

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ФОСФОРИТОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА ЦИКЛИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

¹Молдабеков Ш.М., ¹Жантасов К.Т., ¹Жанмолдаева Ж.К., ¹Алтыбаев Ж.М.,
²Балабеков О.С., ²Кобланова О.

¹Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова, Шымкент,
e-mail: k_zhantasov@mail.ru;

²Южно-Казахстанский государственный педагогический институт, Шымкент

Приведены результаты исследования по кинетике фосфорнокислотного разложения низкокачественных фосфоритов Чилисайского месторождения с получением двойного суперфосфата циклическим методом. Проведены исследования по фосфорно-кислотному разложению при температуре 298, 353 и 373 К в течение 60-5400 сек при норме избытка расхода кислоты 500-600% от стехиометрии и кристаллизации монокальций фосфата путем сульфатизации 93-93% серной кислотой. Повышение температуры процесса увеличивает степень разложения до 0,9958 при 368 К. Приведены кривые изменения скорости реакции от времени и температуры. Процесс сульфатизации протекает при термостатированных условиях не более 233 К. После 4 цикла устанавливается стабилизация состава оборотной кислоты, что объясняется выведением из состава оборотной фосфорной кислоты соединения железа и алюминия в составе нерастворимого остатка и гипса.

Ключевые слова: фосфорнокислотное разложение, Чилисайский фосфорит, корость реакции, избыток кислоты, сульфатизация, фильтрат, диамонийфосфат

KINETICS OF DECOMPOSITION OF LOW-QUALITY PHOSPHORITES BY PHOSPHORIC ACID AND PRODUCTION OF DOUBLE SUPERPHOSPHATE BY CYCLIC METHOD

¹Moldabekov S.M., ¹Zhantasov K.T., ¹Zhanmoldayeva Z.K., ¹Altybayev Z.M.,
²Balabekov O.S., ²Koblanova O.N.

¹The South Kazakhstan state university of M. Auezov, Shymkent, e-mail: k_zhantasov@mail.ru;

²South-Kazakhstan State pedagogic institute, Shymkent

The results of research on kinetics of phosphorous-acid decomposition of low-quality phosphorites of the Chilisay field with production of double superphosphate by a cyclic method are given. The Researches on phosphorous-acid decomposition are conducted at a temperature of 298, 353 and 373 K during 60-5400 sec. at standard of surplus of a consumption of acid of 500-600% from a stoichiometry and crystallization of phosphate monocalcium by a sulfatization of 93-93% by sulfuric acid are carried out. Temperature increase of process increases degree of decomposition to 0,9958 at 368 K. Curve changes of speed of reaction from time and temperature. Process of a sulfatization proceeds under temperature-controlled conditions no more than 233 K. After 4 cycles the stabilization of composition of reverse acid that is explained by removal from composition of reverse phosphoric acid of compound of iron and aluminum as a part of the insoluble rest and plaster are established.

Keywords: phosphorous-acid decomposition, Chilisay phosphorite, reaction scabs, excess of acid, sulfatization, filtrate, diammonium phosphate

Совершенствование существующих методов производства минеральных удобрений имеет большое народнохозяйственное значение. Поиски условий и средств интенсификации переработки природных фосфатов, более полного использования фосфатного сырья, снижения себестоимости удобрений требуют дальнейшего изучения физико-химических свойств фосфорно-кислотных систем, скорости и механизма взаимодействия природных фосфатов с кислотами.

Исследования скорости и механизма разложения природных фосфатов в незагустеваяющих пульпах [1-3] позволили предложить ряд новых, так называемых циклических способов производства минеральных удобрений, в которых предусматривается разложение фосфатного сырья большим из-

бытком фосфорной кислоты. Важное преимущество этих методов заключается в возможности применения их для переработки низкокачественного и некондиционного фосфатного сырья на высококонцентрированные фосфорные удобрения.

Одним из таких видов сырья являются чилисайские фосфориты, играющие сметную роль среди отечественных низкосортных фосфатных руд.

