

И.С. БЕЛОГУР, канд. техн. наук, **И.М. РЫЩЕНКО**, канд. техн. наук,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
Л.Н. ЭРАЙЗЕР, докт. техн. наук, ОНТУ, г. Одесса, Украина

ДИАГРАММА СИСТЕМА $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ НИТРАТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НОВО-АМВРОСИЕВСКОГО ФОСФОРИТА

Проведен графоаналітичний розрахунок процесу азотнокислотного розкладання фосфоритів на базі Ново-Амвросіївського концентрату в системі H^+ , $\text{Ca}^{2+}||\text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , H_2O . Досліджені фізико-хімічні діаграми чотирьохкомпонентних взаємних систем, встановлені фазовий склад азотнокислотного розчину, виявлені області існуючих сольових систем.

The graph-analytic calculation of process of azotnokislотного decomposition of phosphorite is conducted on a base Novo-Amvrosivsk of concentrate in the system of H^+ , $\text{Ca}^{2+}||\text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , H_2O . The research physicochemical diagrams of the four-component mutual systems, ascertainment phase composition of nitro-acid solution, are probed, found out the areas of the existent salt systems.

В технологии азотно-фосфорных удобрений наметились тенденция по вовлечению в производственный цикл низкосортных фосфоритов. Как показал обзор известных способов получения азотно-фосфорного удобрения, одним из наиболее перспективных является азотнокислотный метод [1 – 2].

Целью исследований данной работы, явилось графоаналитическое и экспериментальное обоснование технологического процесса получения N-P удобрения.

В качестве фосфорсодержащего компонента, использовали фосфат-глауконитовый концентрат Ново-Амвросиевского месторождение Донецкой области, состав которого представлен в оксидных формах (масс. %): P_2O_5 – 13,0 – 13,3; CaO – 30,0 – 31,0; H_2O – 3,0 – 4,0; MgO – 1,0 – 2,0; Fe_2O_3 – 3,0 – 4,0; Al_2O_3 – 2,0 – 3,0; CO_2 – 6,0 – 10,0; K_2O – 3,0 – 4,0; Na_2O – 0,4 – 1,0; F – 1,0 – 1,5; SiO_2 – 28,0 – 30,0.

Для разработки технологии было исследовано влияние основных технологических параметров, а именно: концентрация исходных компонентов, соотношения реагирующих компонентов, температурного режима процессов на выход и состав образующегося продукта [3 – 4].

Проведенными исследованиями по разложению фосфоритов азотной кислотой установлено, что в интервале температур (40 – 60 °C) достигается

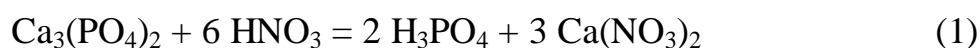
степень извлечения P_2O_5 – 97 – 98 масс. %. Концентрация азотной кислоты для разложения сырья составляло 54 – 58 масс. % HNO_3 , норма затрат 110 – 120 % от стехиометрической: время полного извлечения P_2O_5 – за 30 минут. Для сравнения, высококачественные фосфорит (Хибин, Каратау) норма азотной кислоты составляет 105 – 108 %, разложение проводят до 2 часов [1, 3]. Благоприятным фактором является перемешивание реакционной массы, которое составляет 80 – 250 об./мин.

В результате разложения получаем нитратную вытяжку (АКВ) следующего состава (масс. %): HNO_3 – 4,5 – 5,0; H_3PO_4 – 8,0 – 9,0; $Ca(NO_3)_2$ – 37,5 – 40,0; H_2O – 43,0 – 44,0; $Fe(NO_3)_3$ – 3,3–4,0; $Al(NO_3)_3$ – 3,8 – 4,5; $Mg(NO_3)_2$ – 2,0 – 3,0; $NaNO_3$ – 0,05 – 1,0; KNO_3 – 0,8 – 1,0; H_2SiF_6 – 0,3 – 0,4.

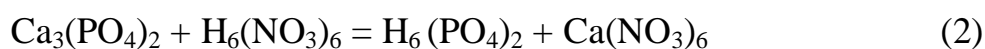
Выбор метода переработки солевых систем невозможен без применения физико-химических диаграмм состояния. Это основа для технических расчетов, которые позволяют критически рассмотреть существующие схемы и наметить новые пути совершенствования технологических процессов.

Для исследования процесса разложения фосфорсодержащего сырья азотной кислотой изучали фазовые равновесия в системе $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$. Неизменным параметром процесса выбрали температуру от 40 – 60 °С, которая соответствует технологическим условиям разложения фосфорсодержащего сырья. Для построения квадратичной диаграммы, составов азотно-кислотной вытяжки, использовали метод Енеке (рис. 1) применяемый для изучения многокомпонентных систем [1 – 4].

