properties and possible uses of bentonite, a sodium clay. J. Soc. Chem. Ind., 1929. 48. 50. P. 121-127.

427. *Zobel D , Mattes F.* Bildung und Eigenschaften von Phosph. Chem. Technol., 1967. 19. № 8. S. 490-496.

428. *Zobel D.* Bildung und Eigenschaften von Phosph. Chem. Technol., 1969. № 1. S. 500-505.

429. *Попова Г.Я., Сеитмагзимов А.С* О возможности использования коттрельной пыли фосфорного производства для получения минеральных удобрений и непосредственно в качестве удобрения. В сб.: Тезисы докладовVIIIВсесоюзной конференции по ТНВ. Одесса, 1972.

430. *Мигутин Г.В , Афанасьев Н.Д., Устелемова Л И , Аржаева Е А.* Обезвреживание коттрельного молока техническим кислородом. В сб.: Тезисы докладов республиканского совещания по повышению качества продукции химической промышленности. КазССР, Алма-Ата. Актюбинск, 1979. С. 11.

431. *Бугенов Е.С , Поборцев М.Э , Геронина О П., Урюпин А.С.* Способ переработки бедных фосфорных шламов. А.С. СССР 447359. С 01 В 25/26. Бюлл. № 39, 15, 12, 74.

432. *Бугенов Е.С , Бекметова Н.Х., Солтанова С Г.* Способ окисления элементарного фосфора в шламах. А.С. СССР 548564 С 01 В 25/02. Бюлл. № 8, 05, 04, 77.

433. *Бугенов Е С , Бекметова Н.Х., Солтанова С.Г., Мурзашева Г.Л.* Способ переработки фосфорных шламов. А.С. СССР 597181. Не подлежит опубликованию в открытой печати.

434. *Поборцев М Э , Ивашкевич Е.Б* и др. Применение коттрельной пыли для получения экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата. Фосфорная промышленность. 1972. Вып. 4(9). С. 32.

435. *Никандров И.С , Загруская П П , Ким П П* Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1978.

436. *Петрова Н.Н , Закирова В.М., Кожевникова В П.* Утилизация коттрельного молока в производстве двойного суперфосфата. Фосфорная промышленность, 1972. Вып. 10. С. 1-3.

437. *Сераэетдинов Д З., Ким М.Х., Кожевникова В П. Лаврушов С В , Бектуров А Б* Пути переработки отходов фосфорного производства на Р-К-полифосфатные удобрения. В сб.: Тезисы докладов республиканского совещания по повышению качества продукции химической промышленности КазССР. Алма-Ата – Актюбинск, 1979. С. 41.

438. *Сераэетдинов Д.З., Ким М.Х., Кожевникова В.П. Лаврушов С.В., Шаяхметова Г.Ш* Физико-химическое исследование процесса кислотно-термической переработки и пути его практической реализации. Тезисы докладов республиканской НТС. Использование отходов химической промышленности и создание безотходных технологических процессов. Алма-Ата – Чимкент, 1980. С. 50.

439. *Стародубова Г.Г.* и др. Заявка № 2483807/23-26 КазНИИГипрофосфор.

440. Патент США №37-17-451. Опубл. 1973.

441. Заявка ФРГ №1567611. Опубл. 1977.

442. *Кожевникова В.П.* и др. Использование процесса получения полифосфатного удобрения на основе коттрельного молока // Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. 1978. Т. 48. С. 18-23.

443. *Сераэетдинов Д.З., Кручнина А.Д., Полетаев Э.В.* К изучению системы из дегидратированных фосфатов калия, кальция и магния // Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1970. С. 30-36.

444. *Бектуров А.Б., Ильясова А.К., Кентаева М.М.* О влиянии некоторых добавок на процесс конденсации однозамещенных ортофосфатов // Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1970. С. 132-136.

445. *Бугенов Е.С.* и др. Исследование состава коттрельной пыли, образующейся при получении элементарного фосфора. Тезисы докладов IV Республиканской конференции по химии природных солей и удобрений. Джамбул, 1977. С. 16.

446. *Беремжанов Б.А.* и др. Исследование состава коттрельной пыли и степени разложения ее кислотами. Тезисы докладов Республиканской конференции по повышению качества хим. продукции Казахстана. Актюбинск, 1976.

447. *Дроздова В.М., Яхонтова В.Л., Ким Лин-Зу В.А.* Получение сложного удобрения на основе азотно-кислотного разложения коттрельной пыли. Тезисы докладов IV Республиканской конференции по химии природных солей и удобрений. Джамбул, 1977. С. 20.

448. *Бугенов Е.С.* и др. Получение сложных удобрений из жидких отходов фосфорного производства. Тезисы докладов Республиканского научно-технического совещания. Чимкент, 1980. С. 28.

449. *Бугенов Е.С.* и др. Исследование кислотной переработки коттрельной пыли. Тезисы докладов Республиканского НТС. Чимкент, 1980. С. 29.

450. *Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х.* Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М.: Химия, 1965. С. 390.

451. *Окнина В.А.* Методы химического анализа фосфатных руд. Л., 1961.

452. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. С. 205.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ШЛАМА НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Электрокинетический потенциал принимают за меру устойчивости суспензии. Он изменяется, как по знаку, так и по величине в зависимости от того, какой электролит и в каком количестве растворен в воде, окружающей диспергированную твердую фазу.

На основании многочисленных данных можно говорить о двух факторах агрегативной устойчивости – электростатическом барьере и о барьере адсорбционно-сольвентном.

Нами исследованы электрокинетические свойства сформировавшихся шламовых систем (фосфорных шламов из ванн конденсации и хранилищ (отстойников) фосфора –сырца) в реальных дисперсионных средах, с целью оценки их вклада в агрегативную устойчивость фосфорных шламов.

За меру агрегативной устойчивости шламов принят процент выделения фосфора из шлама при отстаивании его навески объемом 100 мл в мерном цилиндре при температуре 343 К и времени отстаивания 4 ч.

Измерения электрокинетических потенциалов проведены методом электроосмоса. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Они показывают преимущественно отрицательную заряженность поверхности фосфорного шлама в целом. Значения электрокинетического потенциала малы и свидетельствуют, что поверхность дисперсной фазы фосфорного шлама близка к изокинетическому состоянию. Однако это может быть следствием агрегации и компенсации заряда разноименно заряженных компонентов дисперсной фазы шлама.

