

УДК 661.152

ПРОЦЕС КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ СІРІЙСЬКОГО ФОСФОРИТУ

Р.М. Клименко

Аспірант*

Контактний тел.: (0542) 68-39-65, 095-175-13-42

E-mail: klimenko@sumykhimprom.org.ua

В.І. Тошинський

Доктор технічних наук, професор, завідувачий кафедрою*

Контактний тел. (057) 707-66-87

С.В. Дудка

Аспірант*

*Кафедра автоматизації хіміко-технологічних систем і екологічного моніторингу

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Контактний тел. (0542) 61-04-67

В статті представлено результати дослідження процесу сірчано- та фосфорнокислотного розкладу сірійського фосфориту – сировини промисловості мінеральних добрив. Встановлено оптимальну концентрацію SO_3 у рідкій фазі пульпи розкладу та функціональну залежність ступеню розкладу від основних технологічних параметрів

Ключові слова: фосфорит, кислотний розклад, сульфатний режим, фосфорна кислота

В статье представлены результаты исследования процесса серно-фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита – сырья промышленности минеральных удобрений. Установлена оптимальная концентрация SO_3 в жидкой фазе пульпы разложения и функциональная зависимость степени разложения от основных технологических параметров

Ключевые слова: фосфорит, кислотное разложение, сульфатный режим, фосфорная кислота

The article touches upon the results of researches of sulfuric- phosphoric acid decomposition of Syrah phosphourites, which are the raw material of the mineral fertilizers. Optimal concentrations of SO_3 in liquid phase of decomposition's slurry and functional dependence of degree of decomposition from basic technologies variable are determined

Key words: phosphourites, acid decomposition, sulfate process, phosphoric acid

Вступ

Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив ґрунтується на використанні природної фосфатної сировини – апатитів та фосфоритів. Україна має значні запаси фосфатвмісної сировини, однак з причини низького вмісту у них P_2O_5 (до 6 – 8%) впродовж 15-20 років вони не можуть розглядатися як сировина, що має промислове значення.

Традиційною для України фосфатною сировиною раніше були російські апатитові концентрати. Однак в силу ряду причин їх поставка на сьогоднішній день повністю призупинена. Це привело до необхідності проведення дослідницьких робіт, спрямованих на залучення у виробництво альтернативних видів сировини, перш за все фосфоритів різних родовищ Близького Сходу та Північної Африки [1, 2, 3, 4].

Переробка природних фосфатів здійснюється такими основними способами [5]: механічне подріб-

нення фосфату, термічні способи та кислотні методи переробки, що отримали найбільше розповсюдження у технології мінеральних добрив. Основою даного способу переробки фосфатної сировини є процесі введення нерозчинних фосфатів кальцію у розчинні гідрофосфати або у ортофосфорну кислоту. Як правило, для реакції кислотного розкладу фосфату використовують азотну, сірчану та фосфорну кислоти [5].

Метою даної роботи є дослідження процесів сірчано- та фосфорнокислотного розкладу перспективної фосфатної сировини – сірійського фосфориту.

Матеріал та результати досліджень

Лабораторні дослідження процесу сірчано-кислотного розкладу сірійського фосфориту проводились з використанням сірчаної кислоти концентрацією 70%. Час загрузки фосфориту і кислоти 60 хв.; час дозріван-

ня сульфату кальцію 3 години. Співвідношення Р/Т витримувалось на рівні 1,5 – 2,3. Для забезпечення проведення розкладу в умовах дигідратного режиму температура підтримувалась на рівні 72 – 76°C.

Синтезована в лабораторних умовах пульпа сірчаноокислотного розкладу характеризувалася досить високими значеннями густини, яка складала 1,42 – 1,56 г/см³; густина фільтрату 1,275 – 1,310 г/см³. При цьому масова частка P₂O₅ у фільтраті пульпи знаходилась у межах 25,0 – 26,5%. Досягнутий коефіцієнт розкладу K_p складає 94,3 – 95,6%, коефіцієнт відмивки K_{відм.} 96,9 – 99,2%.

Важливим технологічним показником процесу сірчаноокислотного розкладу фосфатів є сульфатний режим – концентрація SO₃ у рідкій фазі пульпи. Оптимальний вміст SO₃ дозволяє отримати високі показники ступеню розкладу фосфатної сировини. При цьому зменшення концентрації SO₃ призводить до суттєвого зниження швидкості реакції; також це викликає інтенсифікацію процесів співкристалізації гідрофосфату кальцію у структурній решітці сульфата кальцію, що знижує ступінь відмивки фосфогіпсу. Навпаки, неоправдане збільшення вмісту SO₃ хоча й зменшує співкристалізацію, однак збільшує швидкість росту кристалів сульфату кальцію. Це не є бажаним, тому що призводить до утворення гіпсу на поверхні зерен фосфату, що гальмує подальше протікання реакції [6]. Оптимальна концентрація SO₃ у рідкій фазі пульпи для кожного виду сировини є індивідуальною; вона визначається як функція мінімізації втрат P₂O₅ від неповноти відмивки при недостатній кількості SO₃, та недостатнього розкладу сировини при його надлишку.

