

УДК 66:546.41:543.2

ГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРАТНО-ПОЛУГИДРАТНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПО ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$

© 2019 г. И. А. Петропавловский¹, И. А. Почиталкина¹, *, А. И. Ряшко¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*E-mail: pochitalkina@list.ru

Поступила в редакцию 09.10.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 30.11.2018 г.

В настоящей работе проведен графический анализ процесса переработки фосфоритов Коксу (месторождение Каратау) на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) дигидратно-полулигидратным способом по диаграмме равновесной растворимости системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Показана теоретическая возможность и практическая целесообразность получения ЭФК с содержанием 30.0% P_2O_5 из рядового фосфатного сырья Коксу (24.5% P_2O_5), оценены основные концентрационные и массовые параметры, положенные в основу проведения экспериментов по разработке технологического процесса.

Ключевые слова: фосфатное сырье, экстракционная фосфорная кислота, дигидратно-полулигидратный процесс, диаграммы растворимости, графический анализ

DOI: 10.1134/S0040357119030084

ВВЕДЕНИЕ

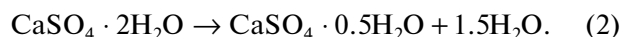
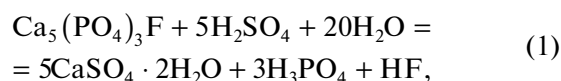
Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) — основной полупродукт при производстве концентрированных фосфорсодержащих удобрений, кормовых и пищевых фосфатов и др. Ее производят сернокислотной переработкой природного фосфатного сырья [1]. Важным методом выявления и оценки возможности осуществления технологического процесса кислотной переработки различных видов фосфатного сырья служит графический анализ статистики полных циклов процессов на основе диаграмм равновесной растворимости соответствующих водно-солевых систем [2–4]. Объектом проведенного исследования являлся рядовой фосфорит Коксу (месторождение Каратау) — сырье относительно бедное по содержанию фосфора, однако достаточно перспективное с точки зрения имеющихся запасов. На его основе с использованием одностадийной дигидратной технологии возможно получение слабой (до 24% P_2O_5) ЭФК и отхода — фосфогипса с высоким содержанием примесей (P_2O_5 , SO_3), затрудняющих его утилизацию в строительной технике. Реализация двухстадийной дигидратно-полулигидратной технологии с перекристаллизацией сульфата кальция в определенных температурно-концентрационных условиях дает возможность повысить концентрацию продукционной ЭФК до 30% и удалить из осадка сульфата кальция при перекристаллизации основную часть примесей [5–8]. Большин-

ство исследовательских работ в этой области ведут путем экспериментального подбора параметров и количественных соотношений реагентов и фаз без физико-химического анализа по фазовым диаграммам.

Целью представленного ниже графического анализа по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полулигидратным способом является определение и оценка концентрационно-массовых параметров технологического цикла процесса: составов фаз (ж, т), отношения жидкой и твердой фаз (Ж : Т), дигидратной стадии процесса (разложение сырья), расхода воды на промывку осадка сульфата кальция, массовых потоков на всех стадиях и др. Получение таких данных практически важно для разработки процесса, а также способствует экономии времени и средств при постановке экспериментальных исследований.

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССА

Дигидратно-полулигидратный процесс получения ЭФК описывается следующими основными реакциями (1, 2):



