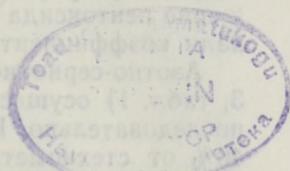


УДК 661.632.12.092(474)

Е. КУДРЯВЦЕВА, Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА



КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИБАЛТИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

В настоящее время в СССР для производства нитрофоски используют апатитовые концентраты [1, 2]. Однако запасы апатитов ограничены. В связи с этим возрастает интерес к фосфоритам как к сырью для азотнокислотной переработки на сложные удобрения.

В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики разложения прибалтийских фосфоритов, предпринятого с тем, чтобы пополнить немногочисленные данные о скорости процесса [3, 4]. Исследовали три типа фосфоритных флотоконцентратов [5], характерных для Кингисеппского месторождения: чистый (Ч), ферроидный (Ф) и магниезиальный (М) (табл. 1). Содержание P_2O_5 в них составляло 28,5—31,8%. Образец 1 имел повышенное содержание магния, образец 2 — неpiritного железа. Реагентами служили: 1) HNO_3 и 2) $HNO_3 + H_2SO_4$. * Использовали общепринятые методики анализов [6, 7].

Методика экспериментов

Разложение фосфорита (образцы 1—3, табл. 1) азотной кислотой 20—40%-ной концентрации осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном лопастной мешалкой (окружная скорость 2,1 м/с). Фосфорит дозировали в подогретую кислоту на протяжении 1—30 с. В некоторых опытах добавляли пеногаситель — 5%-ный водный раствор сукцинола.

Таблица 1

Состав исходных проб фосфоритного концентрата

Показатель	Номер образца		
	1	2	3
Тип фосфорита	М	Ф	Ч
Содержание, %			
P_2O_5	28,5	30,8	31,8
нерастворимый остаток	9,3	9,3	6,5
Отношение, %			
CaO : P_2O_5	155	148	152
MgO : P_2O_5	11,0	3,3	3,1
Fe_2O_3 : P_2O_5			
по пиритному железу	0,2	0,3	0,6
по неpiritному железу	1,2	6,8	3,5
Содержание фракции +0,18 мм, %	25,6	43,9	42,2

* В экспериментах принимала участие В. Саар.

Реакционную смесь перемешивали в течение заданного времени (0,25—60 мин) при постоянной температуре (30—70°C). Пробы пульпы охлаждали разбавлением их водой. От полученной суспензии отделяли твердую фазу фильтрованием и сушили ее при 70°C. Определяли содержание пентоксида фосфора [6] в фильтрате и в твердой фазе и рассчитывали коэффициент разложения фосфорита (K_p).

Азотно-серноокислотное разложение фосфорита чистого типа (образец 3, табл. 1) осуществляли по двум вариантам подачи кислот: в смеси и последовательно. Количество азотной и серной кислот составляло 70 и 40% от стехиометрической нормы, концентрация — 40 и 94% соответственно. Фосфоритный концентрат подавали в реактор в течение 0,5—1 мин. При последовательной подаче кислот в первые 15 мин фосфорит разлагали азотной кислотой, затем на протяжении 5 мин добавляли серную кислоту и продолжали перемешивание еще 40 мин. Суммарная продолжительность разложения фосфорита в обоих случаях составляла 60 мин, температура пульпы 60°C. Аппаратура и методика экспериментов аналогичны примененным при азотнокислотном разложении. Во всех опытах использовали вышеуказанный пеногаситель.

Расхождение в результатах параллельных опытов не превышало $\pm 2\%$ отн.

Результаты экспериментов

Эксперименты по азотнокислотному разложению кингисеппского фосфорита магnezиального типа (образец 1, табл. 1) показывают (табл. 2), что важнейшим фактором, определяющим полноту разложения фосфорита, является норма HNO_3 . С повышением ее от 40 до 80% (рис. 1, кривая 1) K_p возрастает практически прямолинейно, превышая норму кислоты на 6—10%. Это объясняется частичным разложением фосфорита образовавшейся в пульпе фосфорной кислотой. При использовании стехиометрической нормы HNO_3 (опыт 8) было достигнуто разложение фосфорита на 95% по истечении 5 мин. Максимальная величина K_p при повышенной норме HNO_3 (опыт 9) близка к 97%. С увеличением продолжительности перемешивания от 5 до 30 мин, а также с изменением концентрации HNO_3 в пределах 20—40% K_p изменяется незначительно.

