

СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФОРИТА КИЗЫЛКУМ И ОБЕСФТОРИВАНИЕ ЭФК В ДАННОМ ПРОЦЕССЕ

В статье изложены научно-экспериментальные данные полученные при сернокислотной переработке фосфоритов Кызылкум и обесфторивание экстракционной фосфатной кислоты в данном процессе.

Нами исследованы дигидратационный процесс сернокислотной разложении обогащенного фосфорита Кызылкум марки 2-ДС состава. Интересно было то, что гипсовое число составляло, 1,41-1,43 и нами принято в среднем 1,42. А в обогащенном фосфорите Каратау оно принято 1,48. Так количество фосфогипса (сухого) за единицу сырья уменьшается на 0,06, т.е. из одной тонны фосфорита образуется 1,42 т. сухого фосфогипса.

Для опытов нами использован фосфориты Кызылкума, состав в масс %: P_2O_5 25,62; CO_2 =12,84; CaO =48,56; MgO =1,87; Fe_2O_3 =0,35; Al_2O_3 =0,42; SO_3 =2,94; F=2,78; н.о.=0,61 и H_2O =0,6.

Тонина помола крупнее 0,071 мм не более 10 %. Опыты по сернокислотной разложении фосфатного сырья проводились в стационарных условиях в термостатируемой колбе, при температура $85 \pm 1^\circ C$. Соотношение Ж:Т поддерживалось 2,5:1, содержание SO_3 102 % от стехиометрии по $CaO+MgO$ в сырье.

В качестве оборотного раствора (разбавления) использовали промывного раствора предыдущих опытов, с в ведением часть продукционной кислоты, плотностью $\rho=1,210$ г/см³, SO_3 =1,58 г/100мл и P_2O_5 =16,2 %. На отмывку использовали горячую воду ($t=60^\circ C$) в весовом соотношении вода: фосфорит = 1,3.

Лабораторная установка состояла из термостатированной трехгорлой колбы, емкостью 500 мл. Колба снабжена электромешалкой с гидрозатвором. Скорость перемешивания 140-150 об/мин. Во 2-ом и 3-ем горле установлены термометр и обратный холодильник. Загрузку реагентов производили, после достижения определенной температуры в термостате и в реакторе с раствором разбавления, через 2-ое и 3-ое горло одновременно.

После загрузки установили термометр и холодильник. Продолжительность процесса варьировали от 10 мин до 480 мин. Для прекращения реакции в колбу заливали холодную дистиллированную, охлажденную воду до $0^\circ C$. После чего содержание колбы (пульпа) отфильтровывалось на воронке Бюхнера (Лавсановая фильтр ткан) под разрежением 0,65 кг/см². Каждый опыт проводили в 3- и 4-х кратной повторности для получения достоверных результатов.

После фильтрации осадок промывали дистиллированной водой в количестве вода:фосфорит = 1,3 и свежую твердую фазу, подвергали химанализу [1-2] на содержание P_2O_5 общ., P_2O_5 в.р., CaO , SO_3 и F. и степени извлечения, отмывки, и выхода определяли статическим методом.

Обычно степень разложения определяют по отношения $CaO:SO_3$ в фосфогипсе. Однако в фосфоритах Кызылкум содержание карбонатов, в частности и кальция, а также сульфаты (в виде гипса) которые также переходят в фосфогипс, что при расчете искажают истинную степень. Поэтому ограничились определением степени извлечения ($K_{изв}$), что и в производство этого показателя принимаю в качестве степени разложения (K_p).

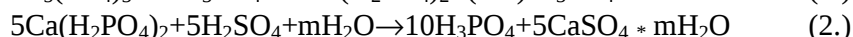
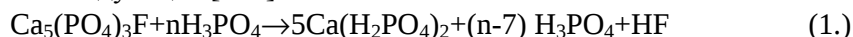
В таблице 1 приведены данные, характеризующие некоторых процессов. Обычно скорость процесса разложения в начале высокая а после часовой взаимодействия замедляется и после 4 часа достигает максимума ($K_{извл}=97,6\%$), затем незначительно повышается степень разложения. Так как уменьшается концентрация взаимодействующих компонентов. Все-таки остается незначительное количество неразложившиеся фосфорит, имеющие крупные размеры зерен и вследствие коркообразования и ухудшением процесса диффузии водородных ионов внутрь зерен, однако степень разложения фосфоритов

Кызылкума немного выше по времени и по значению (на 6,4%) по сравнению с фосфоритом Каратау. Так улучшается кристаллизация сульфата кальция, улучшается отмывка ($K_{отм} = 98,75\%$) фосфогипса, меньше выход фосфогипса (1,42) чем фосфорит Каратау (1,48), вследствие чего и меньше расходуется вода на промывку (1,3 по весу сырья, а в фосфоритах Каратау оно составляет 1,5 -1,8), вследствие чего можно получить ЭФК более стабильной концентрации. $K_{вых}$ составляет 97,58% за 4 часа (условие производственные).

