

На правах рукописи



Киселев Владимир Геннадьевич

**Получение монокальцийфосфата
из бедного фосфатного сырья
по рециркуляционной схеме**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ в
Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Петропавловский Игорь Александрович
профессор кафедры технологии
неорганических веществ
Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Бушуев Николай Николаевич
профессор кафедры общей и неорганической
химии Российского химико-
технологического университета имени
Д. И. Менделеева

доктор технических наук, профессор
Дмитревский Борис Андреевич
Заведующий кафедрой технологии
неорганических веществ и минеральных
удобрений Санкт-Петербургского
государственного технологического
института (технический университет)

Ведущая организация: **ОАО «Научно-исследовательский
институт по удобрениям и инсекто-
фунгицидам имени профессора
Я. В. Самойлова»**

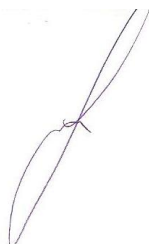
Защита состоится «4» декабря 2013 г в 11 часов на заседании

диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в 443 ауд. конференц-зал .

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном
центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «1» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05



Яровая О. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Проблема эффективной переработки низкосортного фосфатного сырья на кондиционные продукты остается актуальной и усложняется с ростом производства минеральных удобрений и истощением запасов качественного сырья.

В настоящее время основным промышленно значимым источником фосфатного сырья в России остается апатит-нефелиновая руда Кольского полуострова, получаемый из нее концентрат содержит более 39% P_2O_5 .

Прослеживаемая мировая тенденция естественного снижения среднего содержания P_2O_5 в фосфатном сырье приводит к необходимости все большего обращения к бедной фосфатно-сырьевой базе. Однако для переработки бедных руд требуется создавать соответствующие технологии, для которых необходимо знание физико-химических и технологических особенностей обогащения, либо прямой кислотной переработки фосфоритов различной природы, химического и минералогического состава. Это сопряжено с преодолением определенных трудностей: низкого содержания целевого компонента в сырье, высокого количества разнообразных примесных пород: карбонатов, глинистых минералов, нерастворимого остатка, зачастую тесно срастающимися с фосфатным минералом. Такое сырье (в России месторождения: Вятско-Камское, Полпинское, Егорьевское и ряд других) трудно или вовсе необогатимо существующими методами, а эффективных способов его прямой переработки нет.

На кафедре ТНВ РХТУ им. Д. И. Менделеева предложен и исследован жидкофазный низкотемпературный прямой процесс переработки фосфоритов Каратау, Ковдорских, Вятско-Камских с получением монокальцийфосфата (МКФ) в условиях рецикла маточного раствора. Была показана принципиальная возможность реализации технологии. В тоже время получение надежных данных о разложении конкретного вида фосфатного сырья, кристаллизации МКФ из растворов сложного состава, возврате маточного раствора в цикл, являются актуальной задачей, так как позволит оценить возможность распространения данного метода на получение МКФ из других видов низкокачественного и необогащенного фосфатного сырья. Работа выполнена в рамках НИР: “Изучение научных основ технологических процессов переработки бедного и некондиционного фосфатного сырья на фосфорсодержащие продукты” (И120118144828).

Цель работы

Разработка научных основ и технологии получения МКФ из необогащенного фосфатного сырья Полпинского месторождения (ФС) в процессе с рециклом кальцийсодержащего соляно-фосфорнокислотного маточного раствора.

В задачи работы входило: 1 – изучение химического и минералогического состава исследуемого ФС и оценка возможности его первичного обогащения разделе-

нием фракций, а также поведения при кислотном разложении; 2 - графический анализ рециркуляционного процесса получения МКФ по диаграмме растворимости системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-HCl-H}_2\text{O}$ с выявлением основных температурно-концентрационных параметров и массовых потоков; 4 – изучение процесса пенообразования и способов его подавления при соляно-фосфорнокислотном разложении ФС; 5 – исследование, моделирование и оптимизация стадии разложения ФС; 6 – исследование и интерпретация механизма разложения фосфатов в процессе с рециклом маточного раствора; 7 - изучение процессов кристаллизации и отмывки МКФ; 8 – подготовка предварительной рекомендации по организации технологической схемы.

Научная новизна

1. Теоретически, на основе графического построения и анализа системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-HCl-H}_2\text{O}$ обоснован технологический процесс получения МКФ с рециклом маточного раствора, определены основные концентрационные параметры и соотношения массовых потоков.

2. Получены новые экспериментальные данные по разложению и разработана математическая модель процесса разложения сырья соляно-фосфорнокислотным раствором, адекватно описывающая процесс; по обобщенным критериям установлены оптимальные условия разложения, позволяющие достичь практически полного разложения фосфата при относительной низкой температуре – 40^0 C .

3. Предложен и экспериментально подтвержден механизм процесса разложения ФС рециркулируемым соляно-фосфорнокислотным раствором, заключающийся в эквивалентном высвобождении активной соляной кислоты при введении в динамически равновесную систему (маточный раствор) фосфорной кислоты.

4. Получены новые данные по продолжительности и показателям кристаллизации МКФ из соляно-фосфорнокислотных растворов, промывке осадка и последствий инконгруэнтной растворимости МКФ.

Практическая значимость

1. Установлена возможность и выявлены оптимальные условия переработки ФС в рециркуляционном процессе на фосфорное удобрение близкое двойному суперфосфату (39% P_2O_5 общ).

2. Изучен и предложен способ двухстадийного разложения сырья, существенно (в 2 раза) снижающего пенообразование в реакторе.

3. Разработана программа теоретического расчета концентрационных и материальных потоков по диаграмме растворимости.

4. Определены параметры процессов, обеспечивающие полноту кристаллизации и отмывки осадка МКФ, обеспечивающие удовлетворительную фильтрацию и трехстадийную отмывку хлора из продукта на 92,9%

5. Обоснована и предложена технологическая схема процесса с материальными

расчетами. Результаты работы могут быть использованы при создании производств получения продуктов типа двойного суперфосфата на основе различных низкокачественных фосфоритов.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на IV, VI и VII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии “УСChT-МКХТ” (Москва, 2008, 2010, 2011, 2012); XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, 2012); Международной научно-практической конференции: “Фосфатное сырье: производство и переработка” (Москва, 2012).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в ведущих изданиях, рекомендуемых ВАК и 9 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях.

