

Сернокислотное разложение фосфоритов Кызылкума

Арисланов А.С, Азизов Д. З., Режаббаев М.Л., Камалов А.В, Азимов О.Х.

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 разбавлении, 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°C. После чего содержание колбы (пульпа) отфильтровывалось на воронке Бюхнера (Лавсановая фильтр ткан) под разрежением 0,65 кг/см . Каждый опыт проводили в 3- и -4-ёх кратной повторности для получения достоверных результатов.

После фильтрации осадок промывали дистиллированной водой в количестве вода:фосфорит = 1,3 и свежую твёрдую фазу, подвергали химанализуна 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 извлечение ($K_{изв}$), что и в производство этого показателя принимаю в качестве степени разложения(K_p).

В таблице приведены данные, характеризующие некоторых процессов. Обычно скорость процесса разложения в начале высокая а после часовой взаимодействии 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 кристаллообразование, интересно было, то что в процессе разложения выделения фтора в газовую фазу незначительно (5-7%), а переход в твердую фазу (фосфогипс) значительно выше 35 % за 4 часа (условие производственные) от общего количества в сырье. Из них с нерастворимым фосфатом 10 %, а в виде фторида кальция 90 % фтора от количества его в твердой фазе. Это также позволяет получить ЭФК с уменьшением количества - агрессивного агрохимического фтора.

Таблица

Технологические параметры сернокислотного разложения фосфоритов Кызылкум

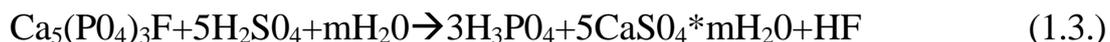
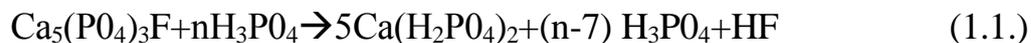
№	Продолжительность процесса, мин	Содержание компонентов в твердой фазе и технологические показатели											Фильтруемость ЭП	
		P ₂ O ₅ общ.%	P ₂ O ₅ в.р.%	SO ₃ %	CaO%	F%	Фтор в виде Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	CaF ₂	Степень перехода фтора в твердую фазу	K _{гвл.} %	K _{отм.} %	K _{выл.} %	сек	сек
1.	10	8,64	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
6.	120	1,58	0,24	50,26	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	53,15	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	53,58	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	53,86	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	53,75	39,11	0,82	0,05	0,77	46,43	98,9	98,82	97,73	8,45	4,30

*)Примечание:

Кристаллы при длительности процесса 4 часа имеют форму пластинчатые и ромбически-призматичные с размерами (80:120)x(60:40 и 60:80), редко ромбические (60x40x8 и 40x20x4).

Процесс перехода фтора в фосфогипс можно объяснить следующим образом.

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



Образующийся HF может взаимодействовать:



Фторид кальций медленно кристаллизуется и осаждается в твёрдую фазу.

Так в продолжительности процесса 8 часов 46,43 % фтора переходит в осадок.

При этом также ускоряется процесс разложения фосфорита, сдвигом равновесии с образованием нерастворимого фторида кальция и освобождением незначительного количество 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.

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-ёх часов. В наших условиях за 4 часа образуется пластинчатые и ромбические - призматичные кристаллы с размерами (80:120)x(60:40 и 60:80), редко ромбические (60x40x8 и 40x20x4). Фильтруемость пульпы составляет ==9,24 сек и = 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 счёт 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. *ц*). С увеличением времени процесса до 6-8 часов ещё 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.

После четырёх часовой разложение фосфоритов Кызылкум вышеуказанного состава в вышеуказанных условиях получена ЭФК состава, в масс %: P₂O₅=21,06; MgO=1,68; CaO=0,32; SO₃=2,05; F=1,37; R₂O₃=0,65 и взвеси=0,12. При этом K_{извл}= 97,6%, K_{отм}= 98,75%, K_{вых}= 96,38%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гафуров К. Обосфторивание удобрения из фосфоритов Каратау Ташкент: ФАН, 1992.-128,129, 165-173,200 с.
2. Шамшиддинов И.Т Получение удобрений типа двойного суперфосфата из фосфоритов Каратау. Дисс... канд. Техн. Наук. – Ташкент. 1994. 107-138с
3. Пози М.Е Технология минеральных удобрений. –Л: Химия, 1989.- 352с