

О. Б. Дормешкин, доцент; Н. И. Воробьев, профессор;
Г. Х. Черчес, ст. науч. сотрудник; А. Н. Гаврилюк, аспирант

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ И ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

The results of acid decomposition researches of alternative kinds of the phosphatic raw materials are presented. The obtained data has allowed to establish physical and chemical features of acid decomposition of Karatau and the Syrian phosphorites, caused by distinction in mineralogical structure and properties of formed crystals of phosphogypsum.

The optimum technological conditions of acid decomposition process of the specified kinds of the phosphatic raw materials, providing achievement of the maximum degree of decomposition is proved at a minimum quantity of the liquid phase entered into process that allows to lower considerably power expenses at the subsequent stages of granulation and drying in obtaining phosphorus complex NP and NPK fertilizers.

Введение. Производство и применение комплексных удобрений является наиболее перспективным направлением, как в ведущих европейских странах, так и в мире вообще. Использование комплексных форм минеральных удобрений позволяет существенно снизить затраты на их подготовку, транспортировку, внесение, повысить равномерность распределения по площади поля. В условиях дефицита фосфорных удобрений применение комплексных удобрений позволяет решить проблему сбалансированности минерального питания для отдельных культур или групп культур. Сегодня производство комплексных удобрений должно быть ориентировано на получение максимального эффекта от их использования, что возможно при сбалансированном соотношении элементов минерального питания с учетом биологических особенностей возделываемых культур и состояния плодородия почв.

Следует отметить, что на фоне негативных общемировых тенденций, связанных с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок, дефицитом апатитового концентрата, одной из важнейших задач, стоящих перед учеными и производителями фосфорсодержащих удобрений республики является поиск альтернативных источников сырья, таких как фосфориты.

С учетом вышеизложенного особый интерес представляет изучение особенностей процесса кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Карагату, теоретическое и экспериментальное обоснование оптимального технологического режима разложения этих фосфоритов. Выбор данных источников сырья обусловлен тем, что в ходе переговоров, проведенных правительством Республики Беларусь с руководством Сирии, а также прямых переговоров руководства ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) в Сирии достигнута договоренность о заключении контракта на поставку указанных фосфоритов в республику. Кроме того, в настоящее время ведутся переговоры о

возможности поставки фосфоритов Карагату в страну. Данное сырье является для предприятия новым, поэтому в рамках заключенного хоздоговора кафедры с предприятием перед нами была поставлена задача изучить особенности кислотного разложения указанных видов сырья для условий ГХЗ.

Для решения обозначенной задачи рассмотрено влияние концентрации серной кислоты, продолжительности процесса разложения и соотношения реагирующих компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения фосфатного сырья.

Результаты исследований и их обсуждение. При изучении влияния концентрации серной кислоты на процесс разложения фосфорита Карагату норма серной кислоты принималась равной 105% в расчете на фосфорную кислоту. Массовая доля H_2SO_4 в жидкой фазе, изменялась в интервале от 30 до 65% по массе. Разложение проводили при температуре $(80 \pm 0,5)^\circ C$.

Результаты химического анализа, полученные в процессе разложения фильтратов и осадков, а также рассчитанные коэффициенты разложения фосфатного сырья представлены на рис. 1.

На рисунке видно, что изохона зависимости коэффициента разложения фосфорита Карагату от концентрации исходной серной кислоты $X_p = f(C(H_2SO_4))$ при $80^\circ C$ имеет экстремумы в области концентраций серной кислоты 30–65%. Максимальный коэффициент разложения фосфорита Карагату достигается при использовании серной кислоты с концентрацией 50–55%.

Другим технологическим параметром, определяющим характер протекания процесса разложения, является продолжительность процесса кислотного разложения. С увеличением продолжительности коэффициент разложения резко увеличивается в течение первых 2,0–2,5 ч, при дальнейшем протекании процесса увеличение коэффициента разложения носит незначительный характер, что представляется закономерным. Таким образом, оптимальным режимом сернокислотного разложения фосфорита

Каратай при 80°C является: использование серной кислоты концентрацией 50–55%, продолжительность кислотного разложения 2,0–2,5 ч. В этих условиях коэффициент разложения достигает 97%.

