

УДК 546.87
МРНТИ 31.17.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

МАКАНОВА Л.К.

Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан

Аннотация: В статье описано влияние концентрации фосфорной и серной кислот на разложение фосфатного сырья. В ходе исследования было установлено, что эффективное разложение апатита протекает при концентрации фосфорной кислоты до 29% P_2O_5 . С повышением концентрации серной кислоты эффективность разложения фосфорита увеличивается и достигает максимального значения при концентрации H_2SO_4 в растворе 2,5%.

Ключевые слова: фосфорное сырье, концентрация, температура, термический способ, экстракционный способ

ФОСФАТТЫ ШИКІЗАТТЫҢ ҮДЫРАУЫНА ФОСФОР ЖӘНЕ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Мақалада фосфор және күкірт қышқылдарының концентрациясының фосфат шикізатының ыдырауына әсері сипатталған. Зерттеу нәтижесінде апатиттің тиімді ыдырауы фосфор қышқылының P_2O_5 29% дейін концентрациясында болатындығы анықталды. Күкірт қышқылының концентрациясының жоғарылауымен фосфориттің ыдырау тиімділігі артады және 2,5% ерітіндідегі H_2SO_4 концентрациясында максималды мәнге жетеді.

Түйінді сөздер: фосфор шикізаты, концентрация, температура, термиялық әдіс, экстракциялық әдіс

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF CONCENTRATION OF PHOSPHORIC AND SULFURIC ACIDS DECOMPOSITION OF PHOSPHATE RAW MATERIAL

Abstract: The article describes the effect of the concentration of phosphoric and sulfuric acids on the decomposition of phosphate raw materials. During the study, it was found that the effective decomposition of apatite occurs at a concentration of phosphoric acid up to 29% P_2O_5 . With an increase in the concentration of sulfuric acid, the efficiency of the decomposition of phosphorite increases and reaches its maximum value at a concentration of H_2SO_4 in solution of 2.5%.

Key words: phosphorus raw materials, concentration, temperature, thermal method, extraction method

Введение

Известны два способа промышленной переработки фосфатного сырья в фосфорную кислоту – экстракционный и электротерми-

ческий. Электротермический способ основан на высокотемпературном восстановлении природных фосфатов до элементарного фосфора с

последующим его окислением и гидратацией полученного фосфорного ангидрида в фосфорную кислоту. Термический способ по сравнению с экстракционным способом позволяет перерабатывать любые виды сырья, в том числе и низкокачественные фосфориты, с получением концентрированной фосфорной кислоты высокой степени чистоты. Однако при термической переработке фосфатного сырья расходуются большие количества электроэнергии. Термическая фосфорная кислота дороже экстракционной в два-три раза. Относительно высокая стоимость ограничивает развитие производства фосфорной кислоты термическим способом.

Экстракционный способ основан на разложении природных фосфатов серной кислотой. Этим способом производят основную массу фосфорной кислоты, перерабатываемой на удобрения [1].

В зависимости от условий получения неупаренная экстракционная фосфорная кислота содержит 19-42% P_2O_5 и обычно содержит примеси, количество и состав которых определяются качеством фосфатного сырья и технологическими режимами производства.

Экстракционный способ производства фосфорной кислоты [2-3] заключается в разложении фосфата серной кислотой в присутствии раствора разбавления (оборотной фосфорной кислоты) и выделении сульфата кальция, разделении получаемой пульпы на вакуум-фильтрах и отмывке фосфорной кислоты от осадка.

Для эффективного разделения образующейся суспензии необходимо, чтобы в процессе экстракции сульфат кальция выделялся в виде хорошо отфильтровывающихся и легко промываемых кристаллов.

Экстракция фосфорной кислоты из природных фосфатов и кристаллизация сульфата кальция – это единый гетерофазный физико-химический процесс. Нарушение условий какого-либо одного из этих процессов приводит к ухудшению показателей другого процесса [4-5]. Их взаимосвязь проявляется не только при изменении технологических параметров, но также зависит от условий конструктивного оформления каждого конкретного технологического процесса.

Экспериментальная часть

Предварительно серную кислоту (75%; 93%) и раствор разбавления (P_2O_5 от 0 до 21%) готовят в отдельных химических стаканах. Навеска фосфата с известным химическим и гранулометрическим составом взвешивается на аналитических весах.