В проведених дослідженнях вміст SO₃ у рідкій фазі пульпи варіювався у межах 12 – 38 г/дм³. На рис. 1 і 2 приведено графіки залежності коефіцієнтів розкладу та відмивки від концентрації SO₃

Методами математичної статистики проведено обробку експериментальних даних з метою визначення кореляції між величинами K_p, K_{відм.} та концентрацією SO₃. В результаті були отримані наступні регресійні рівняння:

$$K_p = -0,0077 \cdot C(\text{SO}_3)^2 + 0,364 \cdot C(\text{SO}_3) + 91,2 \quad (1)$$

$$K_{\text{відм.}} = -0,0051 \cdot C(\text{SO}_3)^2 + 0,340 \cdot C(\text{SO}_3) + 93,2 \quad (2)$$

Дані рівняння задовільно описують залежність коефіцієнтів розкладу та відмивки при концентрації SO₃ у рідкій фазі пульпи 10 – 40 г/дм³.

Дослідження функцій (1) і (2) показало, що на інтервалі концентрації SO₃ у рідкій фазі пульпи 0 – 50 г/дм³ кожна з них характеризується наявністю максимуму. Для функції K_p=f(SO₃) він відповідає значенню 23,7 г/дм³ SO₃; при цьому коефіцієнт розкладу становить 95,6%. Функція K_{відм.}=f(SO₃) має максимум при 32,7 г/дм³ SO₃, що відповідає коефіцієнту відмивки 98,6%. Таким чином, підтримання сульфатного режиму в інтервалі 23 – 24 г/дм³ SO₃ для досягнення максимального коефіцієнту розкладу призводить до зменшення коефіцієнту відмивки за рахунок збільшення витрат водорозчинних форм P₂O₅ з фосфогіпсом. У той же час, проведення процесу розкладу з сульфатним режимом 32 – 33 г/дм³ SO₃ збільшує коефіцієнт відмивки при зниженні коефіцієнту розкладу фосфориту.

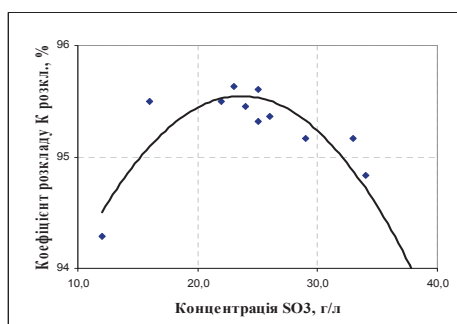
Для визначення умов, за яких коефіцієнт виходу K_{вих.} буде максимальним, проведена математична обробка функцій (1) і (2), в результаті чого встановлено функціональну залежність K_{вих.}=f(SO₃), рівняння якої наведено нижче:

$$K_{\text{вих.}} = -0,0124 \cdot C(\text{SO}_3)^2 + 0,680 \cdot C(\text{SO}_3) + 84,8 \quad (3)$$

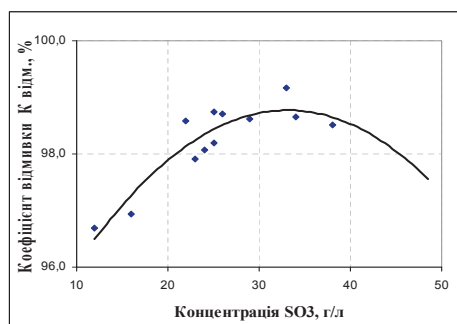
В інтервалі концентрації SO₃ 10 – 50 г/дм³ дана функція має максимум, що відповідає концентрації 27,4 г/дм³. Тому оптимальний сульфатний режим процесу сірчаноокислотного розкладу сірійського фосфориту відповідає 27 – 28 г/дм³ SO₃.

Кристалоптичне дослідження під мікроскопом структури фосфогіпсу, отриманого в даній серії дослідів, показало, що основна його частина представляє собою в достатній мірі крупні кристали дигідрату сульфату кальцію складу CaSO₄·2H₂O. Наряду з ним в незначній кількості відмічено присутність непрозорих зерен фосфатної породи, що є не прореагуваншою частиною фосфориту. Переважна більшість кристалів дигідрату сульфату кальцію мають ромбічну форму; розмір кристалів до 0,150 мм. На рис. 2 приведена фотографія типових кристалів, що отримують при сірчаноокислотному розкладі сірійського фосфориту. Ромбічна форма кристалів разом з відсутністю розбитих та дрібних часточок фосфогіпсу забезпечила високі показники процесу фільтрації. Встановлено, що при формуванні шару фосфогіпсу товщиною 40 мм, час фільтрації синтезованої пульпи не перевищує 30 с. При цьому величина питомого знімання фосфогіпсу складає 2,8 т/(м²·г).