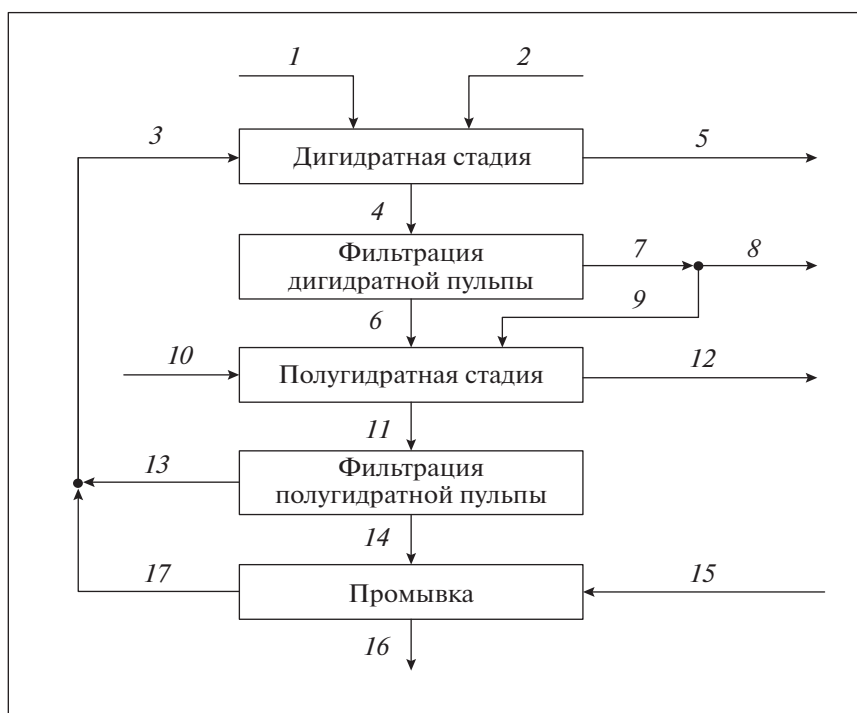


Рис. 1. Блок-схема дигидратно-полугидратного процесса: 1 – фосфорит; 2 – серная кислота (I); 3 – раствор разбавления; 4 – дигидратная пульпа; 5 – отходящие газы (I); 6 – фосфогипс; 7 – ЭФК; 8 – продукционная ЭФК; 9 – оборотная ЭФК; 10 – серная кислота (II); 11 – полугидратная пульпа; 12 – отходящие газы (II); 13 – фильтрат; 14 – фосфополугидрат; 15 – вода на промывку; 16 – отмывтый фосфополугидрат; 17 – промывные воды.

В области концентраций P_2O_5 в жидкой фазе от 20.0 до 35.0% абсолютные значения растворимости сульфата кальция являются весьма малыми (от 0.5 до 1.7%), и с увеличением температуры от 80 до 95°C снижаются [2] до величин 0.05–0.15%, сопоставимых с точностью аналитического определения содержания $CaSO_4$ в растворе. Таким образом, практически весь образующийся сульфат кальция находится в твердой фазе. Для проведения графоаналитического исследования дигидратно-полугидратного процесса было решено использовать данные по наиболее изученной изотерме растворимости базовой (без примесей) четырехкомпонентной системы $CaO-P_2O_5-SO_3-H_2O$ при 80°C [9, 10].

Графические построения изотермы равновесной растворимости проводились с использованием метода вторичных проекций [11] адаптированного к графическому анализу полных циклов технологических процессов, в частности, получения ЭФК из различных видов фосфатного сырья [2, 3, 12]. Указанный метод использует преимущества диаграмм, построенных в прямоугольных координатах с одновременным сочетанием на одной и той же координатной плоскости ортогональных и центральных проекций.

Все основные стадии процесса анализируются с помощью соответствующих графических по-

строений, сопровождаемых материальными расчетами по потокам и по компонентам системы согласно блок-схеме (рис. 1).

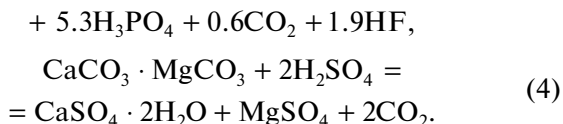
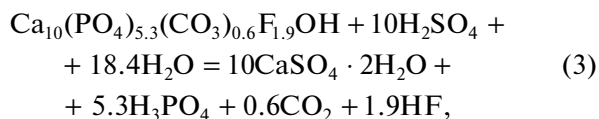
Исходные данные для графического анализа дигидратно-полугидратного процесса, приводимые ниже, были взяты из опубликованных работ [6] для дигидратной (I) стадии и на основании выполненных в работе предварительных исследований для полугидратной (II) стадии.