Это связано с отсутствием нерастворимого остатка (0,4-0,5%), особенно диоксида кремния (SiO_2), который с фтором образует кремнефтористоводородную кислоту, их солей и кремнекислоты, которые зашламливают сульфата кальция и ухудшают кристаллообразованию, интересно было, то что в процессе разложения выделения фтора в газовую фазу незначительно (5-7%), а переход в твердую фазу (фосфогипс) значительно свыше 35 % за 4 часа (условие производственные) от общего количество в сырье. Из них с нерастворимым фосфатом 10 %, а в виде фторида кальция 90 % фтора от количество его в твердой фазе. Это также позволяет получить ЭФК с уменьшением количество – агрессивного агрохимического фтора.

Процесс перехода фтора в фосфогипс можно объяснить следующим образом.

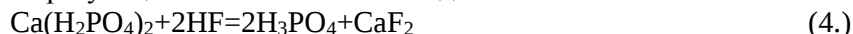
В процесс разложения протекают различные реакции, из которых основным являются следующие [205]:



Кристаллы при длительности процесса 4 часа имеют форму пластинчатые и ромбически-призматичные с размерами (80÷120)х(60÷40 и 60÷80), редко ромбические (60х40х8 и 40х20х4).



Образующийся HF может взаимодействовать:



Фторид кальций медленно кристаллизуется и осаждается в твердую фазу. Так в продолжительности процесса 8 часов 46,43 % фтора переходит в осадок.

Таблица 1

Технологические параметры сернокислотного разложения фосфоритов Кызылкум

№	Продолжительность процесса, мин	Содержание компонентов в твердой фазе и технологические показатели											Фильтруе-мость ЭП	
		$P_2O_{5\text{общ}}$ %	$P_2O_{5\text{в.р}}$ %	SO_3 %	CaO %	F %	Фтор в виде $Ca_5(PO_4)_3F$	CaF_2	Степень перехода фтора в твердую фазу	$K_{извл.}$ %	$K_{отм.}$ %	$K_{вых.}$ %	t_{cm}^{ϕ} сек	$t_{cm}^{H_2O}$ сек
1.	10	8,64	0,32	34,76	42,92	0,94	0,94	-	52,13	53,9	96,77	52,16	16,72	10,86
2.	20	7,08	0,27	37,08	42,24	0,76	0,76	-	43,58	62,3	97,69	60,86	16,41	10,63
3.	30	5,32	0,28	44,16	41,53	0,72	0,58	0,14	41,69	72,1	97,93	70,60	16,15	10,42
4.	60	3,35	0,23	48,82	41,25	0,68	0,36	0,32	39,79	82,7	98,16	81,18	14,63	9,17
5.	90	2,41	0,29	48,57	40,32	0,65	0,26	0,39	38,36	88,2	98,25	86,65	13,84	8,04

Продолжение табл. 1

6.	120	1,58	0,24	50,2 6	39,26	0,62	0,17	0,45	36,93	92,6	98,62	91,32	12,91	7,12
7.	180	1,19	0,26	53,1 5	39,18	0,61	0,13	0,48	36,50	94,8	98,54	93,42	10,54	5,76
8.	240 ^{*)}	0,66	0,23	53,5 8	39,02	0,73	0,07	0,66	42,16	97,6	98,75	96,38	9,24	4,83
9.	360	0,63	0,27	53,8 6	39,14	0,78	0,07	0,71	44,53	98,0	98,53	96,56	8,70	4,46
10.	480	0,41	0,22	53,7 5	39,11	0,82	0,05	0,77	46,43	98,9	98,82	97,73	8,45	4,30

При этом также ускоряется процесс разложения фосфорита, сдвигом равновесия с образованием нерастворимого фторида кальция и освобождением незначительного количества серной кислоты, которая расходуется на разложения фосфорита, а также хоть незначительно, снижается пересыщения растворы сульфатом кальция, которая приводит к улучшению кристаллообразования. В ЭФК переходит около 60% фтора из сырья.

