

Исследования преципитирования в ходе процесса разложения фосфоросодержащих соединений

М.Б. Ганбаров	¹	mirsalam.qanbarov@mail.ru
М.Ш. Атаев	²	matlab.atayev@gmail.com
К.А. Газвини	²	gazvini@bk.ru

¹ Министерство экологии и природных ресурсов

² Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация. В работе исследована кинетика процесса использования фосфоросодержащих минеральных соединений их разложением, которые являются актуальными проблемами. В начале работы осведомлено, что процесс происходит в двух стадиях. Эти стадии процессы отличаются друг друга в основном по скорости осуществления процесса, так как скорость первой стадии гораздо больше, чем второго. Этот факт является причиной глубокого исследования кинетики данного процесса. Кроме того, изучение таких процессов связаны нескольких производственных проблемами. В работе анализированы эти вопросы, так же представлены сведения по методике проведенных опытов, режимные параметры, соотношение компонентов, концентрация компонентов, требуемое время для осуществления процесса. Так же определена зависимость степени преципитирования при различных массовых соотношениях компонентов от времени осуществления процесса. В работе показаны виды существования преципитата, как монетит и брусит. На основе полученных данных графически представлены растворимость различных фаз и скорость превращения, так же диаграмма осаждения основного полученного продукта. В работе изучен влияние массового соотношения CaO/P₂O₅ и время осуществления процесса на степень преципитирования. Выявлены, что при температуре 650С массовое соотношение основных компонентов должно приравняться единице, при этом затраченное время на процесс нейтрализации практической роли не играет. Так как ее увеличение и уменьшение практически не влияет на показатели процесса. Результаты показали, что при равенстве соотношений компонентов CaO/ P₂O₅ =1 в течение четырех часов степень преципитирование достигается до 90,66 %. А в течение одного часа этот показатель достигается 78,2 %. Значит в остальном трех часов этот показатель всего увеличивается на 12 %. Используя эти полученные данные имеется возможность определения оптимальные технологические условия для данного процесса. Показаны, что имеются возможности достижения интенсификации процесса, увеличение степень использования сырья и с этим получения экологически безвредного продукта с приведением в оптимальную состоянию режимных параметров и компонентных соотношений.

Ключевые слова: кинетика, минеральные соединения, суперфосфат, серная кислота, фосфорной кислоты

Studies of precipitation during the decomposition process of phosphorus-containing compounds

M.B. Ganbarov	¹	mirsalam.qanbarov@mail.ru
M.Sh. Ataev	²	matlab.atayev@gmail.com
K.A. Gazvini	²	gazvini@bk.ru

¹ Ministry of ecology and natural resources, Baku, Azerbaijan Republic

² Azerbaijan state University of oil And Industry, Baku, Azerbaijan Republic

Abstract. The kinetics of the process of using phosphorus-containing mineral compounds by their decomposition, which are actual problems, has been studied. At beginning of the it have been notified that the process takes place in two stages. These stages of the process are differed from each another mainly by rate of process realization, because a rate of the first stage is much more that a rate of the second stage. This fact is a reason of the deep research of kinetic of given process. Apart from that a detailed study of these processes connect with some problems of enter prices. All these question are analyzed in the work, also the information by methodical carry out of experiments. Regime parameters correlation of components, concentrations of components, a time requite for realization of process are presented. The dependence of degree by different mass correlation of components from the time realization of process are also shown. In the work the types existence of precipitate, monitite brush it are shown. On base of received date a dissolubility of the base received product are graphically presented. In the work an influence of mass correlation of CaOP₂O₅ and time of process realization on precipitation is studied. It have been determined that by 650C temperature a mass correlation of the base components must be equal to one, by that a time being used on neutralization process don't play the practical role, because its increase and decrease don't influence practically on process indices. The results shown that by equality of components COP₂O₅=1 correlation during four hours the precipitation degree makes up to 90,66 % and during 1 hour this index is 78,2 % for duringthe remaining three during this index is increased on 12 %. By using of these received data these is a possibility determination of the optimum technological conditions for given process. it is shown that there are opportunities to achieve processivization, to increase the use of raw materials and to obtain an environmentally friendly product with the introduction of regime parameters and component ratios in the absolute state.