Для графического анализа приняты: рядовое фосфатное сырье Коксу следующего состава по основным компонентам, мас. %: P_2O_5 – 24.5, CaO – 37.0, MgO – 1.3, F – 2.4, CO_2 – 5.4, нерастворимый остаток (н.о., SiO_2) – 24.0; серная кислота: концентрация – 94.0 мас. % H_2SO_4 ; норма (от стехиометрической, рассчитанной на суммарное содержание CaO и MgO в фосфате [9, 13]), % – 102.0; распределение серной кислоты (СК) по стадиям, I : II = 0.5 : 0.5.

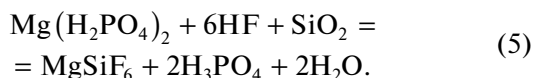
Содержания основных компонентов в жидкой и твердой фазах систем (P_2O_5 , CaO , SO_3) определены предварительными опытами. Отношение жидкой и твердой фаз в пульпе на полугидратной стадии $Ж : Т = 3$. Общая влажность осадка ФПГ составляет 22.0%.

Фосфатное вещество фосфоритов Каратау представлено преимущественно разновидностью

фторкарбонатапатита, близкой к франколиту, — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.3}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{F}_{1.9}\text{OH}$ [6]. Взаимодействие фосфоритов Каратау с серной кислотой в дигидратном режиме происходит по следующим основным реакциям:



Соединения алюминия и железа, а также перешедший в раствор магний реагируют с образующейся фосфорной кислотой и переходят в соответствующие труднорастворимые ортофосфаты железа, алюминия, а также $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Дигидрофосфат магния частично вступает в реакцию с образованием осадка фторсиликата магния по реакции:



Однако большая доля магния остается в жидкой фазе. Поэтому для графического анализа и расчетов приняты допущения: 1) весь магний остается в растворе, 2) фтор распределяется между жидкой, твердой и газообразной фазами в отношении: 0.8 : 0.08 : 0.12, 3), прочие примеси отнесены к твердой фазе.

Для упрощения расчетов принято, что коэффициент извлечения фосфора из сырья в раствор ($K_{\text{извл}}$) и коэффициент отмывки осадка сульфата кальция от фосфорной кислоты ($K_{\text{отм}}$) составляют 100.0%.

Гипсовое число (выход фосфогипса, ФГ), полученное расчетным путем [10], на I стадии составляет 141.0 кг, а в пересчете на конечный фосфогидрат кальция (ФПГ) — 119.0 на 100.0 кг исходного фосфорита.

На 2-й стадии в определенных условиях в соответствии с реакцией 2 осуществляется перекристаллизация дигидрата сульфата кальция в полугидрат. При этом вводимая на этой стадии серная кислота способствует более полному разложению (доразложению) исходного фосфата, а сокристаллизованный с гипсом фосфор по механизму изоморфного замещения $\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$ в силу близости размеров ионных радиусов, при фазовом переходе кристаллогидратов высвобождается обратным замещением и переходит в раствор в виде фосфорной кислоты.

ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА

Принимаем, что перешедшие в раствор при кислотном разложении исходного фосфорита

примеси (MgO , F , R_2O_3 , а также труднорастворимый CaSO_4) в сравнительно незначительных количествах не оказывают существенного влияния на графическое положение изотерм растворимости используемой базовой системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Фигуративные точки составов наносятся на диаграмму в соответствии с исходными данными, расчетами и построениями. При изложении графического анализа текущие расчеты материальных потоков и составов фаз (на 100.0 кг исходного фосфатного сырья) не приводятся из-за их объемности, но учитываются в сводном балансе.

На рис. 2 приведена проекция изотермы (80°C) системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, построенная по методу вторичных проекций (пунктирная — безводная, сплошные линии — водная проекции).