При изучении особенностей процесса сернокислотного разложения Сирийского фосфорита (с учетом его большей активности по сравнению с апатитом) норма серной кислоты принималась равной 90% от стехиометрической на связывание всех основных и полуторных оксидов, присутствующих в фосфорите. Разложение проводили при тех же условиях, что и для фосфорита Каратай. Результаты химического анализа фильтратов и осадков, а также рассчитанные коэффициенты разложения фосфатного сырья представлены на рис. 2.

Как видно, кривая зависимости коэффициента разложения Сирийского фосфорита от концентрации исходной серной кислоты $X_p = f(C(H_2SO_4))$ при 80°C имеет два максимума и один минимум в области концентраций серной кислоты 30–65%. Наибольший коэффициент разложения достигается при использовании

серной кислоты с концентрацией 35 и 55%, а при использовании 45%-ной серной кислоты наблюдается минимум.

При изучении влияния соотношения исходных компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения Сирийского фосфорита установлено, что при увеличении нормы кислоты с 90 до 110% коэффициент разложения фосфорита увеличивается в среднем на 5%.

На основании результатов исследований можно сделать вывод о незначительном влиянии нормы серной кислоты на коэффициент разложения фосфорита по сравнению с влиянием концентрации кислоты. Для разработки технологического режима разложения фосфорита серной кислотой большой интерес представляет более детальное изучение области концентраций, близких ко второму максимуму на кривой зависимости $X_p = f(C(H_2SO_4))$. Дополнительные результаты исследований подтверждают, что оптимальным значением концентрации серной кислоты, обеспечивающим достижение максимальной степени разложения при минимальном количестве введенной в процесс жидкой фазы является 55%.

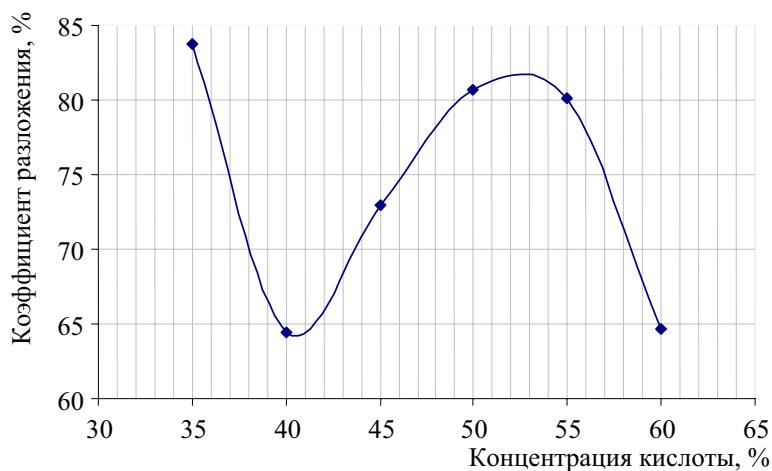


Рис. 1. Зависимость коэффициента разложения фосфорита Каратай от концентрации серной кислоты

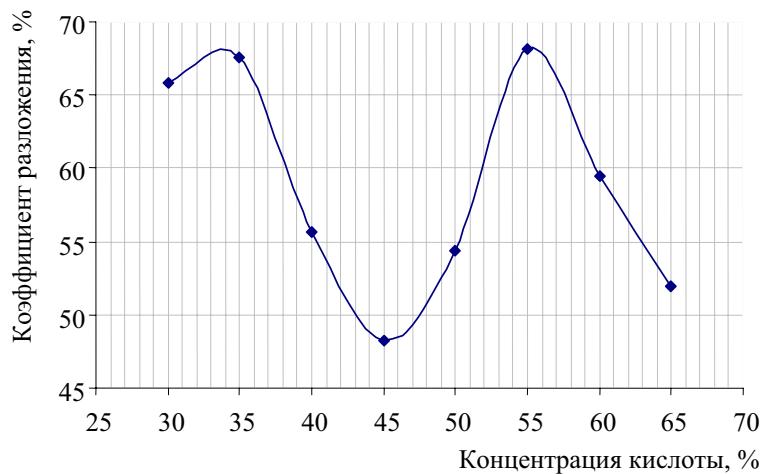


Рис. 2. Зависимость коэффициента разложения Сирийского фосфорита от концентрации серной кислоты