Известно, что достаточно высокий барьер отталкивания, препятствующий коагуляции, существует при $\psi_5 \geq 20$ мв. Учитывая, что в общем случае k-потенциал всегда меньше потенциала диффузионного слоя ψ_5 и это различие тем больше, чем меньше толщина диффузионной части двойного электрического слоя, можно говорить о незначительности вклада электростатических сил отталкивания в агрегативную устойчивость фосфорного шлама.

Таблица 1. **Электрокинетический потенциал «реальных» фосфорных шламов**

Электрокинетический потенциал, k мВ	Уд. электропроводность водной фазы $x \cdot 10^4$ Ом $см^{-6}$	РН водной фазы	Состав шлама, %			Выделено фосфора, %
			М.Ч.Ш.	P_4	H_2O	
-3,73	53	2,53	8,9	87,1	4,0	0
-0,418	15	2,01	10,5	76,1	13,4	0
-1,744	135	1,42	5,1	86,6	8,3	0
+2,376	115	1,79	3,6	79,0	16,7	0
-1,86	48	2,5	11,7	72,2	16,1	0
-0,727	25	2,3	10,5	68,0	21,5	0
-0,957	48	2,43	10,3	67,1	22,6	0
0,136	8,2	2,34	1,5	75,4	23,1	95,88
+0,419	5,0	3,86	2,6	79,3	18,1	87,36
-0,33	5,0	3,27	3,2	95,6	1,2	83,19
-2,52	130	1,38	2,6	69,6	27,8	100
-0,94	86	2,23	3,1	76,9	20,0	86
-0,196	5	2,7	1,3	67,9	30,8	78,97
-1,01	5	3,21	1,8	97,5	0,7	73,52
-2,203	5	2,35	2,1	75,5	22,4	46,33
+8,102	41	1,83	2,4	67,0	30,8	48,1
-0,633	34	2,28	2,4	73,1	18,5	32,6
+0,388	40	2,16	1,8	75,6	22.6	44.2
-0,711	36	2,24	4,0	62,0		38,5
-0,097	5	1,95	3,7	92,3	4,0	28,3
-0,582	5	2,0	7,14	77,3	15,5	24,9
-0,332	5	1,98	1,9	96,6	1,5	37,1
-4,65	40	1,63	0,9	95,5	4,1	39,1
-3,02	130	2,13	3,2	78,5	18,3	25,0
-0,45	14	1,85	1,9	78,5	19,6	24,4
-1,186	51	2,32	1,2	76,5	22,3	19,2

Результаты показывают, что k-потенциал не определяет стабильность фосфорных шламов и не является количественной или качественной мерой агрегативной устойчивости шлама.

Однако двойной электрический слой поверхности дисперсной фазы шлама существует и действием электроповерхностных свойств пренебрегать нельзя.

Об этом свидетельствуют данные зависимости k-потенциала от температуры и pH (табл. 2 и 3).

Таблица 2. **Влияние температуры на k-потенциал фосфорного шлама**

T, K	298	308	323	333
k, мВ	-2,16	-6,63	-9,3	-17,5

Таблица 3. **Влияние pH дисперсионной среды на k-потенциал фосфорного шлама**

pH	1	3	4	6	8
k, мВ	-0,53	-1,86	-2,13	-3,64	-10,6

Увеличение k-потенциала фосфорного шлама сопровождается «разрыхлением» его структуры, ослаблением флокуляционных связей минеральной части шлама и в особенности «инертных» наполнителей. Это способствует коалесценции нестабилизированных и слабостабилизированных частиц фосфора и их седиментации, т.е. частичному разрушению структуры шлама.

Некоторым различием электрокинетического потенциала, измеренного методом электроосмоса, обладали фосфорные шламы, отобранные с разных уровней хранилища. Данные приводятся в табл. 4.

Таблица 4. **Изменение k потенциала шлама по уровням хранилища**

k-потенциал, мВ	Состав шлама, %			Уровень, м
	МЧШ	P_4	H_2O	
-0,32	1,8	72,3	25,9	3,2
-0,71	2,3	64,6	33,1	2,2
-3,65	4,6	54,5	40,9	1,2

Это свидетельствует о переходной структуре исходного шлама. По мере отстаивания нижний слой обогащается шламом с высоким содержанием фосфора и более плотно адсорбированной минеральной частью, а агрегаты структурированного шлама и сольватированные «инертные» примеси минеральной части вытесняются в верхний слой.

Методом подвижной границы измерены электрокинетические потенциалы минеральной части шлама и продуктов его разделения: взвесей, агрегатов структурированного шлама и грязного фосфора.

Взвеси получали отмучиванием шлама фугатом надшламовой солевой воды. Затем шлам отстаивали в течение 4-х ч при температуре 343 К с периодическим перемешиванием. Отделяли нестабилизированнные и агрегативные неустойчивые частицы фосфора.

Оставшийся шлам подвергали разрушению в условиях кипения его водной фазы.

Разделяли выделившийся «грязный фосфор» и остаточный шлам.

Минеральную часть из «грязного» фосфора и остаточного шлама извлекали методом отгонки фосфора без доступа воздуха.

Суспензии минеральной части шлама готовили обработкой их в дисперсионной среде ультразвуком в течение 5 мин при частоте 20 кГц. В качестве дисперсионной среды и боковой жидкости использовали фугат надшламовой солевой воды. Результаты измерений представлены в табл. 5.

Таблица 5. **Электрокинетические свойства минеральной части шлама**

№ п/п	Природа минеральной части шлама (МЧШ)	Температура, К	k, мВ
1	МЧШ исходного шлама	293	+12,3
2	МЧШ исходного шлама	303	+19.2
3	МЧШ исходного шлама	313	+37,4
4	МЧШ исходного шлама	323	+41,6
5	Взвеси	293	+208,3
6	Взвеси	303	+186.0
7	Взвеси	313	+151,6
8	Взвеси	323	+107,4
9	МЧШ остаточного шлама	293	-3,2
10	МЧШ остаточного шлама	303	+8,6
11	МЧШ остаточного шлама	313	+15,4
12	МЧШ грязного фосфора	293	+31,2
13	МЧШ грязного фосфора	303	+18,9
14	МЧШ грязного фосфора	313	+7,1
15	МЧШ грязного фосфора	323	+0,48

Полученные данные свидетельствуют о выраженных электроповерхностных свойствах минеральной части шламов и ее компонентов.