Фосфорноокислотний розклад фосфориту представляє собою складний фізико-хімічний процес, основною якісною характеристикою якого є ступінь розкладу сировини α. Досліджено процес фосфорноокислотного розкладу сірійського фосфориту при 20, 50, 70 та 90°C. Концентрація фосфорної кислоти



а)



б)

Рис. 1. Залежність коефіцієнту розкладу (а) та коефіцієнту відмивки (б) від концентрації SO₃ у рідкій фазі пульпи

складала 27 % P_2O_5 ; норма кислоти $N=1,0$ від стехіометричної кількості.



Рис. 2. Кристали $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, отримані сірчано-кислотним розкладом сірійського фосфориту

Реакція розкладу фосфориту протікає у дві стадії; перша стадія характеризується більш значним ростом ступеню розкладу, ніж друга, і завершується впродовж 15 – 20 хв. Значне збільшення ступеню розкладу відмічено при підвищенні температури від 20 до 50°C; в діапазоні температур 70 – 90°C зміна ступеню розкладу не така суттєва.

Двостадійність реакції розкладу фосфориту можна пояснити виходячи з уявлень про механізм протікання даного процесу. Виділяються наступні основні стадії кислотного розкладу фосфориту [6]:

- дифузія йонів гідрогену H^+ до поверхні фосфату;
- взаємодія йонів гідрогену H^+ із складовими речовинами сировини;
- дифузія продуктів реакції з поверхні фосфату в об'єм реакційної маси.

В залежності від температурно-концентраційних умов проведення процесу розкладу можлива кристалізація продуктів реакції в реакційному об'ємі пульпи з подальшим осадженням новоутвореної фази на поверхні фосфату. З початком взаємодії фосфату з кислотою концентрація йонів гідрогену H^+ неперервно зменшується.

Так, за температури проведення процесу 20°C зменшення масової частки вільної кислотності складає з 21 до 9,3 % у перерахунку на P_2O_5 (у початковий та кінцевий моменти процесу розкладу фосфориту); для температур 50, 70 і 90°C зменшення вільної кислотності відповідно складає до 5,5; 4,3 і 3,8 % P_2O_5 . Водночас із зростанням ступеня нейтралізації рідкої фази пульпи на поверхні фосфату протікає утворення шару продуктів реакції, що характеризується високою проникністю. Саме ці два фактори є причиною суттєвого зниження швидкості реакції розкладу фосфату.

Розглядаючи фосфорнокислотний розклад фосфориту як гетерогенний процес, для описання його кінетичної моделі використаємо рівняння Єрофієва-Колмогорова, що для реакції розкладу фосфориту може бути представлено у вигляді:

$$\alpha_{\text{тек.}} = \alpha_{\text{макс.}} (1 - \exp(-K\tau^n)) \quad (4)$$

де: $\alpha_{\text{макс.}}$ – максимально досягнутий ступінь розкладу фосфориту; $\alpha_{\text{тек.}}$ – ступінь розкладу фосфориту в момент часу τ ; K, n – константи.

Статистичною обробкою експериментальних даних встановлені функціональні залежності ступеня розкладу фосфориту від основних технологічних параметрів: температури T , концентрації кислоти C та норми кислоти N .

Залежність ступеню розкладу α від температури процесу в діапазоні температур 20 – 95°C при $C=27\%$ P_2O_5 ; $N=1,0$ задовільно описується наступним рівнянням:

$$\alpha = -0,0052 \cdot T^2 + 0,937 \cdot T + 32,8 \quad (5)$$

Вплив концентрації фосфорної кислоти на величину ступеня розкладу визначається рівнянням виду:

$$\alpha = -0,1315 \cdot C^2 + 8,021 \cdot C - 42,1 \quad (6)$$

Дане рівняння задовільно описує процес розкладу в інтервалі концентрацій фосфорної кислоти 20 – 40% P_2O_5 при $t = 70^\circ\text{C}$; $N=1,0$.

Залежність ступеню розкладу від норми фосфорної кислоти виражається рівнянням:

$$\alpha = -2,948 \cdot N^2 + 20,318 \cdot N + 58,9 \quad (7)$$

Рівняння (4) описує процес розкладу при нормі фосфорної кислоти $N=1,0$ – 3,0 від стехіометричної кількості при $t = 70^\circ\text{C}$; $C = 27\%$ P_2O_5 .