Серную кислоту для разложения 100 ч. (масс.) апатита, берут 95-100% от стехиометрического количества. Для фосфорита в пределах 105-110% от стехиометрического количества [6].

Расход серной кислоты – $S[cm^3]$ определяют по содержанию в фосфате CaO:

$$S = (a \cdot 98 / 56 \cdot 75p) \cdot 100,$$

где a – содержание CaO в фосфате, %; p – плотность 75% H_2SO_4 при фактической комнатной температуре, г/см.

В качестве раствора разбавления применяют фосфорную кислоту с концентрацией P_2O_5 в пределах 0-21%. Количество раствора разбавления – W на 100г фосфата определяют по уравнению:

$$W = F - (100 + S - G),$$

где F – выход продукционной пульпы, г/100 г фосфата; S – расход серной кислоты, г/100 г фосфата; G – количество потерь (воды, двуокиси углерода и фтора), г.

Выход пульпы определяют по уравнению:

$$F = 100 \cdot \Gamma \cdot (n + 1),$$

где Γ – гипсовое число (выход сухого фосфогипса из единицы фосфата), (расчет по содержанию CaO в фосфате). $\Gamma = 1,3$ для фосфорита $\Gamma = 1,6$ для апатита; n – отношение Ж: Т в пульпе (задается в пределах 40:1-1,5:1).

Количество раствора серной и фосфорной кислоты готовят с небольшим избытком по отношению к рассчитанному количеству. Плотность раствора разбавления определяют ареометром. Затем расчетный объем раствора разбавления отмеряют мерным цилиндром. Наливают его в реактор, снабженный мешалкой, включают перемешивание и подогрев.

При температуре 50°C в реактор, при перемешивании раствора, дозируют фосфат. После этого дозируют отмеренное расчетное количество серной кислоты. Образующуюся пульпу перемешивают при заданной температуре в диапазоне 70-120°C.

Эксперимент проводят в условиях, моделирующих непрерывную экстракцию при постепенной или порционной подаче серной и разбавленной фосфорной кислот. Или в условиях периодического процесса экстракции, когда в реактор одновременно загружают все реагенты и перемешивают их в течение заданного времени. Продукционную пульпу по окончании процесса отфильтровывают.

Процесс проводят в течение 2-7 часов, отбирая каждую минуту на начальном участке, а затем каждые пять-десять минут на конечном участке по 0,5-5,0 см³ пульпы. Отбор проб из реакционной пульпы проводится для анализа концентрации фосфорной кислоты в реакционном объеме и анализа размеров полученных при этом кристаллов. Каждую отбираемую пробу отфильтровывают. Осадок промывают до нейтральной реакции водой. Промывную воду и фильтрат собирают в мерную колбу объемом 250 см³. Затем разбавляют водой (до метки). Из мерной колбы отбирают 25 см³ раствора титруют 0,1н. раствором NaOH вначале в присутствии индикатора метилоранж, затем в присутствии фенолфталеина. По результатам

титрования определяют избыток или недостаток серной кислоты и содержание свободной фосфорной кислоты в пульпе по ниже приведенной методике. По полученным значениям текущей концентрации фосфорной кислоты проводят расчет основных показателей процесса и строят кинетические кривые процесса экстракции. Средний размер частиц определяют микроскопическим методом с помощью шкалы микроскопа.

Результаты и обсуждение

Эффективность процесса разложения в зависимости от различной концентрации фосфорной кислоты представлена в виде кинетических кривых на рисунке 1. Размеры получаемых кристаллов представлены в таблице 1.

Опыты проводились отдельно как с фосфоритом, так и с апатитом, поскольку совместное дозирование апатита и фосфорита приводит к тому, что фосфорит, как более быстро разлагающийся компонент реакционной смеси, вызывает отложение образующихся кристаллов гипса на ещё не растворенной части кристаллов апатита.

Все это приводит к дополнительному снижению скорости разложения апатита и соответственно увеличению необходимого времени проведения процесса для достижения необходимой степени извлечения.