Таблица 2

Разложение кингисеппского фосфорита с применением HNO_3 при 50°C

Показатель	Номер опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Норма HNO_3 , %	40	40	60	60	60	80	80	100	120
Концентрация HNO_3 , %	40	40	40	30	20	40	40	40	40
Время разложения, мин	5	30	5	5	5	5	30	5	5
Коэффициент разложения фосфорита, %	46,3	45,3	69,0	68,1	68,9	87,5	88,6	95,1	96,8

Результаты опытов с ферроидным фосфоритом (табл. 3, опыты 1—3) показывают, что при 50—70°C разложение его стехиометрическим количеством HNO_3 практически заканчивалось за 15 с. При 30°C процесс протекал медленнее — после 5 мин K_p составлял приблизительно 96% с тен-

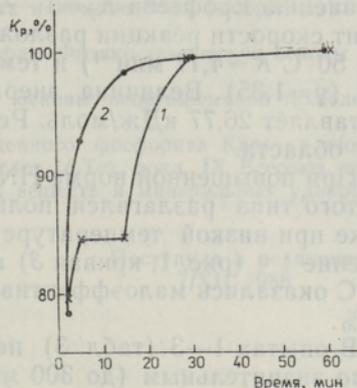
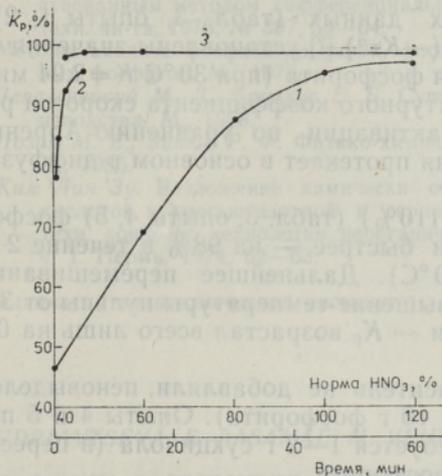


Рис. 1. Зависимость коэффициента разложения (K_p) фосфоритов от нормы HNO_3 при 5-минутном разложении (1) и от времени перемешивания пульпы при норме 100 (2) и 110% (3). Температура пульпы 30 (2, 3) и 50 °C (1). Номера кривых соответствуют номерам образцов фосфорита по табл. 1.

Рис. 2. Зависимость коэффициента разложения (K_p) от времени при переработке фосфорита чистого типа HNO_3 и H_2SO_4 , поданных последовательно (1) и в смеси (2). Температура пульпы 60 °C.

денцией дальнейшего повышения (рис. 1, кривая 2). Максимальный K_p был достигнут при 50 °C — 99,9%. Меньшее значение этого показателя при 70 °C свидетельствует об осаждении железофосфатов в реакционной пульпе из пересыщенного раствора [8].

Таблица 3

Кинетика разложения фосфоритов с применением HNO_3 (опыты 1—5) и $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (опыты 6 и 7)

Показатель	Номер опыта						
	1	2	3	4	5	6*	7**
Номер образца фосфорита	2	2	2	3	3	3	3
Норма, % от стех.							
HNO_3	100	100	100	110	110	70	70
H_2SO_4	0	0	0	0	0	40	40
Температура, °C	30	50	70	30	60	60	60
Продолжительность разложения, мин	Коэффициент разложения						
0,25	77,8	97,9	95,2	—	—	—	—
1	84,7	98,5	94,1	—	—	—	—
2	92,5	97,6	95,0	98,0	98,6	79,7	78,2
5	95,9	99,9	95,4	98,7	99,3	84,3	92,7
15	—	—	—	98,8	99,2	84,4	98,2
30	—	—	—	98,8	99,2	99,3	99,3
60	—	—	—	98,8	99,2	99,7	99,7
Расход сукцинола на 1000 г фоссырья, г	0	0	0	1,3	1,8	2,0	0,6

* Последовательная подача кислот, ** подача кислот в смеси.

Обработкой экспериментальных данных (табл. 3, опыты 1, 2) по уравнению Ерофеева $K_p = 1 - \exp(-K\tau^n)$ [9] установлены значения констант скорости реакции разложения фосфорита (при 30 °С $K = 2,04 \text{ мин}^{-1}$; при 50 °С $K = 4,17 \text{ мин}^{-1}$) и температурного коэффициента скорости реакции ($\gamma = 1,35$). Величина энергии активации по уравнению Аррениуса составляет 26,77 кДж/моль. Реакция протекает в основном в диффузионной области.

При повышенной норме HNO_3 (110%) (табл. 3, опыты 4, 5) фосфорит чистого типа разлагался полнее и быстрее — на 98% в течение 2 мин даже при низкой температуре (30 °С). Дальнейшее перемешивание в течение 1 ч (рис. 1, кривая 3) и повышение температуры пульпы от 30 до 60 °С оказались малоэффективными — K_p возростал всего лишь на 0,8—1,2%.