В связи с тем, что начальная дигидратная стадия (I) проводится с введением в процесс оборотной фосфорной кислоты (ОФК), получаемой от промывки ФПГ на второй полугидратной стадии (II), анализ начинается именно с полугидратной стадии процесса.

После перекристаллизации ФГ на полугидратной стадии образуется суспензия, состоящая из сернофосфорнокислотного раствора (L_2) и твердой фазы — ФПГ (S_2) с н.о. сырья. Задаваясь необходимым с практической точки зрения перемешивания и транспортирования суспензии отношением ($\text{Ж} : \text{T}$)_{II} = 3 : 1 на полугидратной стадии, определим положение точки состава суспензии P_2 на рис. 2 на соответствующих соединительных прямых S_2L_2 из условия ($\text{Ж} : \text{T}$)_{II} = $S_2P_2 : L_2P_2$ = 3 : 1.

Система P_2 в то же время образуется при смешении ФГ, полученного на стадии фильтрования дигидратной пульпы, части полученной ЭФК (“оборотная ЭФК”) и серной кислоты (СК)_{II}. Для упрощения расчетов принимаем, что осадок ФГ не захватывает фосфорную кислоту при фильтрации дигидратной пульпы, т.к. ее количество несравнимо ниже количества оборотной ЭФК (L_1), подаваемой на стадию перекристаллизации. Определим положение т. N, которая соответствует системе, полученной при смешении 94.0%-ой (СК)_{II} (S) и оборотной ЭФК (L_1) проведением луча из S_1 через P_2 до пересечения с отрезком SL_1 . Получаем массу mL_1 из соотношения: $mL_1 : mS = SN : NL_1$.

Промывка образовавшегося на полугидратной стадии влажного ФПГ (S_3) осуществляется водой (W). Положение точки S_3 определим исходя из того, что на основании многих практических данных общая влажность промытых образцов ФПГ не превышает 22.0%, что фактически моделирует процесс с наиболее плохими показателями по фильтрации. При смешении влажного ФПГ (S_3) с

Таблица 1. Общий материальный баланс процесса получения ЭФК из фосфатного сырья Коксу дигидратно-полуидратным способом

№ потока	Приход	Кол-во, кг	№ потока	Расход	Кол-во, кг
1	Фосфорит, в т.ч. P_2O_5	100.000 24.500	5	Отходящие газы (I), в т.ч. CO_2	5.400 5.400
2	Серная кислота (I), в т.ч. SO_3	36.844 28.272	7	пары воды	0.000
9	Серная кислота (II), в т.ч. SO_3	36.844 28.272		Продукционная ЭФК, в т.ч. P_2O_5 SO_3	81.301 24.390 1.301
14	Вода на промывку	123.160	10	Отходящие газы (II), пары воды	0.000 0.000
			16	Отмытый фосфополуидрат, в т.ч. ж.ф., в т.ч. P_2O_5 SO_3 тв.ф., в т.ч. P_2O_5 SO_3	150.195 27.035 0.000 0.000 123.160 0.369 55.457
	Итого, в т.ч. P_2O_5 SO_3	296.849 24.500 56.545		Итого, в т.ч. P_2O_5 SO_3	236.896 24.759 56.758

водой (W) в соответствии с соединительной прямой S_3W образуется система состава R.

Количество воды, подаваемой на промывку ФПГ, определяется опытным путем в конкретных производственных условиях и влияет на содержание остаточных водорастворимых примесей в отмытом ФПГ, что в свою очередь в значительной степени определяет его вяжущие свойства при последующей утилизации. Принимаем, что количество подаваемой на промывку воды равно количеству твердой фазы во влажном ФПГ, что, в общем случае, согласуется с практическими данными [10]. Соотношение между массой воды, поданной на промывку, и массой влажного ФПГ: $mW : mS_3 = S_3P : PW$.