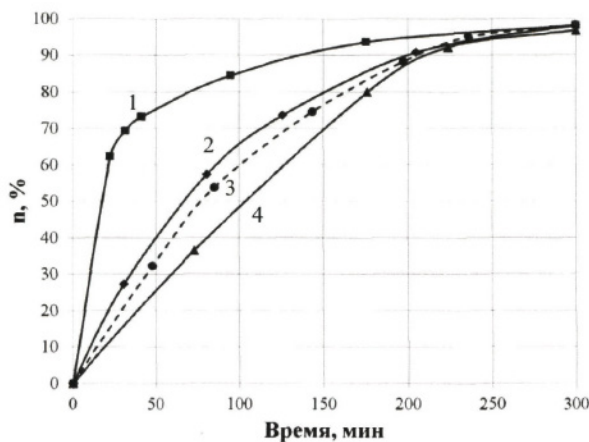


Рис. 1 – Зависимость эффективности процесса разложения фосфатного сырья от времени в аппарате периодического действия при различной концентрации H_3PO_4 в растворе

1 – фосфорит в воде в присутствии H_2SO_4 с концентрацией 2,5% при 84°C; 2 – фосфорит в 14% P_2O_5 при 70°C; 70°C;
3 – апатит в 21% P_2O_5 при 70°C; 4 – фосфорит в 21% P_2O_5 при 70°C

Исследования показали [7], что апатит более склонен к разложению в более крепких растворах фосфорной кислоты при пониженной концентрации серной кислоты, а фосфорит – в более разбавленных растворах фосфорной кислоты при повышенной концентрации серной кислоты.

Последнее обуславливает необходимость проведения процессов разложения апатита и фосфорита раздельно с последующим смешением пульпы для совместной кристаллизации фосфогипса.

Анализ кинетических кривых (рис. 1) показал, что вначале в водном растворе при начальной концентрации H_2SO_4 2,5%, $H_3PO_4 = 0$ процесс разложения фосфорита протекает быстрее, чем в растворе содержащем фосфорную кислоту.

Однако во всех вариантах исследования процесс разложения завершается практически полностью за 4,5 часа.

Результаты исследования формы и размеров кристаллов представлены в таблице 1 и на рисунках 2, 3.

Таблица 1 – Значения размеров кристаллов фосфогипса в зависимости от условий проведения процесса разложения

Время наблюдения, мин	Средний размер кристаллов, мкм			
	Фосфорит в воде при 84°C	Фосфорит в 21% P_2O_5 при 70°C	Апатит в 21% P_2O_5 при 70°C	Фосфорит в 14% P_2O_5 при 70°C
20	140	-	-	-
40	180	-	-	180
60	220	200	120	-
120	260	-	-	230
180	-	450	140	-
240	-	-	200	-
300	320	550	210	300

При разложении фосфорита серной кислотой при начальной концентрации $H_3PO_4 = 0$ через 20 минут наблюдается практически полное исчезновение частиц исходного фосфатного сырья. При этом образуются кристаллы фосфогипса со средним размером по длине 140 мкм. Некоторые кристаллы достигают длины 300-400 мкм и толщины 16 мкм. Доля крупных кристаллов составляет до 10% от общего числа кристаллов. Основная масса кристаллов имеет толщину порядка 2 мкм и длину 100-200 мкм.

Через 40 минут реакции толщина мелких кристаллов увеличивается от 2 до 4 мкм, а крупных кристаллов от 16 до 20 мкм. Происходит увеличение доли крупных кристаллов в общей массе и при этом средний размер составляет порядка 180 мкм. Увеличение среднего размера кристаллов происходит как за счет роста мелких, так и за счет роста крупных.

При 60-минутной пробе наблюдается

дальнейшее увеличение толщины мелких кристаллов с 4 до 8 мкм и увеличение толщины крупных кристаллов от 20 до 24 мкм. Средний размер длины кристаллов составил 220 мкм.

Отбор двухчасовой пробы показал, что крупные кристаллы перестали расти как в ширину, так и в длину. Кроме того уменьшилось количество мелких кристаллов. Средний размер длины кристаллов составил 260 мкм.

По окончании проведения процесса, соответствующего степени разложения 98,6%, получены следующие данные микроскопического анализа: средний размер длины кристаллов составил 300-320 мкм при толщине 20-28 мкм. Доля мелочи размером 50-100 мкм составляет менее 15%. Кристаллическая масса в целом получилась однородная, состоящая из прозрачных, хорошо ограненных кристаллов.

При разложении фосфорита в 14% P_2O_5 по истечении 20 минут наблюдается небольшое содержание исходного сырья в реакционной

смеси остается 5-10%. Образовавшиеся кристаллы имеют более однородную структуру, чем при разложении фосфорита в воде, что вероятно объясняется меньшим пересыщением ионов Ca^{2+} , средняя длина кристаллов 80-240 мкм.