Объем работы

Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 35 таблиц, 26 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, двух глав, выводов, списка литературы из 138 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** на основании общей характеристики проблемы обосновывается актуальность переработки низкосортных фосфатных руд на фосфорсодержащие продукты.

В **первой главе** рассмотрено место и проблемы использования низкосортного фосфатного сырья в фосфатно-сырьевой базе страны и мира. Систематизированы сведения о методах переработки бедного фосфатного сырья, их достоинства и недостатки. Представлены способы получения монокальцийфосфата, варианты получения фосфорсодержащих продуктов на основе фосфорнокислотных и комбинированных методов разложения фосфатного сырья. Обоснован выбор объекта и цель исследования – процесс получения МКФ из низкосортного сырья с рециклом солянофосфорнокислотного маточного раствора. Сформулированы основные задачи по достижению поставленной цели.

Во **второй главе** представлена основная часть работы, которая содержит следующие разделы.

Изучение химического и минералогического состава фосфатного сырья Полпинского месторождения

Проведено исследование химического и минералогического состава образца полпинского фосфорита химическими и физико-химическими методами анализа

(рентгенофазовый, ИК-спектроскопический, микроскопический и дифференциального ТГА). Установлены следующий химический и вещественный состав сырья (в масс.%): P_2O_5 – 15,30; CaO – 27,40; MgO – 0,96; Fe_2O_3 – 3,29; Al_2O_3 – 3,80; CO_2 – 5,00; Н. О. – 43,03 (в т. ч. SiO_2 – 36,4); прочее (Na, Re, Sr, Os, Cu, Mn) – 1,22. В состав входит (в %): карбонатапатит ~ 55,7%; α - кварц ~ 32,5%; монтмориллонит ~ 7,2%; боншtedтит ~ 4,6%. Таким образом, в основном по содержанию P_2O_5 исследованный образец не удовлетворяет требованиям переработки на экстракционную фосфорную кислоту и суперфосфат. Наличие карбонат-замещенной формы апатита предполагает более высокую по сравнению с фторапатитом скорость его кислотного разложения, а повышенное содержание карбонатов (в пересчете на CO_2) – пенообразование в реакторе. Микроскопические исследования выявили трудноразличимую мелкокристаллическую фазу карбонатапатита в общей матрице примесных минералов. Последний факт подтверждает априори трудную обогатимость исследуемого фосфорита существующими методами.

Анализ фракционного состава и возможности первичного
обогащения фосфорита

Образец ФС был подвергнут расसेву на 11 фракций, для каждой определены ее массовая доля, выход P_2O_5 во фракцию и содержание основных компонентов (P_2O_5 , CaO, MgO, Fe_2O_3 , н. о.) (табл. 1, усредненные данные).

Таблица 1

Фракционный и компонентный состав сырья

Фракция, мм	Выход фракции, %	Выход P_2O_5 во фракцию, %	Химический состав, %				
			P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Н. о.
> 5,0	2,23	1,98	13,58	25,31	0,78	5,97	35,79
5,0 – 3,0	5,07	4,81	14,52	21,93	0,83	5,58	35,96
3,0 – 2,0	7,92	7,90	15,26	22,87	0,90	2,62	34,33
2,0 - 1,0	11,39	12,76	17,14	26,80	1,62	2,28	43,18
1,0 – 0,5	17,02	17,24	15,50	28,24	1,10	2,76	44,45
0,50 - 0,355	10,81	12,23	17,31	30,00	1,30	2,96	39,11
0,355 - 0,315	4,19	4,23	15,44	28,29	0,76	2,96	35,42
0,315 - 0,18	13,83	14,14	15,64	28,39	0,71	2,56	47,78
0,18 - 0,09	17,62	14,52	12,61	28,90	0,75	3,16	47,18
0,09 - 0,071	3,07	2,50	12,48	27,40	0,21	2,83	48,31
< 0,071	6,84	7,05	15,77	26,05	0,78	2,63	45,26

Из полученных данных следует, что фосфатная часть и примеси относительно равномерно распределены по фракциям. Первичное обогащение такого сырья дроблением и классификацией по фракциям не является эффективным. Это, по-видимому, связано с тем, что составляющие руду минералы имеют тонкое и тесное взаимное прораствание, препятствующее механической индивидуализации минералов при измельчении.

Анализ процесса получения МКФ по диаграмме системы
 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-HCl-H}_2\text{O}$

Для оценки теоретической возможности реализации исследуемого процесса был осуществлен его графический анализ по диаграмме равновесий. Диаграмма системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-HCl-H}_2\text{O}$ (рис. 1) построена по методу вторичных проекций.