Для создания новых технологий переработки чилисайских фосфоритов на высококонцентрированные фосфорные удобрения необходимы данные о кинетике их разложения большим избытком фосфорной кислоты, которые в литературе отсутствуют.

Цель работы. Выяснение кинетических закономерностей разложения чилисайских фосфоритов фосфорной кислотой, взятой

в большом избытке по сравнению со стехиометрией протекающих реакций с интервалом 75–95 °С.

Экспериментальная часть. В экспериментах в качестве исходного сырья использовали образец чилисайской муки следующего состава, %: P_2O_5 17,72; SiO_2 (нерастворимый остаток) 37,5; CaO 30,3; MgO <0,3; CO_2 3,56; Fe_2O_3 1,26; Al_2O_3 1,29; F_2 3,38. Причем 68,9% от общего содержания P_2O_5 находится в усвояемой форме. Для разложения использовали фосфорную кислоту концентрации 40,6% P_2O_5 , взятую с нормой 500% от стехиометрически необходимого количества на образование монокальций фосфата.

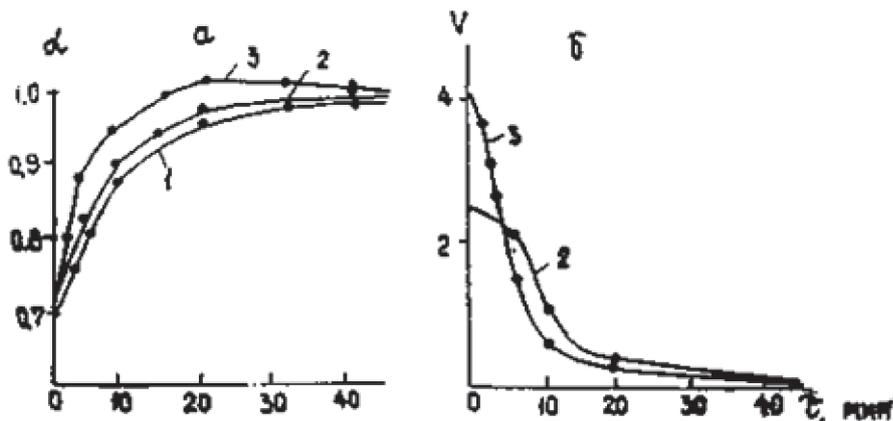
Опыты проводили на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реактора емкостью 300мл с отверстиями на крышке для загрузки материалов и замера температуры раствора по мере протекания процесса, с центральной горловиной, в которой установлен обратный холодильник с мешалкой.

Термостатированный реактор заполняли определенным количеством фосфорной кислоты и включали мешалку. По достижении заданной температуры в него загружали рассчитанное количество фосфорита. Разложение проводили при 348, 353, 368 °К в течение 1-45 мин. По истечении определенного промежутка времени реакцию останавливали путем добавления в пульпу слабого раствора $NaOH$ для охлаждения и нейтрализации избыточного количества фосфорной кислоты. Затем пульпу фильтровали, осадок промывали, сушили и определяли в нем остаточное содержание P_2O_5 по известным методам.

Коэффициент разложения определяли по формуле

$$\alpha = 1 - \frac{m_0 / m_{\phi} (C_{об}^0 - C_y^0)}{C_{об}^{\phi}}$$

где m_0 – масса осадка, г; m_{ϕ} – исходная масса фосфорита, г; $C_{об}^0$ – содержание P_2O_5 , %: общего в осадке $C_{об}^0$; усвояемого в осадке C_y^0 ; общего в исходном сырье $C_{об}^{\phi}$



Зависимость степени (а) и скорости (б) разложения чилисайского фосфорита от времени при различных температурах, норма H_3PO_4 – 500% $T^{\circ}C$ - 1 – 75 2 – 80-3-95

Результаты опытов по определению скорости разложения чилисайских фосфоритов представлены на рисунке и в таблице.