При построении диаграммы, в углах квадрата размещены кислоты и соли, участвующие в упрощённой реакции – азотнокислотном разложении трикальцийфосфата:



Соотношение 3 CaO : $(PO_4)_2$ в $Ca_3(PO_4)_2$ равно 0,7. Для уравнивания числа катионов и анионов формулы солей и кислот в углах квадрата записаны с учётом стехиометрических коэффициентов реакции (1), представив её в виде:



Удвоенное знание молей H_3PO_4 и соответственное увеличение молей

HNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ необходимы для уравнивания числа анионов и катионов, образующихся при разложении $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и принятых за единицу (или 100 %). Таким образом, в правом нижнем углу диаграмме число катионов 3CaO и анионов $(\text{PO}_4)_2$ равно по единице и мольное отношение их также равно единице. При применении низкосортных фосфоритов фосфатная часть представлена гидроксилapatитом ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) в котором отношение $3\text{CaO} : (\text{PO}_4)_2$ составляет 1,1 – 1,15, т.е. кальция в нем больше на 11 – 12 % по сравнению с трикальций фосфатом. В соответствии с этими фигуративная точка для фосфорита на диаграмме (точка) расположена ниже абсциссы по вертикали на 0,11 единиц. В любой другой точке на сторонах или внутри квадрата сумма ионов $[(\text{Ca}^{2+})_3] + [(\text{H}^+)_6] = [(\text{PO}_4^{-3})_2] + [(\text{NO}_3^-)_6]$, т.е. равной единице. Тогда диаграмма содержит известные соотношения между компонентами в солевой (безводной) ее части.

Координаты фигуративных точек основных веществ приведены в табл.1.

Таблица 1

Индексы кислот и солей

Вещество \ Индекс	HNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_3PO_4	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
	$\text{H}_6(\text{NO}_3)_6$	$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_6$	$\text{H}_6(\text{PO}_4)_2$	$(\text{Ca}_3)_{10/9}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_6)_{1/9}$
х	0	0	1	1
у	1	0	1	-0,11

Примечание: х – мольное отношение $(\text{PO}_4^{-3})_2$ к сумме анионов; у – мольное отношение $(\text{H}^+)_6$ к сумме катионов.

В верхней стороне табл. 1 даны формулы соединений в обычной форме согласно уравнению (1), во второй – в эквивалентной записи согласно уравнению (2). Из модифицированных формул второй строки сразу следуют значения индексов х и у – третья и четвёртая строки. Некоторых пояснений требует гидроксилapatит. Чтобы не отступать от принятого единообразного определения индексов формально нужно считать, что в этой щелочной соли число ионов $(\text{H}^+)_6$ отрицательно, и по модулю равно числу гидроксильных групп $[\text{OH}]$. Сравнение отношений $(\text{Ca}^{2+})_3 : [(\text{PO}_4^{-3})_2]$ в трикальцийфосфате и в гидроксилapatите показало, что в первом случае оно равно 1, во втором 1,11. Поэтому в принятой системе координат х – у фигуративная точка гидроксилapatита лежит вне квадрата на продолжении стороны $\text{H}_6(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2$ в отрицательном направлении оси «у» (положительном направлении оси Z) в полном соответствии с численными значениями этих

индексов. Подобным образом далее произведён расчёт индекса «у» для Ново-Амвросиевского концентрата, с учетом полученных данных построена рабочая диаграмма, данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица индексов фигуративных точек материальных комплексов в диаграмме H_6^+ , Ca_3^{2+} || $(\text{NO}_3)_6$, $(\text{PO}_4)_2^{3-}$, H_2O

Материальный комплекс	Обозначение	Индексы		
		x	y	m
Концентрат	К	1	-1,39	2,07
Азотная кислота	А	0	1	19,1
Азотно-кислотная вытяжка	В	0,3	0,4	14,05
Кислотный остаток АКВ	С	0,3	1	0

Графическое отображение процесса азотнокислотного разложения концентрата Ново-Амвросиевских фосфоритов представлено на рисунке.

По данным сводной таблицы на квадратной, нанесены узловые точки материальных комплексов, по которым проведены луч разложения АК и отрезок NC, концы которого соответствуют солевому (нитрат кальция и кислотному (смесь фосфорной и азотной кислот) остаткам азотнокислотной вытяжки. Как видно точка пересечения этих отрезков совпадает с расчетной точкой В безводного состава АКВ; на водной проекции расчетная точка В' азотнокислотной вытяжки также совпадает, найденной графически.

В нижней части водной проекции показано сечение поверхности ликвидус вертикальной плоскостью, включающей луч разложения АК.

Сечение построено по изогидрическим данным квадратной диаграммы.

Проведенные построения наглядно свидетельствуют, что фигуративная точка азотнокислотной вытяжки лежит значительно выше ликвидуса. Отсюда следует вывод, что разложение Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой при 50 °С не осложняется кристаллизацией твердых фаз.