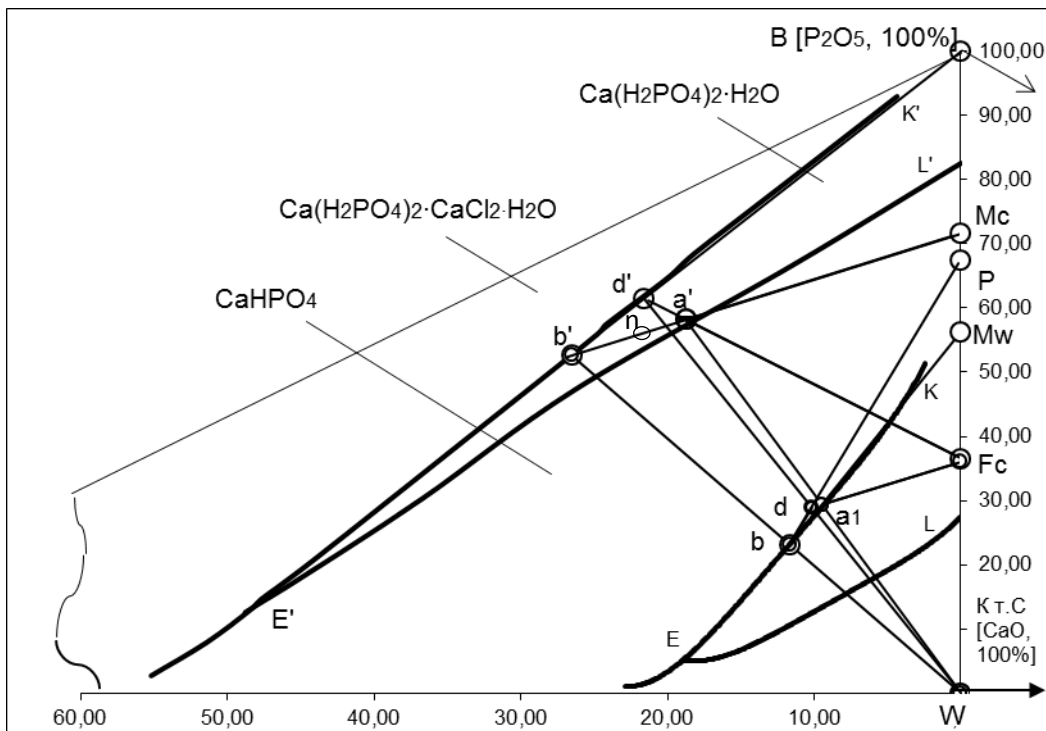


Рис. 1. Анализ процесса получения МКФ по диаграмме растворимости $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-HCl-H}_2\text{O}$ при 40°C

Построение процесса проводится на безводной части диаграммы K'E'L' , расчеты – на водной KEL (рис. 1). Точка состава продуктов разложения фосфата (Fc) обратным раствором (d) должна удовлетворять следующим требованиям: располагаться в области кристаллизации $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$, отношение жидкой к твердой фазе (Ж:Т) не менее 3 (для обеспечения успешной фильтрации). Точка a' , соответствующая этому составу, лежит в области кристаллизации $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, данный продукт разложения состоит из кристаллов $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Mc) и равновесного маточного раствора (b'). Сущность рециркуляционного метода заключается в следующем: после отделения продукционного МКФ (Mc) маточный раствор (b'), содержащий в пределах рас-

творимости МКФ и хлорид кальция, смешивается с вводимой в процесс фосфорной кислотой (В) и в виде так называемого “оборотного раствора” (d') поступает на стадию разложения фосфорита (Fc), образуя вновь систему а' и замыкая цикл. На основании построений по соединительным прямым и точкам были определены массовые и концентрационные параметры равновесного процесса, положенные в основу последующих технологических экспериментов.

Пенообразование при соляно-фосфорнокислотном разложении фосфатного сырья

Предположение о возможном интенсивном пенообразовании при разложении (ФС) подтвердилось при проведении эксперимента. При исследовании пенообразования в работе определялись: время поднятия пены до максимального уровня τ_1 (с), величина максимального подъема h (мм), рассчитанная по разнице высоты подъема пены с раствором и высоты столба раствора при постоянном объеме загрузки.

Таблица 2

Данные по пенообразованию при разложении сырья

Размер частиц ФС, мм	Норма H ₃ PO ₄ , %	Температура					
		30 ⁰ С		40 ⁰ С		50 ⁰ С	
		h _{пены} , мм	w, мм/с	h _{пены} , мм	w, мм/с	h _{пены} , мм	w, мм/с
-0,18	100	124	0,97	144	1,44	152	1,81
-0,18	110	140	1,35	152	1,81	156	2,17
-0,18	120	148	1,85	160	2,35	164	2,73
-1	110	128	1,28	144	1,71	156	2,11
-2	110	108	1,13	128	1,60	140	1,94
-3	110	64	0,80	88	1,47	96	1,71
-5	110	36	0,60	48	1,09	56	1,56

Отношение $\frac{h}{\tau_1} = w$ (мл/сек) - скорость пенообразования. Ошибка воспроизводимости

опытов для h составляет ± 5 мм. Для разложения использовали модельный оборотный раствор. Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и показывают, что высота пены (h) и интенсивность ее образования (w) увеличиваются с повышением нормы кислоты и температуры, определяющими возрастание скорости разложения фосфата. В первую очередь, разлагаются легко реагирующие с кислотами карбонатные составляющие сырья с быстрым и обильным выделением CO₂. С ростом температуры стабильность пены уменьшается, т. к. вязкость жидкой фазы и время жизни газовых пузырьков в пенном слое снижается. При разложении руды грубого помола (-3 мм и особенно -5 мм) показатели пенообразования снижаются по сравнению с разложением той же руды тонкого помола (-0,18 мм), что связано с уменьшением скорости

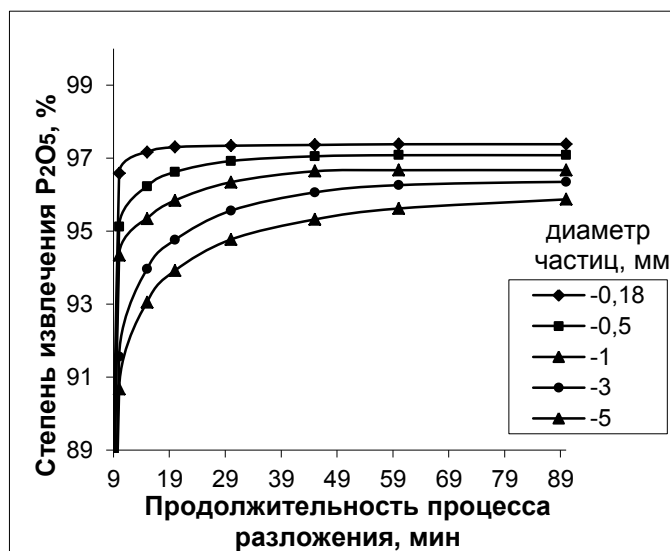
разложения более крупных фракций.