Несомненно, что столь выраженные электроповерхностные свойства минеральной части шламов играют определенную роль в процессе формирования шламовой структуры, но они не могут служить количественной или качественной мерой его агрегативной устойчивости.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ФОСФОРА В РАЗНЫХ ТИПАХ ШЛАМА ПО ВЕЛИЧИНЕ ДИАМЕТРА

№ п/п	Тип шлама	Номер размерной группы	Пределы длин хорд, мкм	Число частиц, $мм^{-3}$	Частость, %
1	Ил	1	0-10	381	16,7
		2	10-20	432	18,9
		3	20-30	493	21,6
		4	30-40	302	13,2
		5	40-50	250	11,0
		6	50-60	222	9,7
		7	60-70	112	4,8
		8	70-80	56	2,5
		9	80-90	37	1,6
2	Песок	1	0-20	9,6	3,0
		2	20-40	19,7	6,2
		3	40-60	52,6	16,4
		4	60-80	114,7	35,8
		5	80-100	74,6	23,3
		6	100-120	29,6	9,2
		7	120-140	11,1	3,5
		8	140-160	8,5	2,6
3	Крупа	1	0-100	4,2	5,1
		2	100-200	19,5	23,8
		3	200-300	25,8	31,3
		4	300-400	17,2	20,9
		5	400-500	9,8	11,9
		6	500-600	2,8	3,4
		7	600-700	2,1	2,6
		8	700-800	0,8	1,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ

Методика проведения эксперимента

Для определения структурно-механических свойств дисперсных систем предложено экспериментальное определение семейства кривых: деформация чистого сдвига – ξ, время – τ, дающих нарастание сдвига во времени под действием постоянного напряжения $P = const$.

В пластичных твердообразных телах существует явно выраженный предел текучести Рк. При достаточно малых напряжениях сдвига развивается медленное течение ползучести с постоянной и предельно большой вязкостью η_0.

При таком течении структура разрушается настолько медленно, что успевает вновь восстановиться, и равновесная степень разрушения является весьма малой. Повышение напряжения приводит при переходе через предел текучести к резкому падению вязкости в результате лавинного разрушения структуры. То есть, при $P<Pк$ условного статического предела текучести развивается лишь упругое последействие. Вся возникшая деформация является обратимой, а при $P>Pк$ появляется остаточная деформация, которая после завершения упругого последействия приводит к стационарному течению. Вдоль таких кривых $d\xi/d\tau$ стремится к наименьшему постоянному значению.

Шведов и Бингам показали, что пластические тела характеризуются в первом приближении двумя константами: пределом текучести Рк и так называемой пластической вязкостью $d\xi/d\tau$, которая в некоторой области выше предела текучести остается практически постоянной, тогда как в этой области эффективная вязкость с увеличением напряжения сдвига падает. Из двухчленного уравнения Шведов-Бингама

$$P = Pк + \eta\, d\xi'/d\tau\,, \qquad (1)$$

следует, что в отличие от эффективной вязкости для вычисления пластической вязкости вместо действующего напряжения Р берется его избыток над пределом текучести Р-Рк.

Многочисленные исследования механических свойств структур водных диспресий показали, что процесс развития деформаций во

времени $\xi = f(\tau)$ при постоянных напряжениях сдвига – Р хорошо описываются уравнением последовательно соединенных механических моделей Максвелла-Шведова и Кельвина:

$$\xi = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2}\left(1 - \ell^{\frac{\tau E2}{\eta}}\right) + \frac{P + Pк}{\eta}\tau, \qquad (2)$$

где ξ – относительная деформация; E_1 – модуль быстрой эластической деформации; E_2 – модуль медленной эластической деформации.

Из уравнения 2 следует, что структурно-механические свойства дисперсных систем с неразрушенными структурами могут быть охарактеризованы следующими определяемыми экспериментально с помощью кривых $\xi(\tau)$ независимыми константами системы:

– модулем быстрой эластической деформации

$$E_1 = P/\xi_0 \qquad (3)$$

– модулем медленной эластической деформации

$$E_1 = P/\xi_2 \qquad (4)$$

– наибольшей пластической вязкостью

$$\eta = (P - Pк\ I) / (d\xi/d\tau) \qquad (5)$$

вычисляемой в условиях стационарного потока по наклону конечного линейного участка кривых $\xi = f(\tau)$, где Р-Рк I – действующее напряжение, поддерживающее стационарный поток;

– условным статическим пределом текучести Рк I, определяемым при помощи прямой

$$d\xi/d\tau = f(P) \qquad (6)$$

отсекающей на оси Р отрезок Рк I.

Распространенным методом определения структурно-механических свойств дисперсных структур является метод тангенциального смещения пластинки, разработанный С.Я.Вейлером и П.А.Ребиндером.

Для систем с умеренной прочностью широко используется принцип сдвига рифленой пластинки, помещенной в исследуемую дисперсную систему.

Нами был использован метод измерения деформаций при постоянном напряжении сдвига с помощью разработанной и изготовленной в Институте коллоидной химии и химии воды им. Думанского АН УССР автоматической установки.

Установка состоит из аналитических весов, переоборудованных для измерения деформаций по методу P=const, систем дозирования нагрузки, системы получения постоянного напряжения сдвига, преобразователя линейного перемещения в выходную электрическую величину в комплекте с автоматическим цифровым измерительным прибором и цифропечатающим устройством, а также блока программного управления установкой.

Функционально оконченные блоки установки соединены между собой штепсельными разъемами, что обеспечивает удобства при эксплуатации.

Рифленая пластинка жесткой тягой крепится к левому плечу коромысла аналитических весов, а правое погружается для создания необходимого напряжения сдвига, которое осуществляется при помощи дозатора и системы нагружения. Дозатор выполнен следующим образом. На вал синхронного двигателя насажен диск с прорезью, который при работе двигателя поворачивается и оказывается под одной из ячеек, содержащих калиброванные грузы шарообразной формы. Сквозь прорезь они попадают в бункер, который может перемещаться подъемным механизмом в вертикальном направлении.

Загрузка бункера происходит в его крайнем верхнем положении, при этом коромысло аналитических весов разгружено. После того, как бункер примет грузы из одного или нескольких ячеек дозатора, реверсивный двигатель убирает поддерживающий столик из-под бункера, в результате чего бункер повисает на жесткой тяге и нагружает правое плечо коромысла весов, создавая необходимое напряжение сдвига.