Таким образом, с использованием метода графоаналитического анализа диаграмм растворимости теоретически обоснован наиболее рациональный путь и оптимальные технологические параметры азотнокислотного метода получения азотно-фосфорного удобрения.

Подтверждены и объяснены экспериментальные данные о влиянии от-

дельных технологических параметров на выход продукта и содержание в нем различных солей.

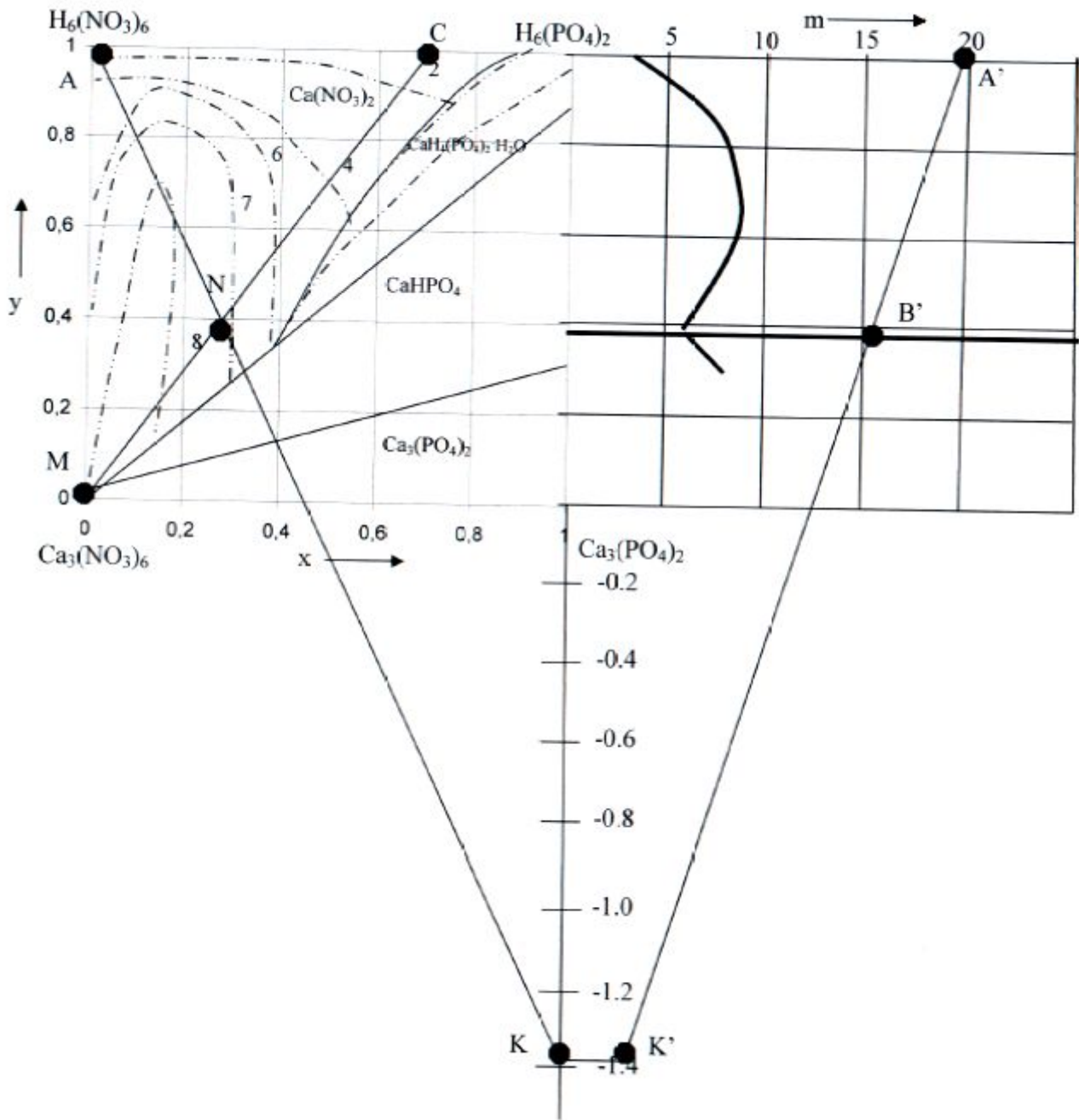


Рисунок – Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$

Список литературы: 1. Гольдинов А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев. – Л.: Химия, 1982. – 208 с. 2. Дормешкин О.Б. Производство водорастворимых комплексных удобрений / О.Б. Дормешкин. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с. 3. Эвенчика С.Д. Технология фосфора и комплексных удобрения / С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 463 с. 4. Соколовский А.А. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А. Соколовский, Е.Л. Яхонтова. – М.: Химия, 1982. – 264 с.