В качестве возможной меры подавления пенообразования рассмотрен вариант частичного предварительного (перед основным) разложения сырья в форреакторе при недостатке разлагающего агента и при пониженном отношении жидкой и твердой фаз (Ж:Т), т. е. в пастообразной массе. Оценивалось пенообразование в основном реакторе в зависимости от времени предварительной декарбонизации ($\tau_{дек}$) и доли от общего оборотного раствора ($n = \text{масса фосфорита} : \text{масса оборотного раствора}$) в форреакторе. Исследованиями установлено, что при отношении фосфорит:оборотный раствор 1:2 в форреакторе декарбонизация в течение 3-х минут обеспечивает снижение пенообразования в основном реакторе почти в 2 раза. В этом случае пастообразная масса в форреакторе практически не образует пены, а в основном реакторе ее уровень снижается до допустимого для подобных реакторов и составляет около 30% от общего уровня реакционной массы.

Таким образом, перспективными для снижения пенообразования следует считать уменьшение нормы фосфорной кислоты, загрубление помола и использование на стадии разложения форреактора с низким отношением Ж:Т (1,5-2:1) в реакционной массе. Выбор мер связан в тоже время с влиянием их на показатели стадии разложения ФС.

Кислотное разложение фосфатного сырья различной дисперсности

В работе проведено исследование разложения ФС с различными размерами частиц (рис. 2). Установлено, что с увеличением размеров частиц исходного сырья



степень извлечения P_2O_5 в жидкую фазу несколько уменьшается, особенно в начальный период. Это вызвано снижением скорости разложения фосфатного сырья грубого помола из-за замедления внутридиффузионных (в частице) процессов. Максимальный же коэффициент разложения 97,3% для фракции (-0,18 мм), что связано с развитой поверхностью контакта фаз. Для фракции (-0,5 мм) уже за 45 мин достигается достаточно высокая степень извлечения P_2O_5 (97,3%).

Рис. 2. Зависимость степени извлечения P_2O_5 от размеров частиц фосфата (температура $40^{\circ}C$, норма H_3PO_4 110%).

Принимая во внимание снижение объема пены и интенсивности ее образования при загрублении помола сырья можно считать, что допустим помол до -0,5 мм без заметного снижения коэффициента разложения сырья, но с уменьшением пенообразования (табл. 2).

Исследование и оптимизация процесса разложения фосфатного сырья соляно-фосфорнокислотным раствором

С использованием созданной программы автоматизированного расчета (в приложении Excel “Visual Basic”) по равновесной диаграмме растворимости рассчитаны температурно-концентрационные и балансовые данные, которые положены в основу постановки экспериментальных исследований и оптимизации процесса разложения ФС с использованием методов планирования эксперимента (ортогональный план второго порядка).

Функциями отклика являлись: коэффициент разложения (K_p , y_1 , %), содержание в продукте P_2O_5 (водн.) (y_2 , %) и P_2O_5 (своб.) (y_3 , %), изменяемыми факторами: температура процесса (z_1 , 30-50⁰ С), продолжительность процесса разложения (z_2 , 10-30 мин.), норма фосфорной кислоты (z_3 , 100-120%).

Модельный оборотный раствор термостатировали до заданной температуры, первая его часть (20%) шла на предварительное разложение фосфорита (3 мин) в форреакторе, вторая часть вводилась в основной реактор с мешалкой и обратным холодильником, куда перемещалась пульпа из форреактора. По истечении заданного времени опыта фазы разделяли фильтрацией. По стандартным методикам твердую фазу анализировали на содержание P_2O_5 водн., P_2O_5 своб., P_2O_5 усв. и P_2O_5 общ.

На основании экспериментов и обработки данных получены адекватные эксперименту уравнения регрессии, которые после отсева незначимых коэффициентов по статистике Стьюдента, имеют следующий вид в безразмерном масштабе:

$$\begin{aligned}\hat{y}_1 &= 97,34 + 0,54 \cdot x_2 + 0,36 \cdot x_1 - 0,22 \cdot x_3^2; \\ \hat{y}_2 &= 29,19 + 1,74 \cdot x_1 + 1,37 \cdot x_2 + 0,94 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,4 \cdot x_2^2 - 1,69 \cdot x_3^2; \\ \hat{y}_3 &= 0,35 - 0,51 \cdot x_2 + 0,76 \cdot x_3 + 0,52 \cdot x_1^2 + 0,66 \cdot x_2^2 + 0,59 \cdot x_3^2.\end{aligned}$$

$$\text{где } x_1 = \frac{z_1 - 40}{7,07}, x_2 = \frac{z_2 - 20}{7,07}, x_3 = \frac{z_3 - 110}{7,07}.$$

По каждому из критериев определены условия процесса разложения, обеспечивающие максимальные значения K_p (y_1), P_2O_5 (водн.) (y_2) и минимальное значение P_2O_5 (своб.) (y_3) (табл. 3).

Таблица 3

Сводные результаты эксперимента

Критерий	x_1	x_2	x_3	z_1 , ⁰ С	z_2 , мин	z_3 , %	Значение критерия в оптимальных условиях, %	Ошибка воспроизводимости опытов в натуральном масштабе
y_1^{\max}	+1,414	+1,414	0	50	30	110	98,82	0,32
y_2^{\max}	+1,414	+1,414	0	50	30	110	32,71	0,69
y_3^{\min}	0	0	0	40	20	110	0,35	0,32

Для решения компромиссной многокритериальной задачи оптимизации при несовпадении оптимальных условий были использованы три свертки частных критериев в обобщенные критерии: расстояние до так называемой утопической (идеальной) точки (d), аддитивная свертка компонентов векторного критерия Гермейера (G) и функция желательности Харрингтона (D_G).

