

DOI: 10.6060/tcct.20165910.5383

Для цитирования:

Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 41–46.

For citation:

Pochitalkina I.A., Filenko I.A., Petropavlovskiy I.A., Kondakov D.F. Rheological properties of suspensions at acid treatment of phosphorite of Polpinsky deposit. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 41–46.

УДК 661.152.3,12,2

И.А. Почиталкина, И.А. Филенко, И.А. Петропавловский, Д.Ф. Кондаков

Ирина Александровна Почиталкина (✉), Игорь Анатольевич Филенко,
Игорь Александрович Петропавловский

Кафедра «Технология неорганических веществ и электрохимических процессов», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., д. 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: pochitalkina@list.ru (✉), chemistf@mail.ru, ipetropavlovsky@gmail.com

Дмитрий Феликсович Кондаков

Лаборатория природного и минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: kdf@igic.ras.ru

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗИЙ В ПРОЦЕССАХ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТА ПОЛПИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ориентируясь на производство сложных удобрений азотнокислотным разложением полпинского фосфорита, исследована реология суспензий на стадиях разложения, аммонизации и смешения с калийсодержащим компонентом. Показано влияние исходной концентрации кислоты, мольного отношения аммиак/фосфорная кислота, соотношения Ж/Т, хлорида калия на вязкость полученных суспензий. Получены зависимости вязкости исследуемых суспензий от скорости сдвига для вышеперечисленных стадий. Показана технологическая целесообразность азотнокислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения на NP- и NPK-удобрения.

Ключевые слова: кислые пульпы, аммонизированные пульпы, физико-механические свойства

I.A. Pochitalkina, I.A. Filenko, I.A. Petropavlovskiy, D.F. Kondakov

Irina A. Pochitalkina (✉), Igor A. Filenko, Igor A. Petropavlovskiy

Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miuskaya square, 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: pochitalkina@list.ru (✉), chemistf@mail.ru, ipetropavlovsky@gmail.com

Dmitry F. Kondakov

Laboratory of Natural and Mineral raw, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119991, Russia
E-mail: kdf@igic.ras.ru

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS AT ACID TREATMENT OF PHOSPHORITE OF POLPINSKY DEPOSIT

One can see that there is the global trend all over the world of progressive depletion of industrially significant deposits of phosphate ores. Besides, there is reducing containing of the main's component, phosphorus pentoxide, and amount in it at all. It's requires from manufacturers of mineral fertilizers to pay attention on a poor ores and a low grade phosphate raw materials. The study of its physical, chemical and technological features is directed on a search of the effective ways of their processing in to phosphoric acid and phosphate-based fertilizers. The processing of the poor and low grade phosphate to certified products is complicated by a high content of impurity species in it. These species have a close mutual germination of phosphate minerals that it is necessary to consider at adaptation of the new types of raw materials to the industrial technological schemes or in case of developing of a new effective ways of their processing. Focusing on the production of complex fertilizers by the nitric acid decomposition of Polpinsky phosphorite, in the present work it have been researched one of the most important properties of reaction slurries, obtaining during the acid decomposition of phosphate raw materials, the rheology of slurries at the stape of decomposition, ammonization and mixing with potassium containing component. The influences of the initial concentration of acid, the molar relation of ammonia and phosphoric acid, the ratio of liquid and solid phases and influence of potassium chloride adding for the viscosity of the obtained suspensions are shown. For the studied suspensions the dependence of viscosity on shear rate for the all above mentioned stapes was obtained. The fundamental technological feasibility of nitric acid processing of Polpinsky deposit phosphorite to the complex nitrogen-phosphorus- and nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers is shown. Herewith the high extent of raw material decomposition, about 99 per cents, and convey the phosphorus in digestible form in to the product was achieved.