По истечении 40 минут исходного сырья не наблюдается. При этом наблюдается две группы кристаллов: мелкие, образовавшиеся в результате разложения остатков исходного сырья и крупные длиной до 300 мкм и шириной порядка 22-26 мкм.

Анализ отбора пробы после одного часа показал, что мелкие кристаллы продолжают расти, а крупные увеличиваются по толщине максимально до 30-36 мкм и лишь незначительно по длине.

Отбор двухчасовой пробы показал, что общее количество мелких кристаллов значительно уменьшилось, их размеры увеличились с 50-100 мкм до 80-180 мкм. Длина у крупных кристаллов остается неизменной, увеличивается лишь толщина до 40 мкм. Трех и четырехчасовая проба показывает, что все образовавшиеся кристаллы фосфогипса увеличиваются только по толщине (20-44 мкм).

По окончании процесса наблюдается появление небольшого количества кристаллов мелких размеров, чем при отборе предыдущей пробы. Это происходит за счет начала процесса перекристаллизации.

При разложении фосфорита в 21% P_2O_5 в течение 20 минут кристаллов не наблюдается, характерно только появление зародышей. При этом количество разложившегося исходного сырья не более 60-62%.

По истечении 40 минут количество исходного сырья в реакционной массе составляет около 20%. При этом наблюдается образование геля монокальций фосфата и образование небольшого количества мелких кристаллов.

При 60-минутной пробе наблюдается образование отдельных кристаллов длиной 140-260 мкм и толщиной 8-24 мкм, а также большое количество мелких кристаллов. Также наблюдаются остатки исходного сырья (до 10%). При двухчасовой пробе наблюдается не-большое количество геля монокальций-фос-

фата, исходного сырья не наблюдается. Средний размер кристаллов увеличился в два раза максимально по длине до 450-600 мкм и толщине до 16-44 мкм. Количество мелких кристаллов очень мало. Четырехчасовая проба показала, что крупные кристаллы перестали расти и заметно увеличились в размере мелкие кристаллы. Длина кристаллов фосфогипса составляет 250-800 мкм, толщина максимум до 60 мкм. Также наблюдаются отдельные гелиевые частицы.

По истечении пяти часов кристаллы имеют однородную структуру, очень крупные. Средний размер кристаллов 300-800x30-70 мкм. Гель монокальций фосфата полностью отсутствует. При разложении апатита в 21% P_2O_5 при 70°C в течении 20 минут наблюдается большое количество мелких кристаллов длиной до 100 мкм, а также около 40% геля монокальций фосфата. По истечении сорока минут роста кристаллов не наблюдается. Происходит только разложение оставшегося геля монокальций фосфата. Отбор 60-минутной пробы показал, что количество геля монокальций фосфата уменьшилось до 10%. При этом кристаллы фосфогипса увеличились в размере до 140x10 мкм. Анализ двух- и трехчасовой проб показал, что средний размер кристаллов увеличился в полтора раза максимум до 160 мкм в длину, ширина кристаллов не меняется. Имеются следы неразложившегося геля.

Отбор четырехчасовой пробы показал, что увеличились размеры кристаллов до (80-200) x(12-20) мкм. Кристаллы тонкие и имеют однородную структуру. По истечении шести часов видно, что кристаллы фосфогипса увеличились только по толщине на 2-4 мкм.

По окончании процесса разложения апатита (семичасовая проба) происходит только незначительное увеличение кристаллов в толщину. Максимальный размер кристаллов достигает 220 мкм. Из полученных экспериментальных данных видно, что размеры кристаллов, полученных при разложении фосфорита значительно превосходят размеры кристаллов, полученных в аналогичных условиях из апатита.

Особенность процесса кристаллизации сульфата кальция из фосфорита, содержащего карбонаты, объясняется тем, что кроме основной реакции разложения фосфорита – по урав-



При низких концентрациях веществ и относительно невысокой температуры скорость разложения карбонатов и фосфатов приблизительно одинакова. Однако с повышением температуры до 80°C скорость разложения карбонатов увеличивается быстрее. Поэтому как в начальной стадии процесса разложения, так до полного разложения карбонатов реакция (2) протекает быстрее реакции (1). В результате

нению реакции (1), протекает реакция взаимодействия карбонатов с серной кислотой – по уравнению реакции (2).