В результате расчетов были получены адекватные уравнения для обобщенных критериев d, G, D_G :

$$d = 0,08 - 0,06 \cdot x_1 - 0,15 \cdot x_2 + 0,19 \cdot x_3 + 0,05 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,12 \cdot x_1^2 + 0,16 \cdot x_2^2 + 0,18 \cdot x_3^2;$$

$$G = 0,87 + 0,03 \cdot x_1 + 0,02 \cdot x_{12};$$

$$D_G = 0,67 + 0,07 \cdot x_1 + 0,1 \cdot x_2 - 0,04 \cdot x_2 + 0,023 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,07 \cdot x_2^2 - 0,1 \cdot x_3^2.$$

Полученные уравнения регрессии были использованы для определения оптимальных условий процесса разложения, обеспечивающих минимальное значение обобщенного критерия d, максимальных значений критериев G и D_G в области исследования. Результаты расчетов приведены в табл. 4. Для всех случаев были проведены контрольные опыты для проверки расчетных данных. Разница между экспериментом и расчетом по y_1 , y_2 и y_3 укладываются в ошибки воспроизводимости по данным критериям.

Таблица 4

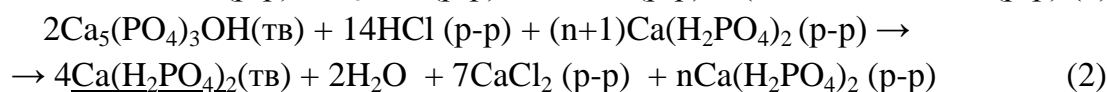
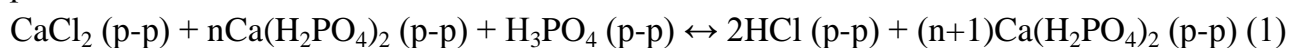
Оптимальные условия по различным критериям.

Свертка критерия	x_1	x_2	x_3	z_1 , $^{\circ}\text{C}$	z_2 , мин	z_3 , %	y_1 , %	y_2 , %	y_3 , %
d	0	0	0	40	20	110	97,3	29,19	0,35
G	+1,414	+1,414	+1,414	50	30	120	97,7	24,95	3,20
D_G	+1,414	+1,414	0	50	30	110	98,8	32,71	0,95

Принятые оптимальные условия по методу утопической точки, позволяют достичь практически полной степени разложения и высокого значения воднорастворимой формы P_2O_5 при относительно низкой температуре разложения 40°C .

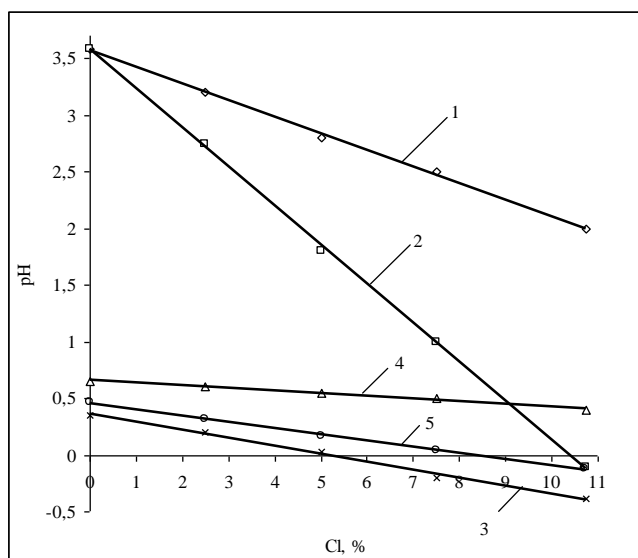
Механизм соляно-фосфорнокислотного разложения фосфатного сырья в процессе рецикла маточного раствора

По приведенному выше построению процесса (рис. 1) при добавлении к маточному раствору фосфорной кислоты для осуществления очередного цикла процесса (1), равновесие смещается вправо, и, образующаяся HCl должна повышать общую активность жидкой фазы и интенсивно разлагать фосфатное сырье (2) по уравнениям реакций:



Для экспериментального подтверждения и оценки активности соляно-фосфорнокислотных растворов различного состава были проведены опыты по опре-

делению значения их рН в зависимости от концентраций компонентов. Характер полученных зависимостей (рис. 3) свидетельствует о том, что при введении в водный раствор монокальцийфосфата CaCl_2 и HCl , рН растворов снижается с увеличением концентрации вводимых веществ, причем наиболее существенно для смеси с HCl . Введение фосфорной кислоты в раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaCl_2 , также увеличивает его активность и для модельного обратного раствора (5), практически совпадает по численному значению с системой (2). Это обстоятельство подтверждает сделанное выше предположение о сдвиге равновесия (уравнение 1) вправо с потреблением выделяющейся HCl на разложение фосфатного сырья. Система (3) отличается наибольшей активностью (рН = -0,27). Значение рН для модельного раствора (5), применяемого в наших исследованиях имеет близкое к системе (3) значение (-0,12), т. е. активность модельного обратного раствора почти такая же, как и для системы (3).

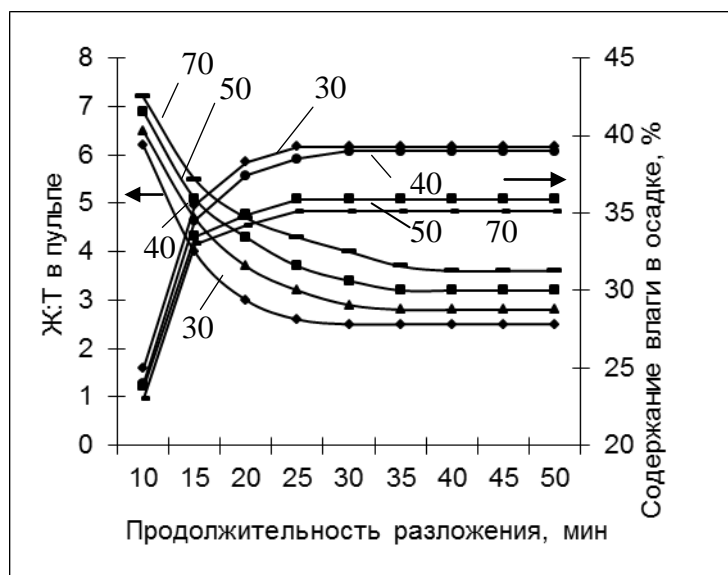


1. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$
2. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$
3. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$
4. Маточный раствор, т. б', рис.1
5. Маточный раствор + H_3PO_4
(оборотный раствор), т. д', рис.1