Программное устройство управляет работой систем дозирования и нагружения, работой датчика интервалов времени, транскриптора цифропечатающего устройства (ЦПУ), счетчиком номера измерения, работой двигателя печатающей машинки.

Опыты проводили следующим образом: кювета, заполненная фосфорсодержащим шламом с рифленой пластинкой в ней, выдерживается определенное время в эксикаторе над водой, и затем крепится под левой тягой весов. С помощью микровинтов кювета центрируется, и рифленая пластинка соединяется с левым плечом коромысла. Правое плечо коромысла аналитических весов разгружено, электрическая емкость выведена схемой подстройки на условный нуль.

После загрузки бункера, за одну секунду до момента нагружения коромысла весов, происходит печать начала отсчета в цифровой форме. В качестве команды на печать использован импульс датчика интервалов времени транскриптора ЦПУ.

К моменту печати начала отсчета программное устройство переводит ЦПУ в режим ежесекундной печати в течение 10-15 сек, что облегчает изучение высокоэластичных деформаций.

Через 15-20 мин (в зависимости от выбранной программы) происходит разгрузка правого плеча коромысла, бункер догружается и осуществляется сброс номера измерения с тем, чтобы в новом цикле первое измерение опять было под первым номером. Цикл работы повторяется.

Для более полного изучения упруго-пластических свойств фосфорсодержащих шламов и процессов структурообразования нами применен разработанный Ребиндером метод определения предельного напряжения сдвига (Pm) при помощи конического пластомера. Этот метод отличается простой и позволяет оценить пластическую прочность структурированной системы.

Для проведения экспериментов нами использован разработанный институтом коллоидной химии и химии воды АН УССР конический пластомер, отличающийся простотой конструкции и высокой чувствительностью.

В конструкции прибора, принципиальная схема которого показана на рис. 1, использованы квадратные весы, на чашке которых помещается цилиндрический сосуд 2 с испытуемым материалом. Конический индикатор 3 подвешивается к концу нитки 4, охватывающей вал бесконтактного сельсина 5. Другой конец нити прикреплен к микрометрическому винту 6. Сельсин 5 электрически соединен с блоком индикации 7, имеющим прямопоказывающее цифровое табло, на котором выделяется перемещение индентора с точностью до 10^{-5}, осуществляемое путем ввинчивания или вывинчивания микрометрического винта.

Сила, с которой внедренный в исследуемый материал конус действует на систему, определяется по разнице в показаниях весов после и до заглубления индентора. Внедрение конуса происходит под действием его собственного веса, в случае, если исследуемая система достаточно прочная, а вес конуса небольшой, то конус утяжеляют дополнительной гирей.

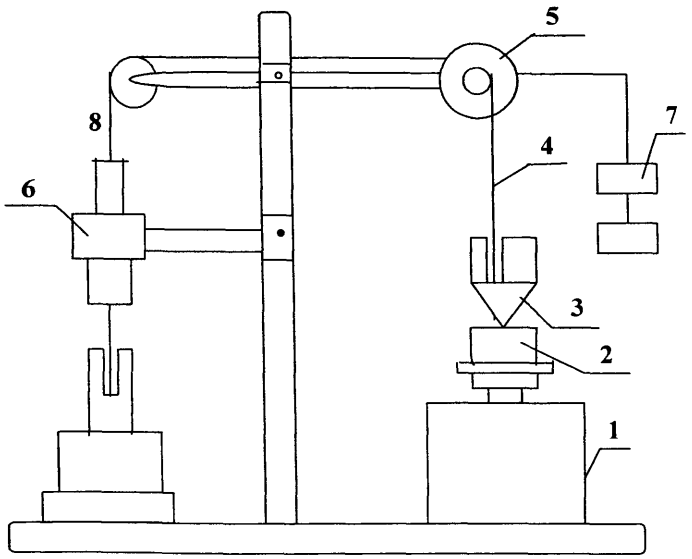


Рис. 1. Схема прибора для определения свойств пластично-вязких дисперсных систем: 1 – квадрантные весы; 2 – кювета; 3 – конический индикатор; 4 – нить; 5 – сельсин; 6 – микрометрический винт; 7 – блок индикации

Исследования проводили следующим образом: на чашку весов помещают цилиндрическую кювету с исследуемым образцом шлама, предварительно выдержанную в эксикаторе заданное время «старения», и записываются показания весов. С помощью микрометрического винта подводим конец индентора до соприкосновения (но не погружения) его вершины с поверхностью испытуемого образца. Производится сброс показаний блока индикации на «0». Затем, вращая микрометрический винт, погружаем конус индентора в исследуемую систему на заданное вертикальное перемещение.

После этого систему с внедренным конусом выдерживаем до тех пор, пока не закончатся процессы медленной деформации и показания весов станут постоянными. Конечное показание весов будет равняться силе, под действием которой конус внедрялся в исследуемый образец.

Для определения же истинного значения глубины погружения конуса из показания блока индикации, характеризующего вертикальное перемещение конуса, необходимо вычесть проседание чашки весов под действием измеряемой силы. Так как проседание чашки весов

зависит линейно от приложенной нагрузки, то отношение определенной экспериментально глубины проседания к действующей на весы нагрузке есть коэффициент проседания Кп, который для удобства можно ввести непосредственно в расчетную формулу для определения предельного напряжения сдвига, которая в этом случае примет вид:

$$P_m = K\frac{F2}{(\eta - K_n F_1)} \cdot 100^3, \qquad (7)$$

где P_m – предельное напряжение сдвига; К – 0,416 для конуса с углом 45^0; F_1 – нагрузка на систему при внедрении конуса; η – вертикальное перемещение конуса по блоку индикации; K_n = 0,09 для данного типа весов; F2 – истинная сила сопротивления структуры дисперсной системы внешнему воздействию со стороны конуса индентора, определяемая как разность между F1 и Fa – силой выталкивания конуса индентора дисперсионной средой в отсутствии дисперсной фазы.

Для определения F2 нами были измерены значения Fa для отстоявшейся надшламовой воды (табл. 1).