Keywords: kinetics, mineral compounds, superphosphate, sulfuric acid, phosphoric acid

Для цитирования

Ганбаров М.Б., Атаев М.Ш., Газвини К.А. Исследования преципитирования в ходе процесса разложения фосфоросодержащих соединений // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 312–315. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-312-315

For citation

Ganbarov M.B., Ataev M.Sh., Gazvini K.A. Studies of precipitation during the decomposition process of phosphorus-containing compounds. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 4. pp. 312–315. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-4-312-315

Введение

Исследования процесса разложения фосфоросодержащих минеральных соединений серной кислотой для различных целей показали, что процесс разложения происходит в основном в две стадии. Вторая стадия процесса имеет меньшую скорость по сравнению с первой [1, 2].

Данный вопрос связан с получением минеральных и органоминеральных удобрений. Необходимо глубоко исследовать существующие процессы для решения нижеследующих актуальных вопросов: развитие соответствующего производства, интенсификация применяемых процессов, максимальное использование сырья, ликвидация вредных воздействий на окружающую среду при использовании полученных продуктов.

С целью выяснения указанных вопросов нами проведены исследования. В исследованиях использованы апатитовый концентрат в виде фосфоросодержащего минерального соединения и серная кислота. Опыты выполнены по известной методике [3]. После завершения процесса около 30–50% от общего объема полученной пульпы суперфосфата подается в реактор-нейтрализатор. В реакторе-нейтрализаторе при 65 °С на пульпу суперфосфата добавляется определенное количество суспензии ракушечника и проводится нейтрализация фосфорной кислоты в соотношении $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$ в течение 60 мин. Остальная масса суперфосфатной пульпы помещается в камеру термостата и выдерживается при температуре 150–160 °С. Полученная смесь из реактора-нейтрализатора добавляется к основной массе суперфосфатной пульпы в камеру и выдерживается 1,5 ч. Проведен анализ полученного продукта. Изучен процесс преципитирования в течение 240 мин в различных условиях. Степень преципитирования определялась отношением количества растворенной формы P_2O_5 в цитрате на общее количество P_2O_5 .

Кроме этого, в условиях различных массовых соотношений $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ при температуре 65 °С реакционной смеси изучена зависимость степени преципитирования от продолжительности процесса.

Известно, что преципитат может существовать в виде монетита CaHPO_4 и брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они содержат соответственно 52,17 и 41,25%. Брушит осаждается из фосфорнокислых растворов при 40–50 °С как метастабильная фаза, выше 50 °С выделяется безводная соль – монетит. На основе полученных результатов на рисунке 1 показана растворимость метастабильной фазы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

и стабильной фазы CaHPO_4 при 65 °С, на рисунке 2 – скорость полиморфного превращения $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4$.

Результаты анализа процесса преципитирования, полученные на основе опытных данных, представлены в таблице 1.

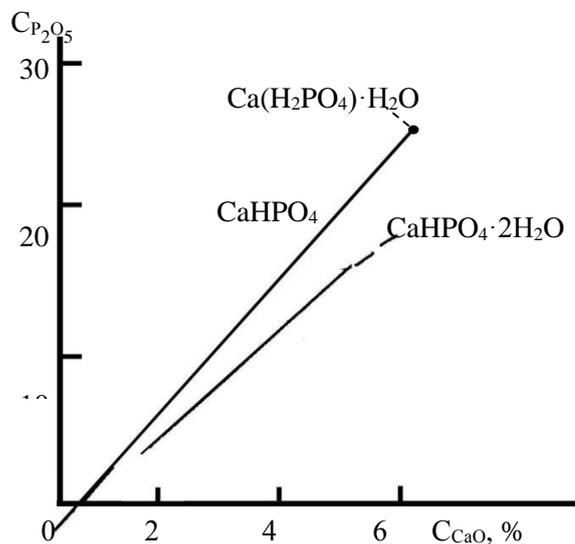


Рисунок 1. Растворимость метастабильной фазы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и стабильной фазы CaHPO_4 в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 65 °С

Figure 1. The solubility of the metastable phase $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaHPO_4 stable phase in the system $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ at 65 °С