этого в начальный момент вся серная кислота взаимодействует с карбонатной составляющей фосфорита с выделением диоксида углерода и образованием в слое пены кристаллов гипса. При высокой скорости осаждения дигидрата сульфата кальция образуется много центров кристаллизации. Последнее приводит к образованию мелкокристаллического осадка и возрастанию неоднородности частиц осадка.

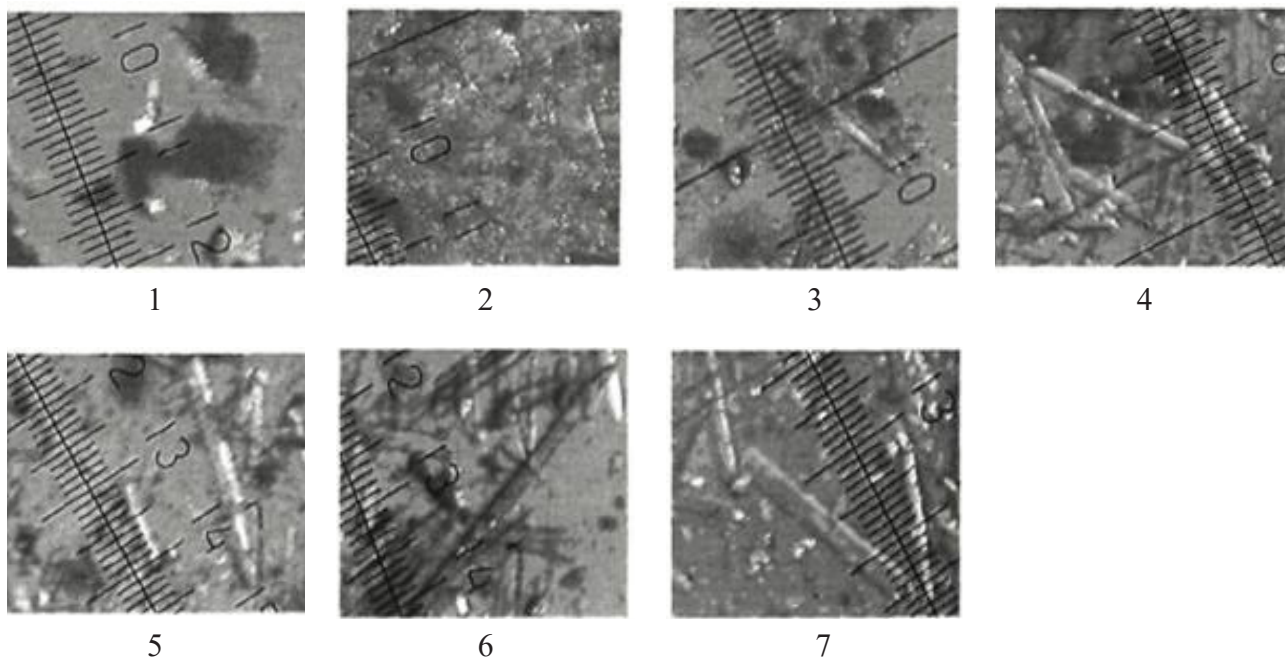


Рис. 2 – Фотографии процесса кристаллизации фосфогипса при разложении фосфатного сырья при 84°C
1-20 минут; 2-40 минут; 3-1 час; 4-2 часа; 5-3 часа; 6-4 часа; 7-5 часов
(цена деления шкалы микроскопа 20 мкм)

В действующих в промышленности технологиях проводится совместная дозировка апатита, фосфорита и раствора разбавления, имеющего повышенную концентрацию фосфорной кислоты. Указанные факторы приводят к обильному пенообразованию и как следствие к получению мелких трудно фильтруемых кристаллов. Это в свою очередь де-

лает технологию низко производительной по причине уменьшения производительности стадии фильтрации и отжима пульпы. Выполненное исследование показало, что проведение процесса раздельного разложения апатита и фосфорита с разложением фосфорита в разбавленных растворах фосфорной кислоты при концентрации свободной серной кислоты 0,6-