Отмытый ФПГ соответствует ф. т. с. S_4 , причем мы принимаем, что фильтрация проходит в режиме идеального вытеснения. Так как воды на промывку подано примерно в 3 раза больше по массе, чем содержится жидкой фазы во влажном ФПГ, последняя практически полностью вытесняется из осадка, и, таким образом, в жидкой фазе отмытого ФПГ практически не содержится примесных P_2O_5 и SO_3 . Точка состава промывных вод определяется путем проведения луча из т. S_4 через R до т. G, отрезок RG соответствует массе S_4 из соотношения: $mS_4 : mG = GR : RS_4$.

Проведение дигидратной стадии процесса осуществляется при смешении фосфорита (Φ_K), 94.0%-ой $(CK)_1$ (т. S) и раствора разбавления. Для обеспечения необходимой заданной концентрации P_2O_5 в жидкой фазе системы промывные воды (G) смешиваются с фильтратом полуидратной стадии (L_2) по соединительной прямой GL_2 с получением раствора разбавления состава т. T, массы которых вычисляются из соотношения: $mG : mL_2 = L_2T : TG$.

Положение т. K (смесь фосфорита и $(CK)_1$) на соединительной прямой SФК определяется, исходя из массового соотношения исходных реагентов данной смеси и в соответствии с реакцией разложения и принятой нормой серной кислоты: $mS : m\Phi_K = K\Phi_K : KS$.

При смешении раствора разбавления T с системой K в соответствии с соединительной прямой KT получаем систему состава т. M, соответствующую реакционной массе, находящейся на дигидратной стадии. Положение т. M определяется из соотношения: $mT : mK = MK : MT$.

Так как система M, должна одновременно принадлежать и прямой S_1L_1 , которая соответствует смеси ФГ (S_1) и ЭФК (L_1) в конце дигидратной стадии, для замыкания баланса системы и перевода т. M на прямую S_1L_1 из системы M необ-