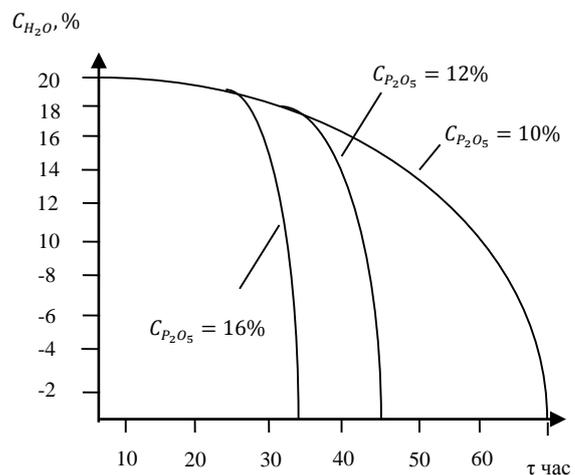


Рисунок 2. Изменение фазового превращения $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в безводную соль во времени при 65 °С при различных концентрациях P_2O_5 в жидкой фазе, равновесной с двухводной солью

Figure 2. The change of phase transformation $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in anhydrous salt in time at 65 °С with various concentrations of P_2O_5 in the liquid phase in equilibrium with dvuvodny salt

Влияние массового соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ и продолжительности процесса на степень преципитирования

Table 1.

Influence of mass ratio $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ and duration of the process on the degree of precipitation

Массовое соотношение Mass. correlation $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$	Степень преципитирования в течение процесса (мин) нейтрализации Precipitation degree during of process neutralization (min)					
	30	60	90	120	180	240
0,9	54,70	70,84	73,85	75,20	80,55	86,46
1,0	58,42	77,60	80,46	82,05	87,60	90,66
1,1	60,16	78,20	81,15	80,80	87,00	90,00
1,2	60,22	76,36	82,00	80,76	87,30	90,88

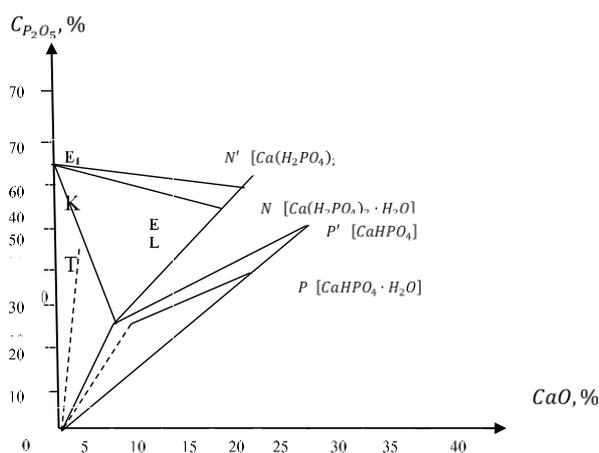


Рисунок 3. Диаграмма процесса осаждения дикальцийфосфата из фосфорной кислоты: OE – стабильная и ML – метастабильная ветви изотермы системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при $65\text{ }^\circ\text{C}$; KT – ветвь растворимости CaHPO_4 в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при соответствующей температуре

Figure 3. Diagram of the deposition of dicalcium phosphate from phosphoric acid: OE-stable and ML-metastable branches of $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ system isotherm at $65\text{ }^\circ\text{C}$; KT – branches solubility in $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ system at the appropriate temperature

Как видно из таблицы 1, независимо от продолжительности процесса нейтрализации для проведения процесса преципитирования при температуре $65\text{ }^\circ\text{C}$ массовое соотношение должно быть $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$, т.к. его дальнейшее увеличение практически не влияет на процесс, даже в некоторых случаях уменьшается степень преципитирования.

В условиях соотношений $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$ в течение 240 мин процесса степень преципитирования равняется 90,66%. А при 60 минутах

степень преципитирования равняется 78,20%, затем в течение 180 мин степень преципитирования увеличивается всего 12%.

На основе опытных данных можно определить оптимальные технологические условия для получения максимальной степени преципитирования. К этим технологическим условиям относятся:

- продолжительность процесса 60 мин;
- температура $65\text{ }^\circ\text{C}$;
- $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$;

– в системе концентрация P_2O_5 равняется 10,5%.

В основе процесса преципитирования дикальцийфосфата лежит диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. На основе полученных данных построена диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3).

Заключение

На основе вышеуказанных данных определено, что на существующей короткой технологической схеме с помощью регулирования соотношения моно- и дикальцийфосфата оптимальными технологическими условиями получения суперфосфата являются нижеследующие: норма серной кислоты на 100 масс. апатита 70 масс. концентрации серной кислоты 60%; количество пульпы суперфосфата для использования преципитирования 30–50% от общей массы; концентрация суспензии ракушечника с содержанием 45% CaO . При этом не требуется складское дозревание камерного продукта для использования или грануляции.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ибрагимова С.М., Алоسمанов М.С. Исследование процесса экстрагированной фосфорной кислоты с использованием нового сырья // Азербайджанский химический журнал. 2014. № 4. С. 90–92.