Рис. 3. Активность растворов (рН) с разным содержанием компонентов

Кристаллизации МКФ и промывка осадка

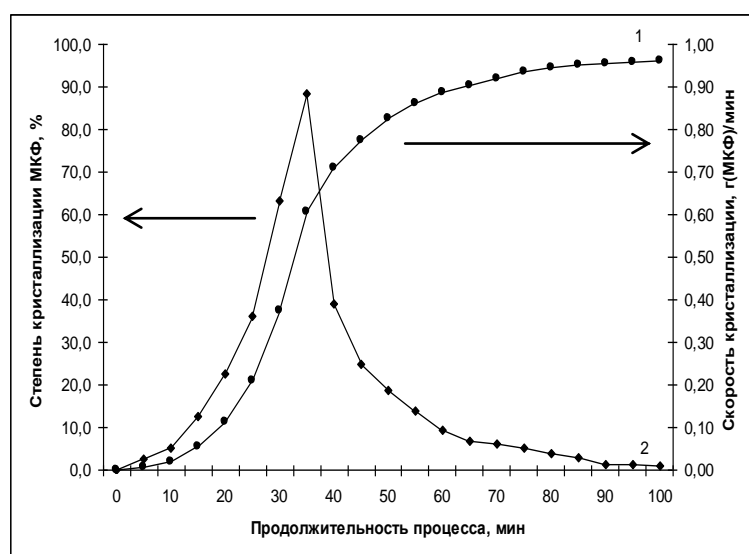
В ходе эксперимента обнаружено, что при разложении фосфорита обратным раствором расчетного состава и количества образуется густая, малоподвижная, труднофильтруемая пульпа. Из рис. 4 видно, что отношение Ж:Т в процессе разложения уменьшается с ростом продолжительности и понижением температуры процесса, что вызвано образованием и увеличением по мере разложения массы кристаллизующего МКФ, повышенным захватом маточного раствора осадком из-за присутствующих в сырье глинистых соединений и высоким содержанием н. о. в сырье. Повышение отношения Ж:Т было осуществлено увеличением количества рециркулируемого маточного раствора. В опытах оценивалось изменение отношения Ж:Т в пульпе в зависимости от избытка маточного раствора, который не нарушая равновесия в системе увеличивает массу жидкой фазы. Отношение Ж:Т равное примерно 3 и удовлетворительная подвижность пульпы достигаются уже при избытке маточного раствора 30%. В такой системе изучалась кристаллизация МКФ.



Из экспериментальных данных рис. 5 видно, что степень кристаллизации МКФ растет с увеличением времени кристаллизации и по истечении 60 мин выходит на асимптотическое плато. Зависимость скорости кристаллизации от времени носит экстремальный характер и растет симбатно с разложением фосфорита, имея естественный временной люфт примерно 10 мин, достигая максимума

Рис. 4. Зависимость отношения Ж:Т в пульпе и влаги в продукте от продолжительности и температуры процесса разложения

к 30 мин, разложение же практически заканчивается за 20 мин. Затем завершается разложение фосфата и идет более медленный рост кристаллов МКФ. Полученные осадки отделялись от маточного раствора фильтрованием. Время фильтрования на лабораторном фильтре составляло в среднем 2,5 мин. Полученный продукт содержал



в пересчете на сухой P_2O_5 (общ) = 36,0–37,0%,
 P_2O_5 (усв) = 36,1–36,5%,
 P_2O_5 (водн) = 34,6–35,8%,
 P_2O_5 (своб) = 0,4–0,7%,
 $Cl = 8,8\%$. Для удаления из продукта остатков маточного раствора проведены опыты по промывке осадка. Основными критериями оценки отмывки являлись содержание Cl и различных форм P_2O_5 в продукте, а также количество воды, идущее

Рис. 5. Степень (1) и скорость (2) кристаллизации МКФ от времени (2) при температуре 40° С

на промывку, связанное с общим балансом воды в системе. Данные приведены в табл. 5. Дробную проточную промывку (вариант I) от 1 до 5 стадий проводили при разделении общего количества промывной воды по стадиям. При однократной промывке по этому варианту оказалось достаточным массы промывной воды по отношению к навеске исходного фосфата 1:1. Деление промывной воды на несколько фильтровальных операций приводило к некоторому улучшению отмывки Cl (92,9%) - для

трехстадийной. Противоточная трехстадийная отмывка (вариант II) дает примерно такие же результаты, как и прямая трехстадийная (табл. 5), которую в силу большей простоты технической реализации и можно рекомендовать для промывки осадка МКФ.

При необходимости получения более чистого продукта количество промывной воды может быть увеличено, но при этом возникает необходимость соответствующей упарки оборотного раствора.

По данным РФА основная фаза продукта после промывки и сушки присутствует в виде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (61,2%). Обнаружены также фазы $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,1%), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2,2%), $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,5%), $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6,4%) SiO_2 (23,6%). При промывке с промывной водой частично удаляется растворимый $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. В то же время в силу его инконгруэнтной растворимости в воде имеет место реакция:



Фосфорная кислота уходит с промывной водой, а CaHPO_4 остается в продукте, но находится в составе сложной трудорастворимой (цитраторастворимой) соли: $2\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; вероятный механизм образования которой: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$, образующиеся CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в эквимолярном соотношении и образуют указанную двойную гидратированную соль при данном pH раствора.

Таблица 5

Изменение содержания P_2O_5 и Cl в продукте при различных приемах промывки

Отношение объема промывной воды к исходной навеске фосфата	Вариант промывки	P_2O_5 общ., %	P_2O_5 водн., %	$K_{\text{отм}}$ Cl, %
	число стадий			
	прямоток			
1:1	1	39,1	33,8	90,3
1:1	3	38,7	33,2	92,9
1:1	5	37,6	32,1	94,5
1:2	1	37,1	31,6	95,2
1:3	1	36,5	31,2	96,1
	противоток			
1:1	3	38,3	32,8	93,6

Этим объясняется небольшое снижение P_2O_5 водн. в продукте. Результаты химического анализа после промывки продукта следующие: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 58,9% (P_2O_5 (общ) = 38,6-39,0 %, P_2O_5 (усв) = 38,1-38,5%, P_2O_5 (водн) = 33,2-33,7 %, P_2O_5 (своб) = 0,3 - 0,5%), CaO = 14,4% MgO = 0,3%; Cl = 0,8-1,1%, Fe_2O_3 – 2,0%; Al_2O_3 – 2,3%; H_2O = 15,3% и проч. = 0,2%.

