

ЛЕ СУАН НГОК, академик С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, Р. Г. АЗИЕВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АПАТИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛАО КАЙ В РАСПЛАВЕ

В работах (1-7) изучалось восстановление трикальцийфосфата в твердой фазе; данная работа посвящена исследованию кинетики восстановления фосфора из расплава апатита. При восстановлении шихты, состоящей из кусков фосфата и углерода диаметром 2—3 мм, отмечается (8) заметное увеличение скорости восстановления при повышении температуры от 1300 до 1400°С, что было объяснено плавлением шихты, так как появление жидкой фазы должно резко ускорить процесс (9, 10). Согласно (11), взаимодействие между кусковой фосфоритной рудой и коксом в присутствии кремнезема протекает главным образом в расплаве. До начала плавления реакция прямого восстановления с участием окиси углерода, а также непосредственного диффузионного взаимодействия фосфата и углерода протекает в незначительной степени.

В данной работе опыты проводились на установке, состоящей из печи сопротивления и системы контроля температуры. Смесь, содержащая апатит, NaF и SiO<sub>2</sub>, предварительно плавилась и выливалась в нагретый до температуры реакции тигель с коксом. Расплав вместе с коксом перемещивался графитовой мешалкой; через определенное время тигель и его содержимое выгружалось в металлическую кювету. Время реакции измерялось от момента вливания в тигель до момента удаления тигля из печи. Таким образом, каждый опыт соответствовал одной точке на кривой, выражающей зависимость выхода фосфора от того или иного параметра. Измерение и контроль температуры осуществлялись вольфраморениевыми термопарами ВР-5/20.

Был проведен кинетический анализ реакции восстановления смеси апатита месторождения Лао Кай (Демократическая Республика Вьетнам) с кремнеземом, NaF (плавень) и коксом:



Состав смеси: 100 г апатита, 10 г NaF, 10 г SiO<sub>2</sub> и 16 г кокса (шестикратный избыток по сравнению со стехиометрической нормой). Исследованный интервал температур 1500—1700°. Полученные результаты представлены на рис. 1. При 1600° за 10 мин. был достигнут практически 100% выход фосфора. Рассчитанные по кинетическим кривым константы скоростей соответствуют первому порядку реакции. Значения констант скоростей для различных температур представлены ниже.

<i>t</i> , °С	1500	1550	1600	1650	1700
<i>k</i>	0,120	0,176	0,263	0,375	0,535

Из этих данных была рассчитана величина кажущейся энергии активации  $E_{\text{каж}}$ , которая составила 52,3 ккал/моль.

Для определения влияния кремнезема на скорость реакции были исследованы при 1500° смеси апатита с различным содержанием SiO<sub>2</sub>. Как видно из рис. 2, в смесях, содержащих 40% кремнезема (стехиометрический состав по реакции (I)), был достигнут выход фосфора более 90%. Следует отметить, что кремнезем значительно влияет на процесс восстановления, особенно активно действуют первые дозы введенной кремнекислоты.

Из кинетических данных найдена зависимость констант скорости при 1500° от концентрации SiO<sub>2</sub>.

SiO <sub>2</sub> /CaO	0,12	0,28	0,302	0,393	0,485	0,580	0,67	0,756	0,835
k <sub>1500</sub>	0,082	0,121	0,155	0,209	0,275	0,320	0,360	0,390	0,410

С увеличением модуля кислотности (SiO<sub>2</sub>/CaO) от 0,12 до 0,835, константа скорости реакции увеличивается соответственно от 0,082 до