Фильтруемость фосфогипсовой суспензии определяли по методике ЛенНИИГИПРОХИМа :

$$t_{cm}^{\phi} = \frac{t_1 \cdot 50 \cdot 22}{V_1 h} - \text{фильтруемость экстракционной пульпы, сек:}$$

$$t_{cm}^{H_2O} = \frac{t_2 \cdot 50 \cdot 22}{V_2} - \text{фильтруемость воды, сек.}$$

Где: h-высота слоя фосфогипса, ММ;

V_1 -объем фильтрата, мл;

t_1 -время истечения фильтрата, сек;

V_2 -объем промывной воды, мл;

t_2 -время истечения промывной воды, сек;

50 и 22-числа постоянные, приведенные к единице времени истечения;

50-объем фильтрата, мл;

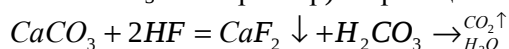
22-толщина пирога фосфогипса, мм.

Величина и форма кристаллов сульфата кальция определялись с помощью микроскопа МИН-8.

При этом наблюдается образования, хорошо фильтрующиеся пульпа, так образуется крупные кристаллы сульфата кальция. По установленной норме технологического регламента производства ЭФК время разложения и кристаллизации составляет около 4-х часов. В наших условиях за 4 часа образуется пластинчатые и ромбические – призматичные кристаллы с размерами (80÷120)х(60÷40 и 60÷80), редко ромбические (60х40х8 и 40х20х4). Фильтруемость пульпы составляет $t_{cm}^{\phi} = 9,24$ сек и $t_{cm}^{H_2O} = 4,83$ сек, на 1,35-1,4 раза повышается скорость фильтрации и а скорость отмывки, повышается на 1,4-1,5 раза по сравнению с фосфоритом Каратау. За счет чего и уменьшается количество промывных вод до 1,5 масс части на масс. ч фосфорит (а при переработке фосфоритов Каратау оно составляло 1,77 масс. ч). С увеличением времени процесса до 6-8 часов еще укрупняется, кристаллы и это показатели достигает до 8,7-8,45 сек и 4,46-4,30 сек. однако при этом уменьшается часовая производительность установок, что нежелательно.

В нами исследованном фосфорите Кызыл-кум содержание оксида кремния было незначительно. Так в процессе разложения могут образоваться незначительное количество кремнефтористоводородной кислоты и их соли, а фтор в основном находится в виде

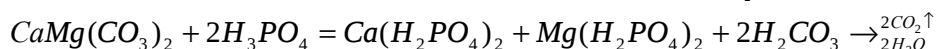
фтористого водорода и их солей. С таким соображением нами проведены эксперименты по осаждению фтора в виде нерастворимого в ЭФК соединения – фторида кальция (введением CaCO_3 в экстрактор) по реакции:



Для осаждения фтора после начало процесса разложения 1 час вводили карбонат кальция марки «х.ч.», содержащего 99,00 % основного вещества. При этом коэффициенты разложения составляли 97,50-98,00%, отмывки 98,50-99,20%, а выхода 97,00-97,50%.

Из результатов (табл. 2) видно, что без введения CaCO_3 в процессе степень перехода фтора в газовую фазу составляет 5,45% от общего количество в фосфорите, а в фосфогипс 40,5% , в ЭФК 54,05%.

На основании этого предполагаем, что в отсутствии (или в малом содержании) SiO_2 в фосфорите, в ЭФК фтор находится в виде HF и могут протекать следующие реакции:



Взаимодействием HF с фосфатной частью также образуется CaF_2 , малорастворим в данной среде.

Таблица 2

Технологические показатели обесфторивания ЭФК из фосфоритов Кызылкум введением в конце процесс разложения карбоната кальция

N опыта	Состав полученной ЭФК, %							Количество CaCO ₃ и его распределение							
	P ₂ O ₅ общ	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O ₃	F	Взвес	Вес, гр	%от стех.по фтору в фосфорите	Степень перехода F			CaCO ₃ избыток		
										В фосфогипс	В атм.	Общ.	На связыва- ния.своб. H ₂ SO ₄		На связ. H ₃ PO ₄ , гр.
													Гр	% стех	
1	21,15	0,41	1,65	2,22	0,72	1,45	0,25	-	-	40,5	5,45	45,95	-	-	-
2	21,08	0,39	1,58	0,86	0,69	0,86	0,32	4,2	60	68,4	5,32	73,72	2,24	80	-
3	20,97	0,58	1,55	0,51	0,74	0,70	0,28	5,6	80	74,1	5,08	79,18	2,80	100	0,42
4	20,85	0,94	1,61	0,48	0,76	0,44	0,19	7,0	100	82,5	4,11	86,61	-	-	1,27
5	21,24	1,46	1,64	0,52	0,68	0,33	0,24	8,4	120	85,7	4,17	89,77	-	-	2,45
6	20,94	2,14	1,65	0,47	0,71	0,31	0,17	9,8	140	86,6	4,04	90,64	-	-	3,80
7	21,02	2,61	1,63	0,44	0,70	0,30	0,16	10,5	150	86,8	4,12	90,92	-	-	4,90

На основании вышеизложенных предполагается частичное осаждения фтора в твердую фазу в виде фторида кальция (CaF_2).