2 Гасанов А.А., Атаев М.Ш., Газвини К.А. Исследование кинетических закономерностей в процессе использования микроэлемента содержащей вулканической золы при производстве суперфосфата // Наука, техника и образование. 2016. № 6 (24). С. 24–26.

3 Газвини К.А. Опытное исследование кинетики процесса разложения фосфата // Эко Энегетика научно-технический журнал. 2017. № 3. С. 54–58.

4 Atkins P.W., Overton T.L., Rourke J.P., Weller M.T. et al. Shriver and Atkins Inorganic Chemistry, Fifth Edition. New York: W.H. Freeman and Company. 2010. 824 p.

5 Schrödter K., Bettermann G., Staffel T., Wahl F. et al. Phosphoric Acid and Phosphates // in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. doi: 10.1002/14356007.a19_465.pub3

6 Childers D.L., Corman J., Edwards M., Elser J.J. Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle // Bioscience. 2011. № 61. P. 117–124.

7 Mayer B.K., Baker L.A., Boyer T.H., Drechsel P. et al. Total value of phosphorus recovery // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 6606–6620.

8 Peng L., Dai H., Wu Y., Peng Y. et al. A comprehensive review of the available media and approaches for phosphorus recovery from wastewater // Water Air Soil Pollution. 2018. V. 229. P. 115. doi: 10.1007/s11270-018-3706-4

REFERENCES

1 Ibragimova S.M., Alosmanov M.S. Study of the process of extracted phosphoric acid using new raw materials. *Azerbajdzhanskij himicheskij zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal]. 2014. no. 4. pp. 90–92. (in Russian).

2 Gasanov A.A., Ataev M.SH., Gazvini K.A. Investigation of the kinetic patterns in the use of microelement containing volcanic ash in the production of superphosphate. *Nauka, tekhnika i obrazovanie* [Science, technology and education]. 2016. no. 6 (24). pp. 24–26. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

М. Б. Ганбаров старший консультант, Министерство экологии и природных ресурсов, г. Баку, Азербайджанская Республика, mirsalam.qanbarov@mail.ru

М. Ш. Атаев к.т.н., доцент, кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика, matlab.atayev@gmail.com

К. А. Газвини докторант, кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика, gazvini@bk.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 16.05.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 08.08.2018

3 Gazvini K.A. Experimental study of the phosphate decomposition kinetics. *Ehko ehnegetika nauchno-tekhnicheskij zhurnal* [Eco Energy, Scientific and Technical Journal]. 2017. no. 3. pp. 54–58. (in Russian).

4 Atkins P.W., Overton T.L., Rourke J.P., Weller M.T. et al. Shriver and Atkins Inorganic Chemistry, Fifth Edition. New York, W.H. Freeman and Company. 2010. 824 p.

5 Schrödter K., Bettermann G., Staffel T., Wahl F. et al. Phosphoric Acid and Phosphates. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH, 2008. doi: 10.1002/14356007.a19_465.pub3

6 Childers D.L., Corman J., Edwards M., Elser J.J. Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle. Bioscience. 2011. no. 61. pp. 117–124.

7 Mayer B.K., Baker L.A., Boyer T.H., Drechsel P. et al. Total value of phosphorus recovery. Environ. Sci. Technol. 2016. vol. 50. pp. 6606–6620.

8 Peng L., Dai H., Wu Y., Peng Y. et al. A comprehensive review of the available media and approaches for phosphorus recovery from wastewater. Water Air Soil Pollution. 2018. vol. 229. pp. 115. doi: 10.1007/s11270-018-3706-4

INFORMATION ABOUT AUTHORS

M. B. Ganbarov senior consultant, Ministry of ecology and natural resources, Baku, Azerbaijan Republic, mirsalam.qanbarov@mail.ru

M. Sh. Ataev Cand. Sci. (Engin.), associate professor, petrochemical technology and industrial ecology department, Azerbaijan state University of oil And Industry, Baku, Azerbaijan Republic, matlab.atayev@gmail.com

K. A. Gazvini doctoral student, petrochemical technology and industrial ecology, Azerbaijan state University of oil And Industry, Baku, Azerbaijan Republic, gazvini@bk.ru

CONTRIBUTION

All authors equally participated in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 5.16.2018

ACCEPTED 8.8.2018