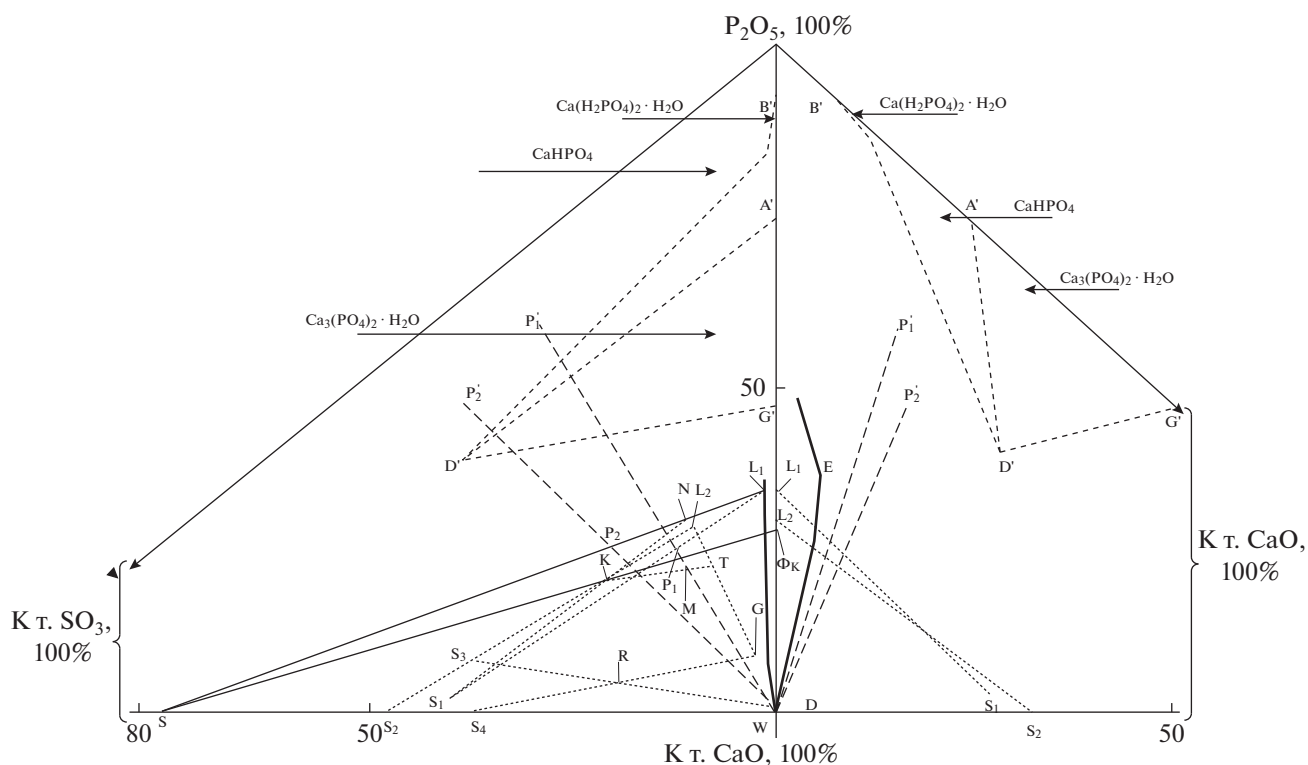


Рис. 2. Анализ дигидратно-полудигидратного процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу по изотерме (80°C) системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

ходимо удалить избыточную воду, что осуществляется по лучу испарения, исходящему из водного угла W через т. M до пересечения с прямой S_1L_1 в т. P_1 . Масса удаляемой воды определяется соотношением: $mW : mM = P_1M : WP_1$. При этом отношение $Ж : Т$ в дигидратной пульпе составляет: $S_1P_1 : P_1L_1 = 2.8 : 1$, что согласуется с известными практическими данными [9] – 2.33–3.00:1.

Отметим, что значения составов реакционных смесей дигидратной (P_1) и полудигидратной (P_2) стадий отложены на диаграмме в натуральном выражении. В пересчете на сухое вещество соответствующие системы представлены точками P'_1 и P'_2 , которые располагаются на безводной части диаграммы в поле кристаллизации CaSO_4 , что является подтверждением его образования в твердой фазе при достижении равновесных условий в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

На основании графических исследований, сопровождаемых материальными расчетами, составлены постадийные и общий (таблица) материальные балансы исследуемого процесса. Расхождение результатов балансовых расчетов по основным компонентам (P_2O_5 , SO_3) не превышает 0.53% отн. Ошибка балансовых расчетов (20.19%) связана с влажностью системы, которая должна быть упарена в количестве ~60 кг, что реально осуществляется в реакторах на обеих стадиях процесса.

Графический анализ процесса выявляет его предельные возможности и показатели для состояния равновесия. Однако на практике приходится учитывать ограничения, вносимые кинетикой реакций растворения минералов, кристаллизации солей и т.п. В рассмотренном в настоящей статье случае основным ограничением является кинетика разложения (растворение с химической реакцией) фосфата растворами кислот [14–16]. Фосфорит Коксу – карбонатизированная руда осадочного происхождения [14], он может быть отнесен к достаточно высокорективным фосфатам по сравнению с трудноразлагаемым апатитовым сырьем [15, 16].

Исследования кинетики кислотного разложения фосфоритов, подобных каратауским, показали, что карбонатизированное сырье достаточно быстро и полно разлагается кислотами, а в описании кинетики процесса вполне удовлетворительно проявляет себя модель равномерного унiformного уменьшения размеров частиц исходного фосфата в процессе разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный графический анализ показал теоретическую возможность и практическую целесообразность получения ЭФК с содержанием 30.0% P_2O_5 из рядового фосфатного сырья Коксу

(24.5% P_2O_5) при соответствующих температурно-концентрационных условиях проведения дигидратно-полугидратного процесса и позволил априори оценить его конкретные фазовые, концентрационные и массовые характеристики на всех этапах. В частности, определить практически важные показатели: количества оборотной фосфорной кислоты, промывной воды и степень необходимой упарки реакционной пульпы. Полученные данные были использованы при постановке технологических исследований и в основном подтвердились при разработке дигидратно-полугидратного процесса [6].