Визначено оптимальні значення основних технологічних параметрів. Встановлено, що функція $\alpha=f(T)$ приймає максимальне значення при 90,1°C. Функція, що виражає залежність ступеню розкладу фосфориту від концентрації фосфорної кислоти, характеризується наявністю максимуму, що відповідає концентрації кислоти 30,5% P_2O_5 . В інтервалі $N=1,0$ – 3,0 функція $\alpha=f(N)$ характеризується відсутністю критичних точок, і відповідно не має максимуму. З огляду на це максимальна ступінь розкладу фосфориту буде відповідати максимальному значенню норми кислоти, яка при цьому повністю визначається вимогами по вмісту P_2O_5 у добриві.

Рівняння (5-7) задовільно описують процес розкладу фосфориту за умови, що температура процесу 70°C; концентрація фосфорної кислоти становить 27% P_2O_5 , а норма $N=1,0$. Однак значний інтерес представляє собою дослідження процесу розкладу фосфориту при інших значеннях даних параметрів. З цією метою було сплановано і реалізовано метод математичного факторного експерименту. Для цього було сформовано план факторного експерименту; у якості основних факторів обрано такі технологічні параметри:

- X_1 – температура процесу розкладу фосфориту;
- X_2 – норма фосфорної кислоти;
- X_3 – концентрація фосфорної кислоти.

Нульовими рівнями кожного з факторів були визначені наступні точки плану: $X_1: 50^\circ\text{C}$; $X_2: 2,0 N$; $X_3: 27\%$ P_2O_5 .

Областю визначення факторів були прийняті наступні інтервали:

$$X_1: 20 - 90^\circ\text{C}; X_2: 0,9 - 3,0 N; X_3: 25 - 31\% P_2O_5.$$

В результаті проведених обчислень встановлено значення коефіцієнтів обраних факторів та отримано емпіричне рівняння залежності ступеню розкладу від основних технологічних факторів:

$$\alpha = 0,450 \cdot T + 9,388 \cdot N + 1,166 \cdot C \quad (8)$$

Похибка розрахунку ступеню розкладу за рівнянням (8) не перевищує 10%, однак дане рівняння не дає змоги провести розрахунок ступеню розкладу фосфориту у більш широких межах технологічних параметрів; також дане рівняння не відображує фізичної суті процесу. Математична обробка результатів дослідження дозволила встановити функціональну залежність ступеню розкладу від температури T , концентрації кислоти C та норми кислоти N у більш широкому інтервалі їх значень. Рівняння функції $\alpha=f(T,N,C)$ набуває вигляду:

$$\alpha = -0,0128 \cdot T^2 + 1,7 \cdot T - 0,0408 \cdot C^2 + 2,4 \cdot C - 14,3 \cdot N^{-1} \quad (9)$$

Низька похибка розрахунку величини ступеню розкладу за рівнянням (9) вказує на адекватність за-

пропонованої моделі для опису процесу фосфорнокислотного розкладу сирійського фосфориту.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що сирійський фосфорит може бути ефективно використаний у виробництві фосфорної кислоти та мінеральних добрив кислотним методом. Математичною обробкою експериментальних даних визначено функціональні залежності коефіцієнтів розкладу та відмивки від концентрації SO_3 у рідкій фазі пульпи. Встановлено оптимальний сульфатний режим процесу сірчанокислотного розкладу фосфориту; що дозволить досягти максимальних значень коефіцієнту виходу.

Методом факторного експерименту встановлено залежність ступеню розкладу від основних технологічних параметрів. Дана функція дозволить розрахувати значення температури, концентрації та норми кислоти при заданій величині ступеню розкладу.

Література

1. Халасе К.Г., Тошинский В.И., Лобойко А.Я. Сравнительная оценка иорданских фосфоритов как сырья для получения фосфорной кислоты. // Химическая промышленность. – 1993. – №12. – С. 24-31.
2. Астрелін І.М., Л. Мебаркі, Толстопалова Н.М., Золотарьов О.Є.- Хімічний склад і фізико-хімічні властивості фосфоритів родовища Джебель Онк (Алжир) // Хімічна промисловість України. – 1999. – №6. – С. 8-13.
3. Тошинский В.И., Хариков А.М. Комплексная оценка реакционной способности алжирских фосфоритов. // Хімічна промисловість України. – 2002. -- №4. С. 3 – 5.
4. Карпович Э.А., Кий А.Н., Дмитриев Е.И., Вакал С.В. Сирийские фосфориты. Особенности переработки на удобрения. // Хімічна промисловість України. – 2004. – №2. – С. 35-39.
5. Методы переработки природных фосфатов / Л.Д. Пляцук, С.В. Вакал, Н.И. Андриенко // Вісн. Сум. Держ. Ун-ту. Сер. Техн. Науки. – 2006. - №5. С. 108 – 115.
6. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – Л.:Химия, 1981.