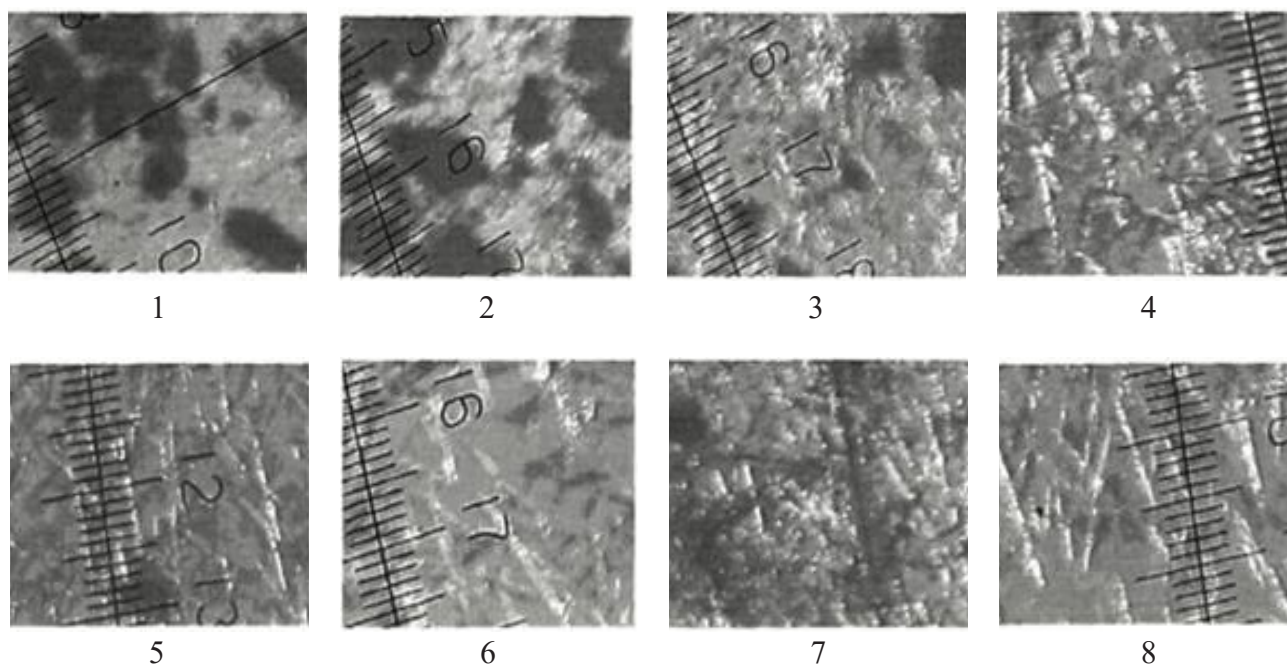


Рис. 3 – Фотографии процесса кристаллизации фосфогипса при разложении фосфатного сырья при 70°C

1-20 минут; 2-40 минут; 3-1 час; 4-2 часа; 5-3 часа; 6-4 часа; 7-6 часов; 8-7 часов (цена деления шкалы микроскопа 20 мкм)

1,0%, позволяет получать хорошо ограненные крупные кристаллы фосфогипса, которые легко отжимаются и фильтруются.

На рисунке 4 показана зависимость степени разложения фосфорита от концентрации серной кислоты (экспериментальные данные).

С увеличением концентрации серной кислоты эффективность разложения фосфорита увеличивается и достигает максимального значения при концентрации H_2SO_4 в растворе 2,5%.

Затем при дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 в пределах – 2,5-25% степень разложения фосфорита практически не зависит от концентрации серной кислоты, что позволяет эффективно проводить процесс разложения фосфорита при начальной концентрации серной кислоты в указанном диапазоне.

При $[H_2SO_4]$ более 25% эффективность процесса разложения резко уменьшается. Последнее объясняется тем, что наступает пере-сыщение раствора сульфатом кальция.

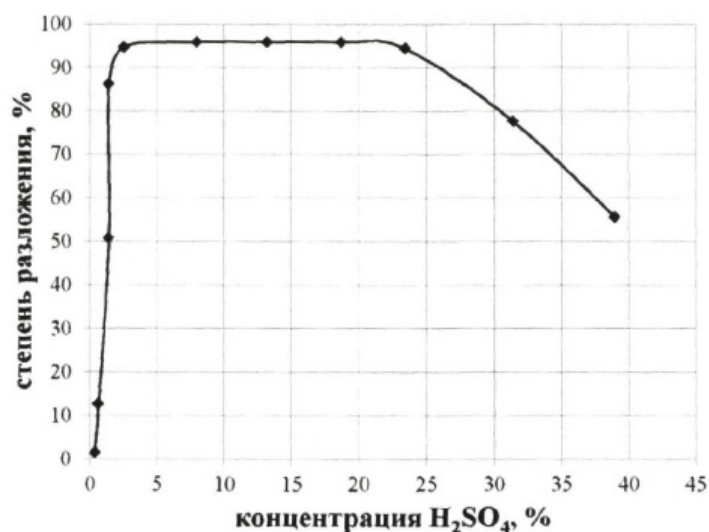


Рис. 4 – Зависимость степени разложения фосфорита за 15 минут от концентрации серной кислоты при соотношении Ж : Т = 2,5 : 1