Таблица 1. **Экспериментальные значения силы выталкивания конуса индентора надшламовой водой, на разных глубинах погружения**

Образец шлама № 1		Образец шлама № 2		Образец шлама № 3	
h · 10^3, кг	Fa · 10^3, кг	h · 10^3, кг	Fa · 10^3, кг	h · 10^3, кг	Fa · 10^3, кг
10,1	0,10	10,2	0,10	10,1	0,10
11,1	0,13	11,5	0,12	11,5	0,16
12,1	0,22	12,5	0,20	12,1	0,20
13,2	0,34	13,1	0,30	13,0	0,30
14,0	0,48	14,0	0,40	14,2	0,40
15,1	0,51	15,2	0,50	15,0	0,50
16,0	0,70	16,0	0,60	16,2	0,70
17,1	1,00	17,2	0,70	17,1	0,90
18,3	1,20	18,2	1,00	18,2	1,10
18,4	1,30	19,1	1,10	19,0	1,15
19,0	1,40	20,1	1,30	20,0	1,40
20,0	1,70	21,1	1,90	21,2	2,00
22,4	2,60	22,3	2,60	22,3	2,50

Таблица 2. **Значение предельного напряжения сдвига (P_m) различных образцов фосфорсодержащих шламов**

№ образца шлама	Характеристика образцов шлама					P_m, Па
	Содержание P_4, %	Содержание МЧШ, %	Отношение МЧШ:P_4, %	Тип шлама	Устойчивость, %	
1	42,3	9,3	12,9	ил	90	9,7
2	62,8	6,3	10,0	пластилин	63	123,7
3	74,5	3,7	5,0	пластилин	30	494,6
4	60,7	6,3	10,3	ил	100	20,5
5	63,9	7,12	11,1	ил	100	15,9
6	25,32	5,5	21,7	ил	100	2,5
7	72,4	9,3	12,8	песок	88	28,8
8	72,6	9,2	12,6	песок	72	31,5
9	68,2	7,1	10,4	песок	68	35,6
10	64,5	6,1	9,5	песок	60	37,8
11	78,5	6,0	7,6	крупа	60	42,3
12	63,4	5,7	9,0	песок	55	41,8
13	73,6	5,5	7,4	пластилин	50	105,2
14	74,2	4,8	6,5	крупа	50	49,5
15	74,2	5,1	6,9	крупа	30,5	62,7
16	49,4	4,8	9,7	крупа	30	84,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Таблица 1. **Агрегативная устойчивость (А) фосфорсодержащих шламов с различным химическим составом минеральной части шлама (МЧШ)**

№	А,	Химический состав, МЧШ					
п/п	%	SiO_2	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F
1	100,00	18,55	39,60	9,32	1,80	1,90	0,75
2	100,00	25,33	40,80	13,87	3,44	2,73	0,78
3	100,00	17,63	41,30	10,83	1,97	–	0,72
4	98,10	22,10	37,40	16,70	2,50	4,00	0,80
5	79,10	26,17	35,90	12,36	1,97	–	0,91
6	54,20	22,40	35,50	14,60	4,00	3,50	1,80
7	38,30	23,70	36,30	16,00	2,00	1,90	0,80
8	35,60	22,02	39,00	13,31	2,42	–	1,14
9	54,00	24,20	40,80	14,40	2,00	3,50	1,70
10	21,70	18,70	49,40	6,89	7,62	1,17	0,49
11	100,00	18,27	49,60	9,88	2,84	4,04	1,25
12	100,00	21,20	54,20	12,24	1,64	2,42	3,04
13	100,00	30,80	41,33	14,86	1,48	1,96	1,05
14	100,00	16,80	42,00	8,97	0,98	2,07	1,14
15	3,70	16,08	42,80	10,05	0,82	2,19	1,75
16	100,00	19,60	46,20	10,05	0,98	2,30	1,66
17	100,00	23,60	44,50	10,05	0,98	2,07	1,57
18	100,00	23,86	37,47	14,86	0,82	2,99	1,95
19	53,80	22,97	34,47	11,80	1,15	2,17	1,90
20	10,70	8,64	51,19	8,30	1,31	0,81	0,43
21	6,70	17,60	44,93	10,49	1,07	1,03	0,95
22	75,90	37,44	26,43	14,86	1,15	2,30	4,56
23	100,00	17,70	39,50	5,60	31,10	1,50	0,70
24	80,40	11,50	36,50	8,60	18,66	1,70	0,23
25	80,00	16,00	24,30	7,50	12,10	2,10	1,10
26	94,35	23,30	35,20	11,20	5,40	2,30	0,80
27	97,70	24,30	25,80	7,70	21,50	2,60	2,00
28	79,10	26,50	29,60	1,80	4,90	2,40	3,60
29	91,10	29,10	26,10	16,10	7,20	3,10	3,50
30	94,76	27,00	37,00	13,90	2,30	2,70	1,60
31	100,00	25,90	40,40	14,60	3,50	2,50	2,00

Выполненный нами корреляционный анализ показал, что зависимость агрегативной устойчивости от содержания отдельных компонентов в минеральной части шлама может быть ориентировочно определена по уравнению вида:

$$A = a + вx_i, \quad (1)$$

где А – агрегативная устойчивость; а, в – коэффициенты регрессии; x_i – содержание і компонента.

Коэффициенты а и в, а также коэффициенты корреляции для соответствующего уравнения представлены в табл. 2.

Таблица 2. **Коэффициенты уравнений регрессии зависимости агрегативной устойчивости от содержания компонентов МЧШ**

№ п/п	Компонент	а	в	Коэффициент корреляции
1	SiO_2	35,78	1,83	0,324
2	P_2O_5	108,174	-0,83	-0,1929
3	CaO	82,23	-0,57	-0,06
4	F_2O_3	72,86	0,6	0,13
5	Al_2O_3	73,82	0,81	0,023
6	F	74,96	0,025	0,14

Как видно из табл. 2, коэффициенты корреляции малы, что говорит об отсутствии линейной зависимости. Исключение составляет коэффициент корреляции зависимости агрегативной устойчивости от содержания оксида кремния. Для проверки значимости данного коэффициента корреляции нами было рассчитано распределение Стьюдента (t_p):

$$t_p = \frac{0{,}324\ 31\text{-}2}{1 - 0{,}324^2} = 1{,}844. \quad (2)$$

Расчетное значение распределения Стьюдента оказалось меньше его табличного значения $t_т = 2{,}03$, следовательно, корреляционная связь отсутствует и здесь, что подтверждает результаты, полученные другими исследователями. Снижение содержания одного компонента, видно, компенсируется соответственным увеличением содержания других компонентов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

1. МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ФОСФОРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Органические стабилизаторы фосфорных эмульсий экстрагируют из шламов ацетоном при массовом соотношении ацетон:шлам, равном 3:1 при температуре 333 К в течение часа.