Key words: acidic pulp, ammonized pulp, physical and mechanical properties

Азотнокислотная переработка фосфатного сырья является одним из эффективных методов получения сложных удобрений. Применение этого метода наиболее целесообразно для бедных (содержащих менее 28% P_2O_5), труднообогатимых фосфоритов, в числе которых находятся отечественные: вятско-камские, егорьевские, полпинские и др. Обращение к перечисленным фосфоритам является актуальной задачей, поскольку экс-

плуатируемые около века апатитовые руды Кольского полуострова заметно истощаются, а потребность в фосфорсодержащих удобрениях постоянно возрастает [1].

Использование альтернативных источников фосфатного сырья в технологии получения сложных удобрений требует глубокого изучения состава и свойств сырья, кинетики кислотного разложения, а также реологических характеристик

исследуемых систем на отдельных стадиях процесса: кислотного разложения фосфатного сырья, аммонизации полученной кислотной вытяжки и смешения ее с калийной солью. Эти характеристики важны для расчета и подбора реакционного, транспортирующего и коммуникационного оборудования при создании промышленных схем получения удобрений.

Исходным фосфатным сырьем для настоящих исследований служил фосфорит Полпинского месторождения, интерес к которому обусловлен его удобным географическим положением и достаточным для промышленной переработки запасом [2]. Разложение фосфорита проводили азотной кислотой (HNO_3 – «х.ч.» ГОСТ 4461-77) 30 и 47% концентрации, нейтрализацию азотно-фосфорнокислотной вытяжки осуществляли аммиаком газообразным (NH_3 – марка В, ГОСТ 6221-62), в качестве третьего питательного компонента получаемых сложных удобрений использовали калий хлористый (KCl – «ч.д.а.» ГОСТ 4234-77).

Технологические опыты проводили с использованием термостата "Julabo F12" (Julabo GmbH, Германия), содержание P_2O_5 в жидкой фазе на стадиях разложения и аммонизации определяли с помощью спектрофотометра КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ), контроль pH исследуемых систем осуществляли с помощью иономера эксперт-001 (Эконикс-эксперт, РФ), физико-механические исследования систем, полученных на отдельных стадиях процесса, выполняли с помощью ротационного вискозиметра «BROOKFIELD DV-III+» (Brookfield, США).

В табл. 1 приведен химический состав полпинского фосфорита (образец 1), который, как и его структура, были установлены нами ранее [3], а также для сравнения представлены составы других образцов фосфатного сырья: егорьевского фосфорита (образец 2) и хибинского апатитового концентрата (образец 3) [4, 5].

Исследуемый полпинский фосфорит отличается сравнительно низким содержанием полу-

торных оксидов и карбонатных примесей и, в то же время, высоким содержанием нерастворимого в кислотах остатка (н.о.) в виде SiO_2 . Карбонат-апатитный тип фосфатного минерала предполагал его высокую реакционную способность в отношении минеральных кислот, что позволяло проводить кислотное разложение полпинского фосфорита при температуре окружающей среды [6-9].

В настоящей работе приводятся результаты исследований реологических характеристик реакционных суспензий при получении сложных NP- и NPK-удобрений путем азотнокислотного разложения полпинского фосфорита. Преимуществом выбранного метода по сравнению с серно- и солянокислотным разложением является меньшая растворимость примесей железа и алюминия в образующейся суспензии. Образующиеся при этом фосфаты железа и алюминия оказывают негативное влияние на фильтруемость суспензий. В частности, ввиду высокого содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3 (8,5-11,6% вместо допустимого 2,4%), прямая переработка егорьевского фосфорита технологически нецелесообразна [10].

Азотнокислотное разложение фосфорита проводилось в стеклянном термостатируемом лабораторном реакторе с перемешиванием при ранее установленных оптимальных условиях: температура 25 °С, норма азотной кислоты 140% от стехиометрического соотношения, коэффициент разложения сырья при этом составлял 99,4%. Аммонизация азотнофосфорнокислотной вытяжки осуществлялась газообразным аммиаком, в результате экзотермической реакции происходил разогрев пульпы до 75–80 °С. Во избежание ретроградации фосфора в процессе аммонизации, осуществляли периодический контроль показателя pH 10%-ного раствора суспензии [11]. По достижении pH 4,5 в аммонизированную пульпу вводили хлорид калия и перемешивали в течение 5 мин.