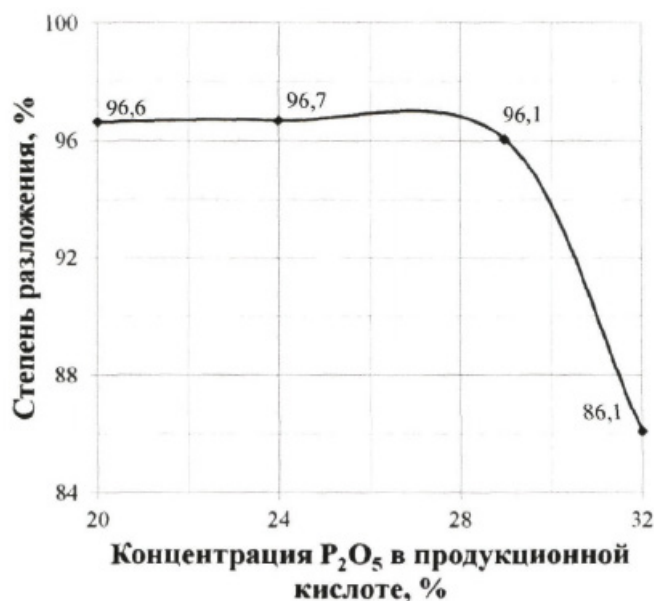


Рис. 5 – Зависимость степени разложения апатитового концентрата от концентрации P_2O_5 в кислоте при температуре $80^\circ C$ и времени разложения 3 часа $SO_3 = 1,6\%$

На рисунке 5 показана зависимость степени разложения апатита от концентрации фосфорной кислоты (данные опытно-промышленных испытаний).

Видно, что эффективное разложение апатита протекает при концентрации фосфорной кислоты до $29\% P_2O_5$. При этой концентрации производственной кислоты степень разложения апатитового концентрата достигает $96,1\%$.

Заключение

Макромеханизм процесса разложения апатита протекает через стадию образования растворимого промежуточного продукта – монокальцийфосфата. Данный факт обусловлен с одной стороны ускорением разложения апа-

тита за счет большего модуля и присутствия серной кислоты, и с другой стороны за счет увеличения наблюдающегося индукционного периода выделения гипса при увеличении соотношения Ж:Т. Таким образом увеличение соотношения Ж:Т позволяет проводить процесс в принципиально новых условиях и кинетически полностью разделить стадии разложения апатита и кристаллизации гипса. Микроскопические исследования процесса разложения фосфатного сырья подтверждают, что разложение фосфорита и разложение апатита при соотношении Ж:Т = 2,5, которое характерно для производственных условий, протекает без видимого образования корочки фосфогипса на разлагающихся кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
2. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б.А. Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.
3. Akhmetov I.K., Bobir N.M., Fert M.I., Tyurekhodzhaeva T.Sh. Issues of complete use of Karatau basin phosphate rock materials // Compr. Use Mineral Raw Mater. – 1981. – P. 59-62. Соколовский А.А. Технология минеральных удобрений и кислот / А.А. Соколовский, Е.В. Яшке. – М.: Химия, 1979. – 384 с.
4. Елкондиева Г.Б. Каратауский бассейн – крупнейшая фосфатная сырьевая база Евразии //

Фосфатное сырье: производство и переработка: Материалы Международной научно-практической конференции, 17 мая 2012 г. / Сост. В.И. Суходолова. – М., 2012. – С. 21-30.

5. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов/ Под ред. И.К. Кротовой. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
6. Сахаров Ю.Н. Механизм и кинетика разложения фосфатного сырья. / Ю.Н. Сахаров А.Ф. Махоткин И.А. Махоткин А.И. Ситкин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №11. – С.18-22.