Поэтому в экстрактор вводили CaCO_3 от стехиометрии для связывания HF от 60 до 150% в расчте на содержание фтора в фосфорите. При этом наблюдается переход фтора в твердую фазу при 60% от стехиометрии дополнительно 28,1%, всего 68,4%, а при 100% от стехиометрии дополнительно 42,0%, всего 82,5% (табл.2). Повышение нормы до 120-150% от стехиометрии увеличивает степень перехода фтора в твердую фазу на 3,2-4,3%. Так определенное количество карбоната кальция расходуется на образования сульфата кальция с свободной серной кислотой в ЭФК и монофосфата кальция с фосфорной

кислотой. Так из результатов (табл.2) видно уменьшение содержание SO_3 от 2,22 до 0,44-0,52% и увеличение содержание CaO в ЭФК от 0,41 до 2,61%.

Данный процесс является сложным, так хорошо растворимый в ЭФК монофосфат и сульфат магния может взаимодействовать с карбонатом кальция с образованием сульфата и монофосфата кальция, однако карбонат магния тут же будет реагировать фосфорной кислотой с образованием монофосфата магния. Это очевидно из результатов (табл.1). Что содержание MgO в ЭФК во всех опытах одинаково.

При введении осадителя и образованием фторида кальция уменьшается количество фтора выделяемого в газовую фазу (от 5,45 до 4,11%), что указывает на выделения основного его количества в начале процесса в первом реакторе.

Общий степень обесфторивания введением CaCO_3 в процесс разложения при норме 100-150% для связывания всего количества фтора составляет 86,61-90,92%. А содержание фтора в ЭФК при этом составляет 0,44-0,30%, что в 3,3-4,4 раза меньше чем без применения осадителя. Фтор частично (9-13% от общего количества в фосфорите) переходит в ЭФК, по видимому в виде растворимого фторида алюминия и др.

Оптимальной нормой CaCO_3 считаем 100% по стехиометрии для связывания фтора в сырье. Так при этом расход этого реагента более оптимальный и составляет около 7% от количества фосфорита и достигается свыше 85% степени обесфторивания и в получаемом из этой ЭФК в аммофосе содержание фтора снизится от 3-3,5% минимум до одного процента. Это приводит к улучшению агрохимических свойств этого высококачественного концентрированного азотно-фосфорного удобрения. Однако фтор безвозвратно переходит в фосфогипс. В качестве реагента для осаждения фтора можно использовать природного известняка, отхода водоочистки азотной промышленности, что являются дешевыми местными сырьями. Таким образом, установлено возможность обесфторивания получаемых продуктов кислотной переработки обогащенных фосфоритов Кызыл-кум в процессе получения ЭФК с применением осадителя - карбоната кальция.

ВЫВОДЫ

1. При сернокислотной переработки фосфоритов Кызылкум технологические параметры аналогичны переработкой фосфоритов Каратау с улучшенными показателями кристаллизации и отмывки фосфогипса. Гипсовой число 1,42, вода на промывку уменьшается до 1,3-1,5 в зависимости от ж : т в экстракторе и фтор частично (до 40%) переходит в фосфогипс. $K_{\text{изв}}=97,6$ и $K_{\text{вых}}=96,4\%$.

2. Установлено, что из-за ничтожного содержания оксида кремний в обогащенном фосфорите Кызыл-кум фтор осаждается в виде фторида кальция. Для достижения полноты осаждения в твердую фазу использован карбонат кальция и установлено, что введение в экстрактор для связывания фтора на CaF_2 от стехиометрии 100-120% (от веса фосфорита 7-9%) степень осаждения фтора составляет 85-90% и получают ЭФК, содержащая около 0,5% фтора.

Литература:

1. Винник М.М., Ербанова Л.Н и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфор-ных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. –М . : Химия, 1975. – 218с.
 2. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные: Методы определения фосфора. – М.: Изд-во стандартов, 1983. –С.21-42.
-