Кислотное разложение фосфорита в условиях рецикла маточного раствора

Моделируя реальный процесс с рециклом, проведены опыты с рециклом маточного раствора от предшествующего цикла процесса. Это позволяет оценить влияние на процесс состава рециркулируемого раствора, в том числе растворимых примесей. При выходе на стабильный рециркуляционный режим достигнуты постоянный состав и количества маточного раствора, промывных вод, и продукта; основные характеристики процесса приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Параметры и показатели проведения процесса получения
монокальцийфосфата**

№	Стадия	Время, мин	t, °C	P ₂ O ₅ усв в продукте %	K _p , %	K _{отм} Cl, %
1	Декарбонизация в форреакторе	3	40	38,5	97,3	92,9
2	Разложение в основном реакторе	17	40			
3	Кристаллизация МКФ	70	40			

На основании результатов исследований и выполненных материальных расчетов технологического цикла теоретически исследована, экспериментально обоснована, и предложена технологическая схема (блок-вариант, рис. 7) получения МКФ из ФС соляно-фосфорнокислотным рециркуляционным способом.

Для ориентировочной оценки экономической эффективности предлагаемого метода проведен сравнительный расчет с поточным методом производства монокальцийфосфата. Использование предлагаемой технологии позволяет получать экономию около 1,8 тыс. руб. на 1 т P₂O₅ в готовом продукте за счет более полного использования фосфатного сырья (высокой степени извлечения P₂O₅ в продукт из сырья). Важнейшим же преимуществом разработанного процесса является возможность прямой переработки рядового необогащенного фосфатного сырья на качественный продукт типа двойного суперфосфата.

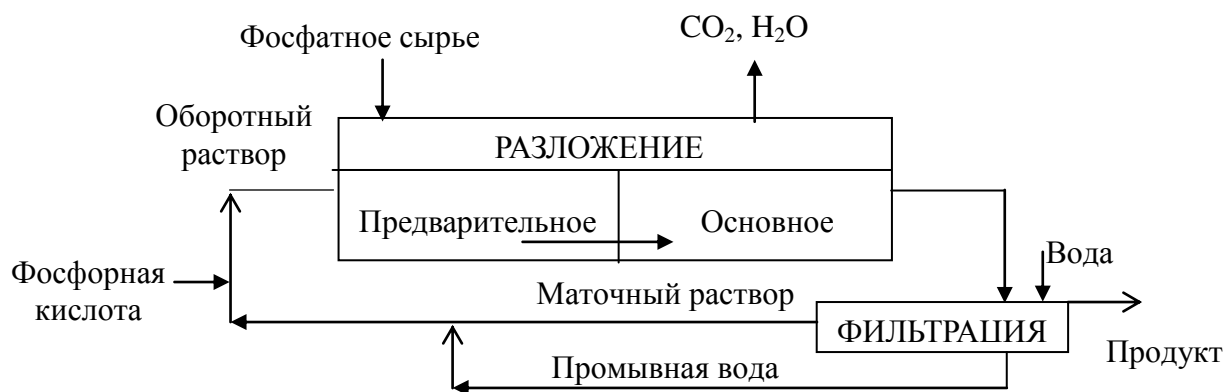


Рис. 7. Блок-схема процесса получения МКФ рециркуляционным способом

ВЫВОДЫ

Впервые исследовано получение МКФ соляно-фосфорнокислотным разложением низкосортного фосфатного сырья Полпинского месторождения в процессе с рециклом маточного раствора. Получены следующие результаты.

1. Определены химический и вещественный составы фосфоритной муки Полпинского месторождения. Она содержит (в масс. %): P_2O_5 – 15,30; CaO – 27,40; MgO – 0,96; Fe_2O_3 – 3,29; Al_2O_3 – 3,80; CO_2 – 5,00; Н. О. – 43,03 (в т. ч. SiO_2 – 36,4); прочее (Na, Re, Sr, Os, Cu, Mn) – 1,22; в состав входит (в %): карбонатапатит ~ 55,7%; α - кварц ~ 32,5%; монтмориллонит ~ 7,2%; боншtedтит ~ 4,6%. На основании оценки полученных данных сделаны предположения о неэффективности для изученного сырья действующих методов обогащения, а также о его ожидаемой активной кислотной разложимости и повышенной пенообразующей способности при кислотном разложении.

2. Первичное обогащение исследуемого фосфорита путем классификации по фракциям после его дробления до размера -5 мм является неэффективным из-за равномерного распределения основного компонента (фосфата) и примесных минералов по фракциям с тесным взаимным проращанием, что подтверждено рентгенофазовыми, микроскопическими и гравиметрическими исследованиями.

3. Теоретически на основании анализа процесса в системе $CaO-P_2O_5-HCl-H_2O$ обоснована возможность осуществления процесса получения МКФ жидкофазным способом в условиях рецикла маточного раствора и определены концентрационные параметры и основные массовые потоки процесса, положенные в основу технологических исследований. Создана программа автоматизированного расчета по равновесной диаграмме растворимости исходных материальных потоков переработки ФС соляно-фосфорнокислотным раствором.

4. Изучен процесс пенообразования при разложении исследуемого сырья. Установлено, что мерами для уменьшения вспенивания реакционной массы могут служить: снижение нормы фосфорной кислоты; использование фосфатного сырья грубого помола; двухстадийное разложение сырья. Возможно сочетание двух последних способов с уменьшением эффекта пенообразования.