C-35 & C-45 & C-55

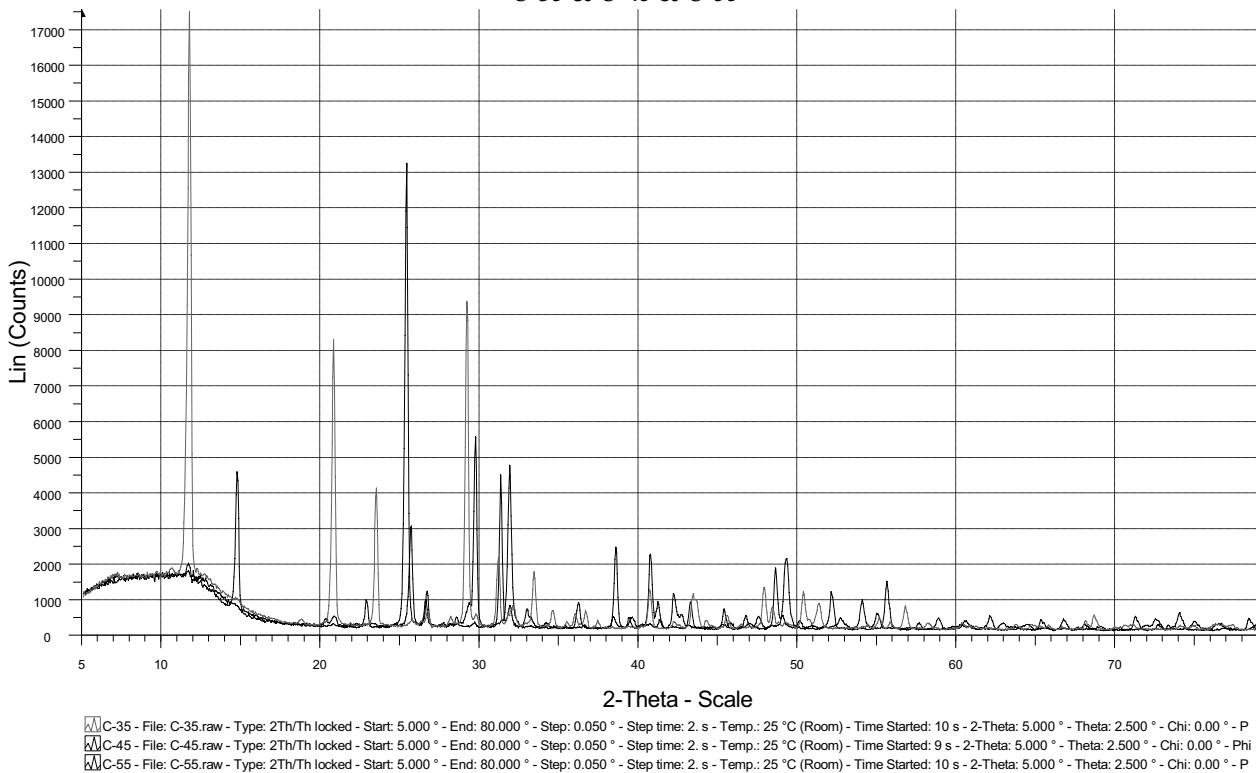


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных при концентрации серной кислоты 35, 45 и 55%

Максимальный коэффициент разложения (87,3%) достигается при использовании кислоты с концентрацией 55% и продолжительности разложения 2 ч.

Для объяснения механизма процесса сернокислотного разложения и теоретического обоснования полученных экспериментальных результатов выполнен рентгенофазовый, электронно-микроскопический и ИК-спектральный анализ образцов твердой фазы, образующейся при различных условиях ведения процесса. Результаты ИК-спектрального и рентгенофазового анализов свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического состава твердой фазы, образующейся при использовании серной кислоты в интервале изменения ее концентрации от 35 до 55 мас. %.