Из данных рисунка, а видно, что с повышением температуры процесса степень разложения увеличивается и при 368 К достигается практически полное разложение фосфорита ($\alpha=0,9958$), при 353 и 348 К коэффициент разложения за это же время составляет соответственно 0,9729 и 0,9633.

Увеличение продолжительности процесса также повышает степень разложения фосфорита, в особенности впервые

10–15 мин, дальнейшее же увеличение времени процесса не приводит к существенному повышению степени разложения.

Экспериментальные данные, приведенные на рисунке, а, позволили определить порядок реакции, рассчитать константу скорости и кажущуюся энергию активации реакции разложения чилисайских фосфоритов большим избытком фосфорной кислоты.

Скорость реакции (V) определяли как тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс. Для определения порядка реакции приме-

нили общепринятый метод [5] аналитического решения уравнения (2). Порядок реакции при 353 К равен 1,2; при 368 К – 1,1.

Кривые изменения скорости реакции от времени при 80 и 95 °С приведены на рисунке, б. Скорость реакции уменьшается с течением времени. Лимитирующей стадией разложения является, по-видимому, диффузия

фосфорной кислоты через слой продуктов реакции. В начале обработки, когда поверхность фосфорита свободна, скорость реакции максимальна, затем по мере нарастания толщины слоя продуктов реакции диффузия жидкого реагента через этот слой затрудняется, скорость процесса падает и постепенно приближается к постоянному значению.

Кинетика разложения чилисайского фосфорита фосфорной кислотой концентрации 40,6% P₂O₅ и норме 500%

<i>t</i> , мин	Степень разложения, с	V	IgV	1-a	Ig(1-a)	<i>K</i> , мин ⁻¹
80 °С (353 К)						
5	0,7957	2,25	0,352	0,2043	-0,689	15,13
7	0,8350	2,057	0,313	0,165	-0,783	17,87
10	0,8927	1,15	0,061	0,1073	-0,969	16,75
12	0,9153	0,78	-0,109	0,085	-1,072	15,05
15	0,9320	0,59	-0,229	0,068	-1,168	14,86
20	0,9544	0,35	-0,456	0,046	-1,341	14,23
Среднее 15,65 95 °С (368 К)						
5	0,8734	2,13	0,327	0,127	-0,898	20,65
7	0,9021	1,59	0,201	0,098	-1,009	20,49
10	0,9467	0,74	-0,128	0,053	-1,273	18,75
12	0,9560	0,598	-0,223	0,044	-1,356	18,57
15	0,9709	0,436	-0,36	0,029	-1,536	21,36
20	0,9834	0,225	-0,648	0,017	-1,781	20,41
Среднее 20,04						

Результаты расчета кинетических параметров процесса представлены в таблице. Среднее значение констант скорости для 80 и 95 °С составило соответственно 15,65 и 20,04 мин⁻¹. Кажущуюся энергию активации определили из зависимости изменения константы скорости от температуры. Она составляет 18,24 кДж/моль, что также подтверждает диффузионный характер процесса.

Таким образом, была изучена кинетика разложения чилисайских фосфоритов большим избытком фосфорной кислоты при 348-368 К. Определены кинетические параметры разложения: порядок реакции, константы скорости реакции, кажущаяся энергия активации. Показано, что разложение чилисайского фосфорита происходит довольно быстро (за 25-30 мин). Это можно объяснить тем, что фосфатная составляющая этих фосфоритов представлена в виде не столь прочного как кальцийфторapatит минерала – курскита.

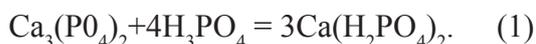
Чилисайское месторождение является второй по значению фосфатной сырьевой базой Казахстана после фосфоритов бассейна Каратау [6]. До недавнего времени единственный путь использования этого сырья – производство малоэффективной фосфоритной муки, содержащей 7-8% P₂O₅ и значительное количество (до 50%) примесей, в основном SiO₂. В настоящее время из-за нерешенности вопросов эффективного обогащения руды выпуск чилисайской фосмуки прекращен. В связи же с необходимостью обеспечения западных регионов Казахстана фосфорными удобрениями вопрос изыскания новых рациональных способов переработки фосфоритов Чилисай приобретает особую актуальность, например, циркуляционный способ переработки низкокачественного и некондиционного фосфатного сырья на двойной суперфосфат (ДС).