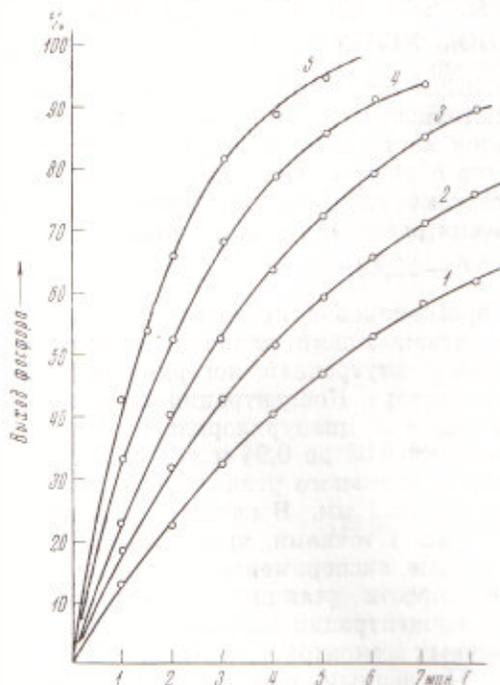


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость от температуры степени восстановления фосфора из смеси: 1 — 1500°, 2 — 1550°, 3 — 1600°, 4 — 1650°, 5 — 1700° С

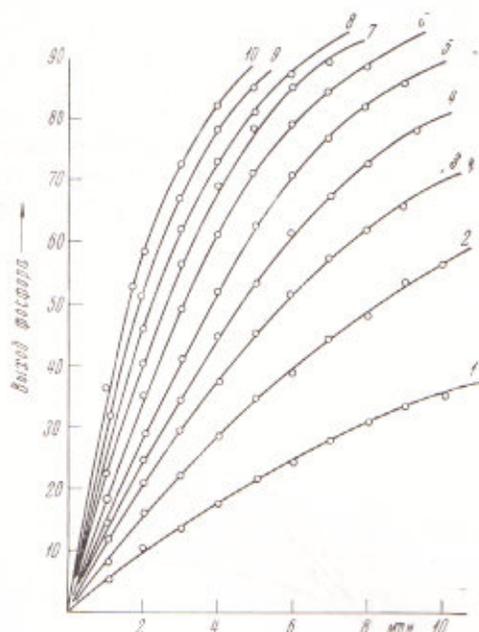


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость (при 1500° С) выхода фосфора от количества SiO<sub>2</sub>, введенного в смесь: 1 — без SiO<sub>2</sub>, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 25, 7 — 30, 8 — 35, 9 — 40, 10 — 45 г SiO<sub>2</sub>

0,410 мин<sup>-1</sup>. Нами было определено также, что при 1600° в течение 10 мин. достигается практически полное восстановление фосфора. Скорость реакции восстановления описывается уравнением первого порядка. Величина кажущейся энергии активации реакции восстановления апатита месторождения Лао Кай углеродом в расплаве составляет 52,25 ккал/моль.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
31 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Aubertin, L. Boblique, Bull. Soc. chim. France, 2, 9, 335 (1868). <sup>2</sup> K. D. Jacob, D. S. Reynolds, Ind. and Eng. Chem., 20, 1204 (1928). <sup>3</sup> Н. Н. Франек, Н. Fuldner, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 204, 97 (1932). <sup>4</sup> Н. Е. Пестов, А. Н. Шерешевский, Усп. хим., 3, в. 4, 640 (1943). <sup>5</sup> К. И. Загвоздкин, ЖПХ, 7, 455 (1934). <sup>6</sup> П. В. Гедд, В. Г. Власов, Н. Н. Серебренников, ЖПХ, 25, 121 (1952). <sup>7</sup> Н. Н. Постников, В сборн. Исследования по прикладной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 67. <sup>8</sup> А. С. Микулинский, Ф. С. Марон, ЖПХ, 14, 30 (1941). <sup>9</sup> С. И. Вольфович, А. П. Шерешевский, Отчеты научн. инст. удобрений, 1924—1925. <sup>10</sup> Н. Е. Пестов, А. И. Сдобнов, Журн. хим. промыш., 2, 129 (1931). <sup>11</sup> Д. А. Патрушев, А. С. Микулинский, ЖПХ, 33, 774 (1960).