Данные рентгенофазового анализа образцов, полученных в процессе разложения твердой фазы согласно JCPDS International Centre for Diffraction Data, показали (рис. 3), что фаза представлена сульфатом кальция различной степени гидратности, а также α -кварцем. Установлено, что изменение концентрации серной кислоты при проведении процесса разложения в изотермических условиях (80°C) ведет к существенному изменению характера кристаллизации и фазового состава образующегося осадка. Так, при использовании серной кислоты концентрацией 35% сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при использовании кислоты

концентрацией 45% – преимущественно в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), а при использовании серной кислоты концентрацией 55% – в виде ангидрита (CaSO_4). Полученные данные значительно отличаются от известных литературных данных характером кристаллизации сульфата кальция в процессе сернокислотного разложения в присутствии оборотной фосфорной кислоты применительно для условий получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Известно, что основной фазой, образующейся при получении ЭФК в производственных условиях в температурном интервале 65–85°C, является гипс [1], тогда как кристаллизация ангидрита наблюдается при температурах выше 100°C.

Результаты ИК-спектроскопии осадков (рис. 4) подтверждают выводы рентгенофазового анализа о присутствии в образцах C-35, C-45, C-55 сульфата кальция преимущественно в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 [2, 3]. На это указывают полосы поглощения в областях 3600–3200 и 1700–1600 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OH-групп и деформационным колебаниям H_2O . Из анализа ИК-спектров осадков следует, что в образце C-55 присутствует адсорбционная вода и небольшое количество $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (плечи при 3600–3560 cm^{-1}). Кроме того, полосы при 1456, 1430 и 865 cm^{-1} указывают на присутствие карбонат-иона, входящего в состав исходного фосфорита. Интенсивность этих полос выше

в осадке C-45, что согласуется с данными о значительно меньшей степени разложения фосфорита при использовании серной кислоты концентрацией 45%. Присутствие в исследуемых образцах SiO_2 (α -кварца), установленное методом рентгенофазового анализа, подтверждается наличием в ИК-спектрах слабых полос при 800–780 cm^{-1} .

Результаты исследований физико-химических особенностей кислотного разложения фосфоритов, а также основные выводы о характере влияния условий разложения на основные технологические показатели процесса, полученные на основании данных химических, рентгенофазовых и ИК-спектральных исследований, наглядно подтверждены электронно-микроскопическим анализом. В частности, размер, форма и морфология кристаллов осадков, образующихся при сернокислотном разложении, существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

Оптимальные условия кристаллизации наблюдаются при использовании серной кислоты концентрацией 35%. При этом сульфат кальция осаждается в виде отдельных, достаточно крупных призматических монокристаллов ромбической сингонии, сильно развитых вдоль вертикальной единичной оси, размером до 100 мкм (рис. 5). Причем состав осадка достаточно однороден по форме и размерам кристаллов. Характер образующихся в этих условиях кристаллов в значительной степени

обуславливает хорошие реологические свойства образующихся фосфорнокислых суспензий, их высокую текучесть и низкую вязкость.

Полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде призматических игольчатых кристаллов, образующих отдельных сростки, продольный размер которых не превышает 2–5 мкм. Значительное ухудшение процесса разложения при использовании серной кислоты концентрацией 45% подтверждается данными рис. 5, на котором идентифицируются отдельные зерна неразложившегося фосфатного сырья. Данные электронно-микроскопических исследований позволили установить, что значительное ухудшение процесса разложения является следствием протекания процесса пассивации зерен фосфатного сырья, в частности осаждения кристаллов полугидрата сульфата кальция на отдельных зернах фосфорита с образованием плотного слоя, существенно затрудняющего диффузионные процессы. Образующиеся в этих условиях фосфорнокислые суспензии характеризуются максимальной вязкостью и наименьшей текучестью.

При использовании кислоты концентрацией 55% образующиеся кристаллы ангидрита имеют прямоугольную форму, размер ~10 мкм. В процессе кристаллизации происходит их сращивание с появлением неизометричных прочных сростков (рис. 5), что облегчает условия протекания диффузионных процессов и приводит к существенному улучшению реологических свойств фосфорнокислых суспензий.