5. Для разложения фосфорита целесообразно загрубление помола руды до (-0,5 мм), при этом снижается пенообразование и незначительно увеличивается время разложения: за 45 мин достигается извлечение P_2O_5 около 97% при снижении пенообразования в основном реакторе в 1,4 раза по сравнению с применением руды помола (-0,18 мм). Предлагаемая мера снижает также затраты и на дробление сырья.

6. С применением метода планирования эксперимента изучен двухстадийный процесс разложения ФС соляно-фосфорнокислотным раствором в зависимости от температуры, продолжительности процесса разложения и нормы фосфорной кислоты. Получены адекватно описывающие процесс уравнения регрессии, позволяющие определять степень извлечения P_2O_5 , содержание водорастворимой и свободной форм P_2O_5 продукте. С использованием частных сверток в обобщенные выявлены опти-

мальные условия процесса разложения: температура 40⁰ С, продолжительность разложения 20 мин, норма фосфорной кислоты 110%, позволяющие иметь на выходе процесса K_p не менее 97,3%.

7. Проведено экспериментальное изучение активности соляно-фосфорнокислотных растворов и анализ происходящих в системе химических процессов в зависимости равновесных состояний от концентраций компонентов. На основе полученных результатов предложено объяснение химизма разложения природного фосфата смесью рециркулируемого маточного раствора и фосфорной кислоты, в основе которого - постоянное образование в растворе, содержащем H_3PO_4 и $CaCl_2$ и разлагающем фосфат, активной соляной кислоты.

8. При исследовании кристаллизации продукционного $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в процессе разложения фосфата получены данные по скорости кристаллизации, установлены продолжительность ее завершения, которая составляет около 90 мин при времени разложения фосфата - 20 мин.

9. Исследованы 2 варианта промывки продукта: прямоточный одно- и многостадийный и противоточный циркуляционный. При количестве промывной воды, соответствующему замкнутому водному балансу процесса степень, отмывки осадка от СГ достигает 93%. Установлено, что некоторое снижение P_2O_5 водн. в продукте после промывки связано с образованием цитратнорастворимой двойной соли $2CaHPO_4 \cdot 2Ca_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ при неконгруэнтном растворении $Ca(H_2PO_4)_2$. Существование фазы двойной соли доказано рентгенографическим способом.

10. На основании результатов проведенных исследований и материальных расчетов предложена принципиальная технологическая схема, режим процесса получения МКФ из Полпинского фосфатного сырья рециркуляционным способом. При степени извлечения P_2O_5 из фосфата в раствор 97,3%, концентрация P_2O_5 в продукте составляет 39%, что соответствует качеству двойного суперфосфата. Предлагаемая технология может быть рекомендована для труднообогатимого, бедного сырья местных фосфоритов.

ОСОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Киселев В. Г., Почиталкина И. А., Петропавловский И. А. Получение монокальцийфосфата из низкосортного фосфатного сырья. // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: Издательство РХТУ, 2010. Т. XXIV, № 9, С. 77-80.

2. Петропавловский И.А., Почиталкина И. А., Киселев В. Г., Ряшко А.И. Исследование состава и реакционной способности бедного фосфатного сырья // Высокие технологии и фундаментальные исследования: сб. тр. / СПб.: Издательство Политехн. университета, 2010. Т.4. С. 246-247.

3. Киселев В. Г., Ряшко А. И., Почиталкина И. А., Петропавловский И. А. Особенности кислотной переработки фосфатного сырья Полпинского месторождения // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: РХТУ им. Д. И. Мен-

делеева, 2011. Т. XXV, № 8, С. 65-69.

4. Петропавловский И.А., Ахназарова С. Л., Почиталкина И. А., Киселев В. Г. Изучение стадии разложения бедного фосфатного сырья кальцийсодержащим соляно-фосфорнокислотным раствором // *Materialy VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji “Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami - 2011”*. Vol. 49. Chemia I chemiczne technologie: Przemysł. Nauka I studia. PP.78-81

5. Петропавловский И. А., Почиталкина И. А., Киселев В. Г., Кондаков Д. Ф., Свешникова Л. Б. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава // *Химическая промышленность сегодня. 2012, №4, С. 5-8.*

6. Киселев В. Г. Пенообразование в процессе переработки некондиционного фосфатного сырья в монокальцийфосфат по рециркуляционной схеме // *Материалы XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, секция “Химия”*. МГУ им. М. В. Ломоносова. М.: 2012, С. 280

7. Петропавловский И. А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Мырзахметова Б. Б., Бестереков У. Б. Кинетические закономерности разложения низкосортных фосфоритов жидкофазным методом в условиях рецикла маточного раствора // *Химическая промышленность сегодня. 2012, № 5, С. 6-9.*

8. Почиталкина И. А., Петропавловский И. А., Киселев В. Г. Кристаллизация монокальцийфосфата из соляно-фосфорнокислотного раствора при переработке бедного фосфатного сырья // *Материалы международной научно-практической конференции: “Фосфатное сырье: производство и переработка”*. ФОСАГРО, М.: 2012, С. 17-19.

9. Петропавловский И. А., Почиталкина И. А., Киселев В. Г., Ахназарова С. Л., Мырзахметова Б. Б. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья жидкофазным рециркуляционным способом // *Химическая технология. 2012, №8, С. 453-456.*

10. П. С. Федотов, А. И. Ряшко, В. Г. Киселев, Почиталкина, И. А. Петропавловский, Н. Н. Петропавловская. Исследование кинетики солянокислотного разложения фосфоритной муки Полпинского месторождения ионометрическим методом // *Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. Т. XXV, №8, С. 63.*

11. В. Г. Киселев, К. Г. Розвезев, И. А. Почиталкина и др. Исследование кинетики кислотного разложения бедного фосфатного сырья // *Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. Т. XXII, № 9, С. 76-78.*

12. Myrzakhmetova B., Besterekov U., Petropavlovsky I., Ahnazarova S., Kiselev V., Romanova S. Optimization of decomposition process of Karatau phosphorites / *Eurasian chemico-technological journal. 2012, vol. 14, № 2, PP. 183-190.*