Сущность метода заключается в разложении фосфорита при 348-373 К большим

избытком оборотной концентрированной фосфорной кислоты, отделении нерастворимых примесей при температуре не ниже 348° К, охлаждении раствора и кристаллизации монокальцийфосфата (МКФ), отделении кристаллов МКФ, которые после нейтрализации, грануляции и сушки выдают в качестве готового продукта. Из маточного раствора, содержащего фосфорную кислоту и МКФ, путем взаимодействия с серной кислотой получают гипс и фосфорную кислоту, последнюю возвращают на растворение фосфатного сырья. Наиболее важные преимущества этого метода – практически полное разложение сырья (99-100%) и возможность получения высококонцентрированного фосфорного удобрения из некондиционного фосфатного сырья без его предварительного обогащения.

В лабораторных условиях проведены исследования по обработке оптимальных параметров циклического метода получения ДС из чилисайских фосфоритов. Использовали образец мытой чилисайской фосфоритной муки следующего состава, мас. % : P_2O_5 – 17,72; CaO – 30,3; MgO – 0,3; Fe_2O_3 – 1,29; Al_2O_3 – 1,23; CO_2 – 3,56; нерастворимый остаток – 37,5.

Для осуществления процесса разложения чилисайского фосфорита необходимо было подобрать такие условия, при которых образовался бы близкий к насыщению или насыщенный раствор МКФ в фосфорной кислоте, а при его охлаждении состав системы не попадал бы в поле кристаллизации дикальцийфосфата. Расчеты проводили по диаграмме растворимости системы CaO – P_2O_5 – H_2O [7]. Искомая концентрация фосфорной кислоты для разложения в интервале 348 – 373° К составила 39- 11% P_2O_5 , минимальная норма кислоты – 420% от стехиометрически обходимого для образования МКФ по реакции



Влияние примесей не учитывали ввиду большого избытка фосфорной кислоты. Для определения условий, позволяющих полностью регенерировать фосфорную кислоту и вернуть ее на разложение, таким образом, замкнув цикл, необходимо было изучить влияние нормы фосфорной кислоты на выход МКФ при одном и том же времени разложения, температуре и времени кристаллизации МКФ. Ранее нами была изучена кинетика разложения чилисайских

фосфоритов большими избытками (норма 450 – 550%) фосфорной кислоты концентрации 40% P_2O_5 при 348-368 К [8].

Опыты проводили следующим образом: навеску фосфорита обрабатывали разными количествами фосфорной кислоты, причем перед опытами фосфорит декарбонизировали частью фосфорной кислоты, необходимой для разложения [9]. Разложение фосфорита проводили при 363 – 368 К в течение 40 мин. Затем на обогреваемом вакуум-фильтре отделяли нерастворимый остаток, охлаждали фильтрат до 35-40° С и отмечали время начала кристаллизации МКФ. Через определенное время отделяли на вакуум-фильтре кристаллы МКФ, взвешивали, анализировали на содержание P_2O_5 по известной методике [4]. В ходе экспериментов установлено, что при соблюдении указанных условий процесса кристаллизация МКФ начинается через 15 – 20 мин после охлаждения раствора до 40° С и практически заканчивается через 60 – 90 мин в зависимости от количества кислоты.

Результаты опытов показали, что в интервале 440 – 500% фосфорной кислоты выпадает значительное количество МКФ, превышающее необходимое для вывода из цикла по разработанной технологии. В пределах 520 -570% фосфорной кислоты можно выделить количество МКФ, соответствующее или близкое по P_2O_5 количеству вводимого сырья. Эксперименты показали, что при 520-560% H_3PO_4 увеличение продолжительности кристаллизации МКФ более 90 мин повышает количество выпадающих кристаллов. При норме фосфорной кислоты 570% за 90 мин кристаллизация МКФ практически заканчивается, 580-600% – скорость кристаллизации и выход МКФ резко снижаются, что связано с уменьшением пересыщения раствора по монокальцийфосфату.