После первой экстракции органический слой сливают, а остаток заново заливают ацетоном и экстракцию повторяют до тех пор пока цвет ацетона остается без изменения, что служит критерием полноты экстракции. Экстракт объединяют и фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» и заливают в предварительно взвешенную перегонную колбу и выпаривают. Ацетон конденсируют и используют для экстракции органики из свежей порции шлама, а остаток вместе с колбой взвешивают и по разности определяют вес органического стабилизатора и содержание его в исследуемом шламе.

Органический стабилизатор растворяют в бензоле. Остаток на стенках колбы сушат до постоянного веса и определяют выход бензолонерастворимой части стабилизатора.

Бензольный раствор стабилизатора используют для определения компонентного состава.

Коэффициент светопоглощения (Ксп) общей пробы стабилизатора, смол и асфальтенов определяют следующим образом.

Навеску высушивают до постоянного веса стабилизатора (0,01-0,02 г) помещают в мерную тарированную колбу на 50 мл; затем колбу наполовину заполняют горячим бензолом и при тщательном встряхивании растворяют в бензоле взятую навеску стабилизатора. После этого системе дают остыть до комнатной температуры и мерную колбу до метки доливают бензолом. Полученный раствор встряхивают и, перед определением их оптической плотности на ФЭК фильтруют через плотный фильтр «синяя» лента. При фильтрации раствора первые 10-15 мл отбрасывают. Ксп стабилизатора рассчитывают по известной формуле:

$$Ксп = \frac{D \cdot V \cdot 1000}{0{,}4343 \cdot c \cdot \ell}, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность раствора; с – концентрация стабилизатора; V – объем растворителя (бензола); ℓ – длина кюветы.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Аликвотную часть бензольного раствора, содержащего 2-3 г органической части, помещают в фарфоровую чашку, если ее объем более 50 мл, то упаривают до этого объема и наносят на плотную фильтровальную бумагу размером 10х10 см. Нанесение раствора на бумагу выполняют в вытяжном шкафу. Листы бумаги выдерживают на воздухе в вытяжном шкафу 15-20 мин до полного испарения бензола. Затем листы бумаги с нанесенной на нее пробой разрезают на мелкие квадратики, приблизительно 2х2 см, и помещают в колбу–эксикатор емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником.

В колбу–эксикатор заливают 250-300 мл смеси изопропилового спирта с 10% (по объему) петролейного эфира и на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании доводят до кипения. Экстрагирование кипящей смесью проводят в течение 10 мин, после чего экстракт фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через обычный бумажный фильтр. В колбу-экстрактор вводят свежую порцию смеси изопропилового спирта с петролейным эфиром и экстракцию повторяют. Таким образом проводят до шести экстракций кипящей смесью с получением бесцветного экстракта. Все экстракты, собранные после фильтрации, объединяют, и смесь изопропанола с петролейным эфиром отгоняют на закрытом колбонагревателе, максимально удаляя растворитель. Оставшийся в перегонной колбе продукт – масляно-парафиновая фракция – используют для выделения парафинов.

Масляно-парафиновую фракцию количественно переносят из перегонной колбы горячим бензолом в грушевидную колбу емкостью на 250 мл. Бензол отпаривают на водяной бане и продукт растворяют в небольшом количестве изопропилового спирта (до полного растворения можно немного подогреть). После растворения масляно-парафиновой

фракции в колбу добавляют 100 мл серного эфира и помещают в охлаждающую смесь (смесь льда с поваренной солью) при температуре -10^0С на 1 ч и периодически помешивают круговым движением.

Выпавшие хлопья парафина возможно быстрее отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом через плотный фильтр. При этом воронка и колба для фильтрования должны быть погружены в охлаждающую смесь. Осадок на фильтре промывают охлажденным серным эфиром, причем предварительно промывают грушевидную колбу, а потом осадок на фильтре. Парафин промывают охлажденным эфиром до полного удаления желтых масляных пятен на фильтре. Если отфильтрованный раствор масел в колбе Бунзена окажется мутным, то его переливают в грушевидную колбу и повторяют кристаллизацию. Эфир от масел отгоняют на теплой водяной бане из тарированной колбы на 100 мл и сушат под вакуумом при 313 К.

После промывки парафина фильтр сворачивают и помещают в экстрактор-насадку с холодильником для снятия парафина. В колбу экстрактора заливают 100 мл бензола и экстрагируют до тех пор, пока бензол не будет стекать в колбу бесцветным. Избыток бензола отгоняют из колбы на водяной бане, переводят количественно парафин в тарированный стаканчик или тигель, отпаривают растворитель и высушивают до постоянного веса при 333 К под вакуумом.

После отделения масляно-парафиновой фракции в колбу-экстратор заливают 250-300 мл петролейного эфира с Ткип. = 313-343 К для извлечения смол.

Экстракцию петролейного эфира проводят не менее 5 раз. Экстракты фильтруют и собирают, как описано выше. После отгонки от них растворителя на водяной бане смолы доводят на той же бане до полусухого состояния, количественно переводят с помощью бензола в тарированные колбочки, бензол отпаривают и смолы доводят до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при 333 К.

После завершения экстракции смол в колбу-экстрактор заливают 250-300 мл смеси этилового спирта и бензола 1:1 по объему и экстрагируют асфальтены (как описано выше при определении масляно-парафиновой фракции) пока не будет получен бесцветный экстракт, не дающий пятна на бумаге. Полученные экстракты собирают, растворитель отгоняют на закрытом колбонагревателе, асфальтены количественно переносят с помощью бензола в тарированные колбочки. Бензол отпаривают и продукт сушат до постоянного веса при 333 К под вакуумом.

2.1. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ВЫДЕЛЕННЫХ ФРАКЦИЙ

2.1.1. Содержание механических примесей (бензол- и водонерастворимых)

$$Хм.пр = \frac{q_{м\,пр}}{G} \cdot 100, \qquad (2)$$

где Хм.пр – содержание механических примесей, в мас.%; $q_{м\,пр}$ – вес механических примесей, г; G – вес пробы.