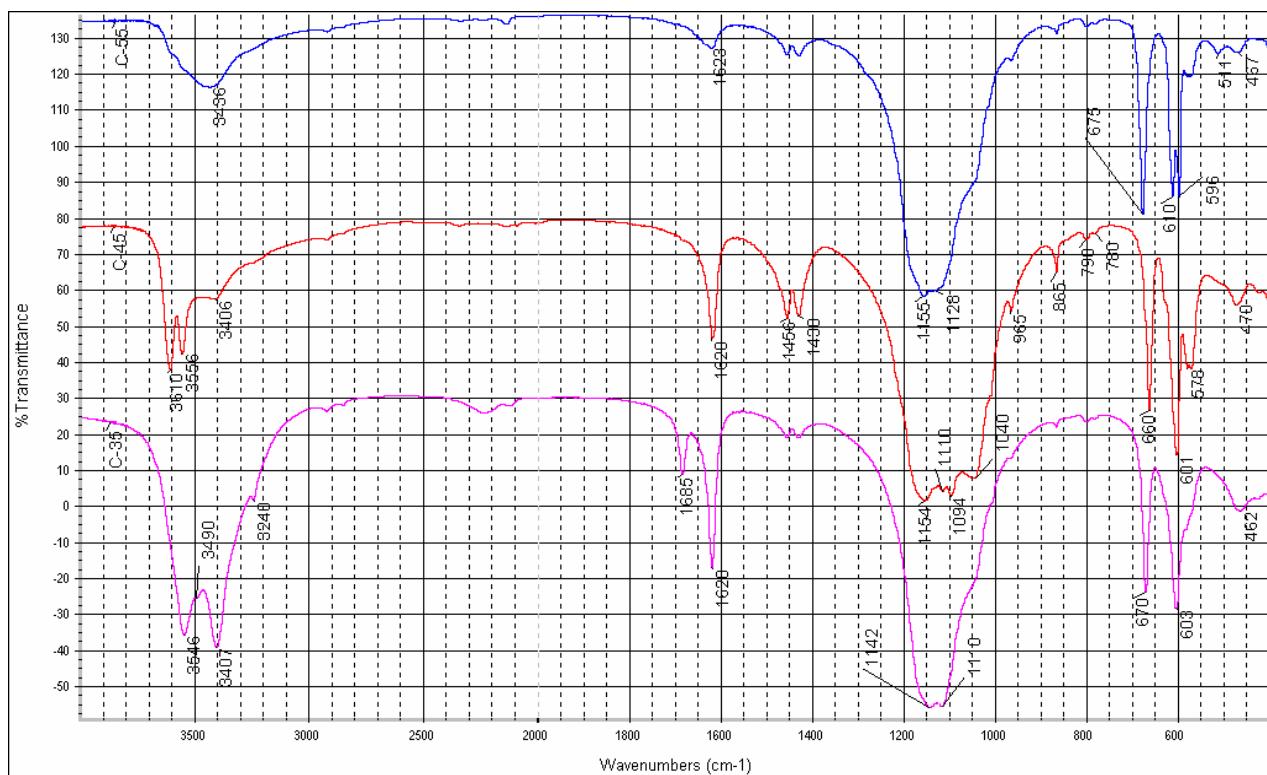


Рис. 4. ИК-спектры образцов, полученных при концентрации серной кислоты 35, 45 и 55%