Таким образом, при разложении чилисайских фосфоритов для получения ДС циклическим методом оптимальными условиями следует считать 570% H_3PO_4 от стехиометрически необходимого по реакции (1), температуру – 363 – 368° К, τ – 40 мин, время кристаллизации МКФ при 313° К – 90 мин. При соблюдении этого режима количество P_2O_5 , выводимое с осадком МКФ, приблизительно равно P_2O_5 , вводимому с фосфоритам.

Завершающей стадией циклического способа получения ДС является сульфати-

зация маточного раствора после отделения кристаллов МКФ серной кислотой с получением гипса и фосфорной кислоты, возвращаемой после отделения сульфата кальция на стадию разложения фосфорита. Количественные данные о скорости кристаллизации сульфата кальция из концентрированных растворов МКФ в фосфорной кислоте после

обработки серной кислотой в литературе практически отсутствуют. В целях уменьшения количества вводимой в оборотную фосфорную кислоту воды сульфатизацию раствора проводили серной кислотой концентрации 92 – 93 %. Количество ее необходимое для разложения МКФ, содержащегося в растворе, рассчитывали по реакции:



Предварительными опытами выявлено, что при применении концентрированной серной кислоты температура процесса резко повышается до 353 – 368 К за счет тепла реакции, что приводит к образованию мелких труднофильтруемых кристаллов. Учитывая это обстоятельство, процесс сульфатизации раствора МКФ вели в термостатированных условиях при температуре, не превышающей 323 – 333 К. Через определенные промежутки времени после введения серной кислоты пипеткой, снабженной фильтром, отбирали пробы раствора и анализировали их на со-

держание SO_4^{2-} по известной методике [4]. По остаточному содержанию ионов сульфата кальция в жидкой фазе судили о скорости протекания реакции взаимодействия МКФ с серной кислотой. Процесс считали законченным, когда количество SO_4^{2-} в жидкой фазе становилось постоянным. Результаты опытов по определению скорости сульфатизации раствора МКФ в фосфорной кислоте, представленные ниже, показывают, что реакция разложения МКФ протекает очень быстро и практически заканчивается за 15–20 мин ($T = 323 - 333 \text{ K}$, $\text{CH}_2\text{SO}_4 - 92,8\%$):

τ, мин	5	10	12	15	18	20
Содержание SO_4^{2-} в жидкой фазе, %	5,75	3,15	0,70	0,36	0,35	0,35

В целях отработки технологического режима в лабораторных условиях было проведено 7 циклов получения ДС из чилисайского мытого концентрата вышеуказанного состава. Навеску фосфорита декарбонизировали фосфорной кислотой, затем разлагали при 90-95 °С в течение 40 мин. В первом цикле для разложения использовали термическую фосфорную кислоту концентрации 40,6 % P_2O_5 . Затем пульпу расфилтровывали при 353-368 °С. Осадок промывали водой, сушили, взвешивали и анализировали на P_2O_5 . Фильтрат после отделения нерастворимого остатка охлаждали до 40 °С и выдерживали при медленном перемешивании 90 мин. Образовавшиеся кристаллы МКФ отфильтровывали, осадок взвешивали и анализировали на P_2O_5 , H_3PO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Затем нейтрализовали известняком концентрации 96 % CaCO_3 , сушили при 373-378 К и анализировали на содержание всех форм P_2O_5 , а также F, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 по известным методикам [4]. Фильтрат взвешивали, анализировали на содержание $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и H_3PO_4 , затем обрабатывали H_2SO_4 концентрации 92-93 % при температуре, не превышающей 60 °С, к течение 20 мин. Осадок отфильтро-

вывали, промывали горячей (343-353 К) водой, сушили, анализировали на P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , F. Фильтрат, полученный после отделения сульфата кальция (оборотная фосфорная кислота), взвешивали, анализировали на содержание $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , F и возвращали на стадию разложения фосфорита.