2.1.2 Содержание органических продуктов в пробе (объемн.%)

$$Хорг = 100 - Хм.пр. \qquad (3)$$

2.1.3. Содержание смол, асфальтенов и парафина в органической части пробы (объемн.%)

$$Xi = \frac{q_i}{Сорг \cdot Vбенз.} \cdot 100, \qquad (4)$$

где q_i – вес продукта (смол, асфальтенов и парафинов), г; Сорг. – концентрация органики в бензольном растворе, г/мл; Vбенз. – объем бензольного раствора, мл.

2.1.4. Содержание масел в органической части пробы (объемн.%)

$$Хмас = 100 - (Хсмол + Хасф. + Хпараф). \qquad (5)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ СТАБИЛИЗАТОРА ФОСФОРНОГО ШЛАМА

В результате микроструктурного анализа определены размеры частичек фосфора в шламах разных типов и число частичек в единице объема шлама (табл. 1).

Таблица 1. **Размеры, число частичек фосфора в единице объема и величины их удельной объемной поверхности и удельной поверхности в зависимости от типа шлама**

Тип шлама	Радиус частицы, м	Значение удельной объемной поверхности, $м^{-1}$	Число частичек в 10^{-9} $м^3$ шлама
Ил	$3 \cdot 10^{-5}$	$5{,}5 \cdot 10^{4}$	2285
Песок	$8 \cdot 10^{-5}$	$2{,}06 \cdot 10^{4}$	320,4
Крупа	$3 \cdot 10^{-4}$	$5{,}5 \cdot 10^{3}$	82

Для илистого шлама ДПО «Химпром» со 100%-ной устойчивостью, содержащего 58.7% P_4 определяем удельную поверхность Sуд. При деэмульсации такого шлама выделилось 58,7 г фосфора. Число частиц в единице объема, согласно микроструктурного анализа такого типа шлама, равно 2285 частичек в 10^{-9} $м^3$ шлама. Определяем удельную поверхность частичек фосфора в 100 г шлама. Объем, занимаемый 58,7 г фосфора, равен $58{,}7 \cdot 10^{-3} / 1731 = 33{,}9 \cdot 10^{-6}$ $м^3$ где 1731 кг/$м^3$ – плотность фосфора при Т = 333 К.

В таком объеме содержится частичек

$$\frac{2285 \cdot 33{,}9 \cdot 10^{-6}}{10^{-9}} = 77462 \cdot 10^{3} \text{ шт.}$$

Поверхность, занимаемая этими частичками, будет

$$S = 77462 \cdot 10^{3} \cdot 4\pi r^2 = 77462 \cdot 10^{3} \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-10} = 0{,}8756 \text{ м}^2$$

Удельная поверхность равна

$$S_{уд.} = \frac{0{,}8756}{58{,}7} = 0{,}0149 \text{ м}^2/\text{г}$$

Определим адсорбцию спирто-бензольной фракции стабилизатора по формуле:

$$Гобщ = \frac{Do \cdot Vб}{Kсп \cdot Vp^4 \cdot Sуд.}, \quad (1)$$

где Do – оптическая плотность бензольного раствора стабилизатора; Vб – объем бензольного раствора стабилизатора, м^3; Kсп – коэффициент светопоглащения спирто-бензольной фракции стабилизатора; Vp^4 – объем выделенного фосфора, м^3; Sуд – удельная поверхность эмульгированного фосфора, м^2/г.

$$Гобщ. = \frac{5{,}3 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-3}}{10950 \cdot 33{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0149} = 19{,}16 \cdot 10^{-2}\ г/м^2$$

2. Для шлама типа «песок» с агрегативной устойчивостью 83%, содержащего 59,5% P_4, определяем Sуд. в 100 г шлама:

$$\frac{59{,}5 \cdot 10^{-3}}{1731} = 34{,}37 \cdot 10^{-6}\ м^3$$

В таком объеме содержится частичек

$$\frac{320{,}4 \cdot 34{,}37 \cdot 10^{-6}}{10^{-9}} = 11012 \cdot 10^3$$

Поверхность, занимаемая этими частичками, будет

$$S = 11012 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 64 \cdot 10^{-10} = 0{,}8851\ м^2$$

Удельная поверхность равна

$$Sуд. = \frac{0{,}8851}{59{,}5} = 0{,}0148\ м^2/г$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора такого шлама:

$$Гобщ = \frac{Do \cdot Vб}{Kсп \cdot Vp^4 \cdot Sуд.} = \frac{4 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{8240 \cdot 34{,}37 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0148} = 9{,}54 \cdot 10^{-2}\ г/м^2$$

3. Шлам из поддона (илистый), содержащий 20% P_4.

Объем, занимаемый фосфорными частичками в 100 г такого шлама, равен:

$$\frac{20 \cdot 10^{-3}}{1731} = 11{,}554 \cdot 10^{-6}\ м^3$$

Число частиц в таком объеме

$$\frac{2285 \cdot 11{,}554 \cdot 10^{-6}}{10^{-9}} = 26400{,}89 \cdot 10^3$$

Поверхность, занимаемая этими частичками

$$S = 26400{,}89 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-10} = 0{,}2984\ м^2$$

Удельная поверхность фосфорных эмульсий

$$Sуд. = \frac{0{,}2984}{20} = 0{,}0149\ м^2/г$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции такого шлама:

$$Гобщ = \frac{Do \cdot Vб}{Ксп \cdot Vp^4 \cdot Sуд.} = \frac{4{,}3 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{11300 \cdot 11{,}554 \cdot 0{,}0149 \cdot 10^{-6}} = 22{,}1 \cdot 10^{-2}\ г/м^2$$

Шламы ЧПО «ФОСФОР

1. Для илистого шлама с содержанием 63,5% P_4 с агрегативной устойчивостью 100% объем, занимаемый 63,5 г фосфора, будет

$$\frac{63{,}5 \cdot 10^{-3}}{1731} = 36{,}68 \cdot 10^{-6}\ м^3$$

Число частиц в этом объеме

$$\frac{2285 \cdot 36{,}68 \cdot 10^{-6}}{10^{-9}} = 83813{,}8 \cdot 10^3$$

Поверхность этих частичек

$$S = 83813{,}8 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-10} = 0{,}9474\ м^2$$

Удельная поверхность фосфора, выделенного из шлама

$$Sуд. = \frac{0{,}9474}{63{,}5} = 0{,}0149\ м^2/г$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$\text{Гобщ} = \frac{5{,}1 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-3}}{98 \cdot 36{,}68 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0149} = 19{,}04 \cdot 10^{-2}\ \text{г/м}^2$$