Измерения вязкости суспензий проводили в термостатируемой стеклянной ячейке при различных скоростях вращения ротора в интервале от 5 до 250 об/мин. Скорость сдвига варьировали в интервале 1,4-71,1 c^{-1} . Принцип работы вискозиметра основан на измерении создаваемого пружиной крутящего момента, необходимого для поддержания заданного значения скорости вращения цилиндрического ротора, погруженного в исследуемую пульпу. Обработку экспериментальных данных осуществляли следующим образом.

Таблица 1

Химический состав фосфатного сырья различных месторождений
Table 1. The chemical composition of various phosphorous raw deposits

Образец	Содержание, % масс.					
	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2	н.о.
1	19,5-21,5	30,5-33,3	1,4-2,3	1,2-1,7	3,4-5,0	31,0-37,0
2	20,4-23,3	32,6-36,0	4,7-7,0	4,0-4,6	4,1-7,4	18,0-19,0
3	39,4	29,2-52,1	1,2-1,7	1,4-2,4	1,6	4,7

Состояние неньютоновской жидкости описывается степенной зависимостью Оствальда-де Виля:

$$\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$$

Принято допущение, что исследуемые нами системы представляют собой несжимаемую, многофазную, высоковязкую среду, с ламинарным режимом течения. Для таких систем в случае простого деформирования степенной закон Оствальда-де Виля можно представить как:

$$\tau = k \cdot (\partial u / \partial y)^n,$$

где: τ – напряжение сдвига, Па; k – коэффициент густоты потока, Па·сⁿ; $\partial u / \partial y$ – градиент скорости вдоль оси, перпендикулярной к плоскости сдвига слоев жидкости (скорость сдвига), с⁻¹; n – безразмерный показатель поведения жидкости (для ньютоновских жидкостей $n = 1$, для псевдопластичных < 1 , для дилатантных > 1).

По результатам трех параллельных измерений для каждой исследуемой системы (кислых, аммонизированных суспензий и суспензий после введения хлорида калия) строились графические зависимости $\mu = f(\dot{\gamma})$.

На рис. 1 представлены реологические характеристики азотнокислотных суспензий на стадии разложения различных образцов фосфатного сырья, полученные при температуре 25 °С, исходной концентрации азотной кислоты 30% (масс.) и отношении Ж:Т = 2,7:1.

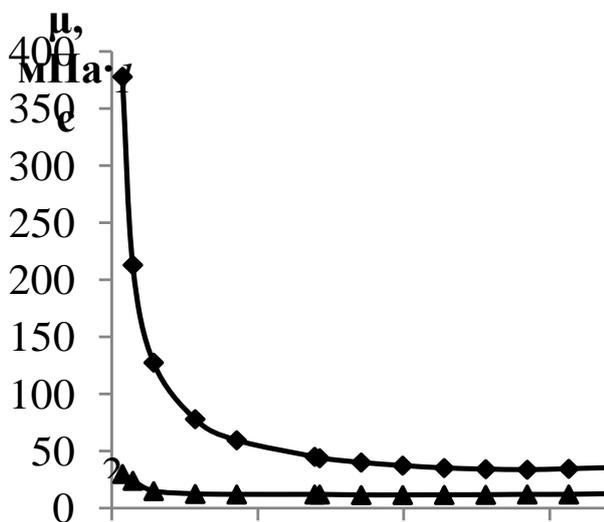


Рис. 1. Зависимость вязкости μ азотнокислотных суспензий фосфатного сырья от скорости сдвига γ при температуре 25 °С для полпинского фосфорита (1) и хибинского апатитового концентрата (2).