Результаты исследования. Результаты опытов показали, что после 4 цикла устанавливается режим, позволяющий полностью регенерировать фосфорную кислоту (при смешении оборотной фосфорной кислоты с промывными водами, полученными после трехкратной промывки нерастворимого остатка и сульфата кальция) и возвращать ее на стадию разложения. ДС после нейтрализации и сушки содержит, мас. %: P_2O_5 $_{\text{общ}}$ – 50,4–51,0; P_2O_5 $_{\text{общ}}$ 48,7–49,1; P_2O_5 $_{\text{водн}}$ 46,5 – 47,0; P_2O_5 $_{\text{св}}$ 0,65 – 0,72. Нерастворимый остаток и гипс содержат 0,3–0,5 % P_2O_5 $_{\text{водн}}$. Результаты анализов оборотной фосфорной кислоты, представленные в таблице, показывают, что в ней не происходит значительного повышения содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, F с увеличением количества циклов. Эти пределы не оказывают заметного влияния на техно-

логический режим. Стабилизация состава и вязкости оборотной кислоты после 4 цикла объясняется тем, что соединения железа

и алюминия, приходящие с фосфоритом, выводятся из цикла с нерастворимым остатком, монокальцийфосфатом и гипсом.

Состав оборотной фосфорной кислоты, %

№ цикла	H_3PO_4	$Ca(H_2PO_4)_2$	P_2O_5 общ	H_2SO_4	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	F	Вязкость H_3PO_4 сПз
1	65,30	0,31	47,94	Отс.	Отс.	0,34	Отс.	0,9	2,77
2	68,25	0,09	49,43	Отс.	Следы	0,41	Отс.	0,12	2,85
3	61,25	Отс.	44,40	0,14	0,04	0,38	Следы	0,13	2,98
4	62,71	Отс.	45,44	0,13	0,03	0,30	Следы	0,15	3,10
5	61,42	0,13	44,55	Отс.	0,06	0,31	Следы	0,21	3,30
6	60,78	Отс.	44,10	0,09	0,07	0,35	Следы	0,23	3,31
7	63,20	Отс.	45,80	0,17	0,06	0,37	Следы	0,19	3,30

Проведенные исследования показали возможность использования разработанного циклического способа для получения двойного суперфосфата из чилисайских фосфоритов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Позин М.Е., Копылев Б.А., Ван-Ли-Шэн и др. Способ получения двойного суперфосфата: А. с. 343969, кл. С 05 В 1/04. Опубл. 14.08. 72. Б. И. 1972. № 21.

2. Спиридонова И.А., Овчинников И.В., Яхонтова Е.Л. и др. // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1987. Вып. 145. С. ПО.

3. Классен П.В., Самигуллина Л.И., Харитонов А.Б. Обогащение и переработка фосфоритов Чилисайского месторождения // Обзорная информация. Серия «Серная кислота и минеральные удобрения». М., 1988. 33 с.

4. Кальман ф. Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М., 1963. 352 с.

5. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.В. Термодинамические свойства веществ. – Л., 1977.

6. Фосфатные руды Казахстана. – Алма-Ата, 1990.

7. Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. – М., 1982.

8. Ахматова С.О., Шапиро Л.Д., Молдабеков Ш.М. Кинетика разложения Чилисайских фосфоритов фосфорной кислотой // Компл. исполз. минер. сырья. 1992, № 11. С. 29 – 32.

9. Шапиро Л.Д., Молдабеков Ш.М., Ахметова С.О., Беляева Н. С, Сандыбаев С.С. Изучение процесса декарбонизации Чилисанского фосфорита фосфорной кислотой // Компл. исполз. минер. сырья. 1992. № 9. С. 54 – 57.