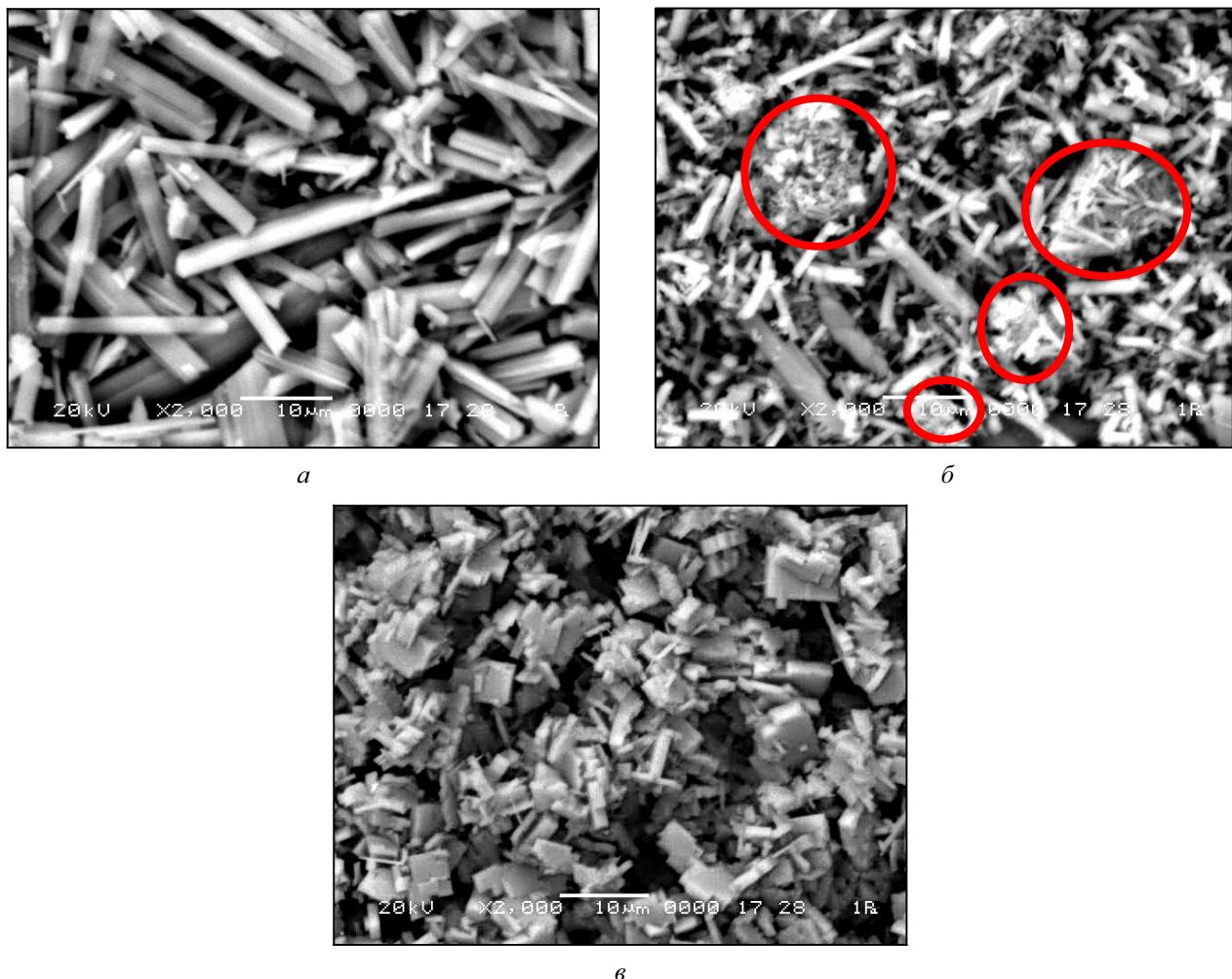


Рис. 5. Микрофотографии образцов осадков, полученных при сернокислотном разложении Сирийских фосфоритов (увеличение 2000). Концентрация серной кислоты, мас. %:
а – 35; б – 45; в – 55

Заключение. Полученные с использованием физико-химических методов исследований данные позволили установить физико-химические особенности кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья Сирийских фосфоритов и фосфоритов Карагату, обусловленные различием в минералогическом составе и свойствах образующихся кристаллов фосфогипса.

Обоснован оптимальный технологический режим процесса кислотного разложения указанных видов фосфатного сырья, обеспечивающий достижение максимальной степени разложения при минимальном количестве введенной в процесс жидкой фазы, что позволит значительно снизить энергетические затраты на

последующих стадиях гранулирования и сушки при получении комплексных фосфорсодержащих NP и NPK удобрений.

Литература

1. Копылев, Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 222 с.
2. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. – 372 с.
3. Накомото, И. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений / И. Накомото, пер. с англ. А. И. Григоров, Э. Г. Тетерин. – М.: Мир, 1966. – 290 с.