В опытах 1—3 (табл. 3) пеногаситель не добавляли, пеновыделение было значительным (до 300 мл на 10 г фосфорита). Опыты 4 и 5 показали, что для подавления пены требуется 1—2 г сукцинола (в пересчете на 100%-ное вещество) на 1000 г фосфорита.

Эксперименты по переработке фосфорита с применением HNO_3 и H_2SO_4 показали (табл. 3, опыты 6, 7), что в начальной стадии процесса (первые 2 мин) скорость разложения фосфорита азотной кислотой и смесью кислот приблизительно одинакова, K_p достигает 78—80%. Однако дальнейшее протекание процесса различается: в первом случае (при норме HNO_3 , равной 70%) после 5-минутного перемешивания пульпы K_p остается на уровне 84% (рис. 2, кривая 1), а во втором случае (общая норма 110%) разложение фосфорита продолжается и K_p достигает по истечении 15 мин 98% (кривая 2). С введением H_2SO_4 в азотнокислотную пульпу также происходит доразложение фосфорита за тот же период времени (кривая 1). Таким образом, существенной разницы, с точки зрения полноты разложения фосфорита, между двумя вариантами подачи кислот не обнаружено: высокая степень разложения достигается в течение 15—20-минутного перемешивания реакционной смеси. Однако пеновыделение и расход пеногасителя были меньше при использовании смеси кислот.

Из опытов следует, что при одинаковой норме кислоты по H^+ -иону разложение фосфорита смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ происходит медленнее, чем одной HNO_3 (табл. 3, опыты 5, 7). Это объясняется тормозящим влиянием пленок сульфата кальция, образующихся на частицах фосфорита.

Таким образом, разложение оболочковых фосфоритов азотной кислотой или ею же в смеси с серной протекает с большей скоростью, чем, к примеру, фосфоритов Каратау [10]. Быстрое и полное разложение прибалтийских фосконцентратов позволяет считать их перспективным сырьем для азотнокислотной переработки на удобрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы азотнокислотной переработки фосфатного сырья в сложные удобрения. М., 1977.
2. Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., 1977.
3. Аасамяз Э. Э., Вейдерма М. А., Кудрявцева Е. Н. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита // Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1980, № 479, 3—11.
4. Орехов И. И., Смородинов А. В. Исследование условий разложения фосфорита Кингисеппского месторождения азотной кислотой // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1971, 14, № 8, 1246—1247.
5. Аасамяз Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.

6. Пылдме М. Э., Пылдме Ю. Х., Борисова Г. С. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотокolorиметрии // Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1976, № 397, 59—64.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
8. Чепелевский М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. М., 1958.
9. Позин М. Е., Зинюк Р. Ф. Физико-химические основы неорганической технологии. Л., 1985.
10. Ким Лин Зу. Разложение химически обогащенного фосфорита Каратау азотной кислотой и смесью азотной и серной кислот // Тез. докл. IX Всесоюз. науч.-техн. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, ч. 1. Пермь, 1974, 62—63.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
7/XII 1988

J. KUDRIAVTSEVA, E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

BALTIKUMI FOSFORIITIDE LAGUNEMISKINEETIKA LÄMMASTIKHAPPEGA TÖÖTLEMISE ERINEVATE VARIANTIDE PUHUL

On uuritud puhta, ferroidse ja magnesiaalse fosforiidi flotatsioonkontsentraatide lagunemiskineetikat lämmastikhappega ja lämmastik-väävelhappega töötlemisel ning kindlaks tehtud, et fosforiidi reageerimine lämmastikhappega lõpeb 1—5 minuti jooksul ja lagunemisastme määrab HNO_3 norm. On näidatud, et sulfaationi lisamine lämmastikhappele H_2SO_4 kujul aeglustab fosforiidi lagunemist ja selgitatud fosforiidi töötlemise võimalus nii hapete segu kasutamisega kui ka hapete järjestikuse lisamisega.

Ye. KUDRYAVTSEVA, E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

RATE OF DECOMPOSITION OF BALTIC PHOSPHORITES IN DIFFERENT VARIANTS OF TREATING THEM WITH NITRIC ACID

Rate of decomposition of pure, ferroidic (nonpyritic) and magnesium-containing flotation concentrates of phosphorite using nitric acid or nitric and sulphuric acids has been studied. It has been established that the reaction of phosphorite with nitric acid finishes in the course of 1 to 5 minutes and the decomposition degree depends on the HNO_3 : phosphorite ratio. It has been shown that by adding sulphate-ion as H_2SO_4 to nitric acid the rate of decomposition of phosphorite diminishes. Possibility of treating phosphorite with the mixture of acids or adding them in succession has been shown.