2. Для илистого шлама с агрегативной устойчивостью 92% и содержащего 61,3% P_4 объем, занимаемый 61,3 г фосфора будет

$$\frac{61{,}3 \cdot 10^{-3}}{1731} = 35{,}4 \cdot 10^{-6}\ \text{м}^3$$

Число частиц в этом объеме

$$\frac{2285 \cdot 35{,}4 \cdot 10^{-6}}{10^{-9}} = 80889 \cdot 10^3$$

Поверхность этих частичек будет

$$S = 80889 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-10} = 0{,}9143\ \text{м}^2$$

Удельная поверхность фосфора, выделенного из шлама

$$\text{Суд.} = \frac{0{,}9143}{61{,}3} = 0{,}0149\ \text{м}^2/\text{г}$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$\text{Гобщ} = \frac{3{,}3 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-3}}{8750 \cdot 35{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0149} = 14{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{г/м}^2$$

3. Илистый шлам с агрегативной устойчивостью 100% и содержащий 57% P_4.

Объем, занимаемый фосфором, выделенным из 100 г такого шлама, будет

$$\frac{57 \cdot 10^{-3}}{1731} = 32{,}93 \cdot 10^{-6}\ \text{м}^3$$

Число частиц фосфора в этом объеме

$$S = \frac{32{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot 2285}{10^{-9}} = 75245 \cdot 10^3$$

Удельная поверхность частичек фосфора

$$S_{уд.} = \frac{11012 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 64 \cdot 10^{-10}}{57} = 0{,}0149 \text{ м}^2/\text{г}$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$Г_{общ} = \frac{4{,}91 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-3}}{9924 \cdot 32{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0149} = 20{,}16 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^2$$

4. Крупинчатый шлам с агрегативной устойчивостью 23% и содержащий 51% P_4

Объем, занимаемый фосфором, выделенным из 100 г такого шлама, будет

$$\frac{51 \cdot 10^{-3}}{1731} = 29{,}46 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

Число частиц фосфора в этом объеме будет

$$\frac{29{,}46 \cdot 10^{-6} \cdot 82}{10^{-9}} = 2415{,}72 \cdot 10^3$$

Удельная поверхность выделенного фосфора

$$S_{уд.} = \frac{2415{,}72 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-8}}{51} = 0{,}0535 \text{ м}^2/\text{г}$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$Г_{общ} = \frac{2{,}86 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{3113 \cdot 29{,}46 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0535} = 5{,}82 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^2$$

5. Шлам типа «песок» с агрегативной устойчивостью 46%, содержащий 57,5% P_4.

Объем, занимаемый фосфором, выделенным из 100 г таких шламов, будет

$$\frac{57{,}5 \cdot 10^{-3}}{1731} = 33{,}2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

Число частиц в этом объеме

$$\frac{33{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 320{,}4}{10^{-9}} = 10637{,}28 \cdot 10^{3}$$

Удельная поверхность фосфорных частичек

$$\text{Sуд.} = \frac{10637{,}28 \cdot 10^{3} \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 64 \cdot 10^{-10}}{57{,}5} = 0{,}0148 \text{ м}^2/\text{г}$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$\text{Гобщ} = \frac{1{,}8 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{4865 \cdot 33{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0148} = 7{,}52 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^2$$

6. Шлам илистый из поддона с агрегативной устойчивостью 100% и содержащий 12% P_4.

Объем, занимаемый фосфором, выделенным из 100 г такого шлама, будет

$$\frac{12 \cdot 10^{-3}}{1731} = 6{,}93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

Число частиц в этом объеме

$$\frac{6{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot 2285}{10^{-9}} = 15835 \cdot 10^{3}$$

Удельная поверхность частичек фосфора

$$\text{Sуд.} = \frac{15835 \cdot 10^{3} \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-10}}{12} = 0{,}0149 \text{ м}^2/\text{г}$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$\text{Гобщ} = \frac{4{,}19 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{11115 \cdot 6{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0149} = 36{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^2$$

Шламы Ново-Джамбулского фосфорного завода

1. Илистый шлам с содержанием 57,01% P_4 и агрегативной устойчивостью 100%

Объем, занимаемый фосфорными частичками, выделенными из 100 г шлама, будет

$$\frac{57{,}01 \cdot 10^{-3}}{1731} = 39{,}93 \cdot 10^{-6}\ м^3$$

Число частиц в этом объеме фосфора

$$\frac{32{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot 2285}{10^{-9}} = 75245 \cdot 10^3$$

Удельная поверхность фосфорных частичек

$$Sуд. = \frac{75245 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 9 \cdot 10^{-10}}{57{,}01} = 0{,}0149\ м^2/г$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$Гобщ = \frac{0{,}484 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-3}}{881 \cdot 32{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0149} = 11{,}19 \cdot 10^{-2}\ г/м^2$$

2. Шлам в виде песка с агрегативной устойчивостью 29%, содержащий 56,85% P_4.

Объем, занимаемый фосфором, выделенным из 100 г такого шлама

$$\frac{56{,}85 \cdot 10^{-3}}{1731} = 32{,}84 \cdot 10^{-6}\ м^3$$

Число частиц в таком объеме

$$\frac{32{,}84 \cdot 10^{-6} \cdot 320{,}4}{10^{-9}} = 10521{,}9 \cdot 10^3$$

Удельная поверхность фосфорных частичек

$$S_{уд.} = \frac{10521{,}9 \cdot 10^{3} \cdot 4 \cdot 3{,}14 \cdot 64 \cdot 10^{-10}}{56{,}85} = 0{,}0148 \text{ м}^2/\text{г}$$

Адсорбция спирто-бензольной фракции стабилизатора таких шламов:

$$Г_{общ} = \frac{0{,}0748 \cdot 0{,}05 \cdot 10^{-3}}{508 \cdot 32{,}84 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}0148} = 1{,}51 \cdot 10^{-2} \text{ г/м}^2$$

Учебник для химико-технологических специальностей вузов

Еркен Сембекович БУГЕНОВ,
Умирзак Жумасилович ДЖУСИПБЕКОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРА ИЗ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ

Редактор *Федосенко Н. Ф.*
Верстка на компьютере *Калкабеково Д. Н.*

Подписано в печать 14.12.04. Формат 60x84 $^{1}/_{16}$.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.
Уч.-изд. л. 24,0. Тираж 500. Заказ 20.