Методика графического анализа полных технологических циклов процессов переработки минерального сырья в водно-солевых системах может быть успешно использована для сырья различного состава при наличии надежных данных по соответствующим равновесным системам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках реализации Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”. Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ж	жидкая фаза
Н. о.	нерастворимый остаток
ОФК	оборотная фосфорная кислота
СК	серная кислота
Т	твердая фаза
ФГ	фосфогипс
ФПГ	фосфополугидрат
ЭФК	экстракционная фосфорная кислота
$K_{извл}$	коэффициент извлечения
$K_{отм}$	коэффициент отмывки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шпунт С.Я.* Физико-химические исследования в области сернокислотного разложения природных фосфатов // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М.: Наука, 1966. С. 32.
2. *Яхонтова Е.Л., Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Спиридонова И.А.* Кислотные методы переработки фосфатного сырья. М.: Химия, 1988.
3. *Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л.* Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. М.: Химия, 1982.
4. *Соколовский А.А.* Равновесные диаграммы растворимости в прямоугольных координатах и их применение в технологии минеральных веществ. Дис. ... докт. техн. наук. М.: ЛТИ им. Ленсовета, 1955.
5. *Гриневиц А.В., Кузнецов Е.М., Киселев А.А.* Усовершенствованный процесс получения ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу // Труды НИУИФ. М., 2014. С. 207.
6. *Гриневиц А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Ряшко А.И., Петропавловский И.А.* Дигидратно-полугидратный способ получения ЭФК из фосфорита месторождения Коксу // Хим. технология. 2014. № 12. С. 705.
7. *Гриневиц А.В., Петропавловский И.А., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Ряшко А.И.* Исследование процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфорита Коксу // Известия вузов. Серия “Химия и химическая технология”. 2015. Т. 58. № 2. С. 27.
8. *Зияна К., Шапкин М.А., Зинюк Р.Ю.* Растворимость и кристаллизация в системе $CaO-P_2O_5-H_2O$ при $110-140^\circ$ // ЖПХ. 1988. Т. 61. № 4. С. 874.
9. *Красильникова И.Г.* Минеральный состав фосфоритов Казахстана как сырья для получения экстракционной фосфорной кислоты. Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Моск. геологоразвед. ин-т им. С. Орджоникидзе, 1979.
10. *Белопольский А.П., Таперова А.А., Серебренникова М.Т., Шульгина М.Н.* Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. Сообщение II. Четверная система $CaO-P_2O_5-SO_3-H_2O$ при 80° // Журнал химической промышленности. 1937. № 9. С. 660.
11. *Кашкаров О.Д.* Графические расчеты солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1960.
12. *Класен П.В., Самигулина Л.И.* Создание современных ресурсосберегающих технологий ЭФК // Химическая промышленность. 1989. № 11. С. 814.
13. *Технология фосфорных и комплексных удобрений* / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия, 1987.
14. *Петропавловский И.А., Беспалов А.В.* Кинетика кислотного растворения высокорективных природных фосфатов // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 3. С. 397.
15. *Добрыднев С.В., Бесков В.С., Богач В.В., Почиталкина И.А.* Ионметрическое изучение реакции кислотного вскрытия фосфорсодержащего сырья // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 310.
16. *Добрыднев С.В., Богач В.В., Бесков В.С.* Влияние поверхностно-активных веществ на скорость разложения апатитов минеральными кислотами // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 4. С. 441. [*Dobrydney S.V., Bogach V.V., Beskov V.S.* Influence of surfactants on the rate of decomposition of apatites by mineral acids // Theor. Found. Chem. Eng. 2003. V. 37. № 4. P. 412.]