Fig. 1. The viscosity (μ) – shear rate (γ) dependence for pulps treated by nitric acid at 25 °С. 1 – Polpino raw material, 2 – Khibin apatite concentrate

Как видно из рис. 1, кислотные суспензии фосфоритов полпинского месторождения являются более структурированными дисперсными системами по сравнению с кислотной суспензией хибинского апатитового концентрата. Это объясняется набуханием в водных растворах глинистых примесей, входящих в состав фосфоритов. В связи с этим, для них ярче выражена зависимость вязкости от скорости сдвига, особенно при относительно низких значениях $\dot{\gamma}$. С увеличением напряжения сдвига происходит уменьшение динамической вязкости исследуемых систем, для которых при $\dot{\gamma} \geq 35 \text{ с}^{-1}$ (120 об/мин) достигается максимальное разрушение структуры потока. Следует отметить, что в реакторном отделении производства НРК удобрений из апатитового концентрата создается интенсивное перемешивание, которое в зависимости от вязкости суспензий варьируется в диапазоне 120-240 об/мин, а критерием технологичности суспензий указанного производства регламентируется предельно допустимое значение вязкости, составляющее 1000 мПа·с при скорости сдвига 10 с^{-1} , что соответствует 35 об/мин [12].

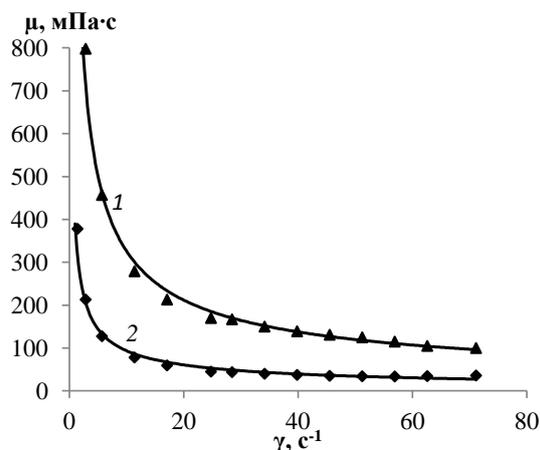


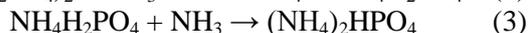
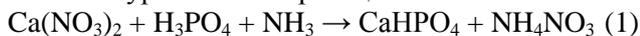
Рис. 2. Зависимость вязкости μ азотнокислотной суспензии от скорости сдвига γ при температуре 25 °С и различной концентрации кислоты. 1 – азотная кислота 47%, 2 – 30%

Fig. 2. The viscosity (μ) – shear rate (γ) dependence for pulps treated by nitric acid at 25 °С and various concentration of nitric acid. 1 – nitric acid 47%, 2 – 30%

На рис. 2 показано влияние исходной концентрации азотной кислоты (30 и 47% масс.) на вязкость полученных суспензий. Так, увеличение концентрации кислоты в 1,5 раза (кр. 1 и 2) приводит к уменьшению отношения Ж:Т от 2,7 до 1,9 и коэффициента разложения фосфорита от $99,8 \pm 0,2$ до $99,4 \pm 0,2\%$, в результате чего вязкость суспензии увеличивается в 3,2 раза и при $\dot{\gamma} = 10 \text{ с}^{-1}$

составляет 310 мПа·с. Тем не менее, указанное значение не превышает допустимого при разложении апатита азотной кислотой промышленной концентрации (47%).

В процессе аммонизации суспензии, описываемой уравнениями реакций:



по мере увеличения pH происходит кристаллизация фосфатов кальция, так при pH выше 2,5 образование твердой фазы приводит к увеличению вязкости систем [13]. Кристаллы фосфатов кальция, обладая хорошо развитой поверхностью, придавали аммонизированной суспензии при pH выше 4,0 тиксотропные свойства, которые особенно заметно проявлялись на относительно небольших значениях скорости сдвига ($\gamma < 10 \text{ c}^{-1}$).

Усредненные экспериментальные данные определения вязкости суспензий азотнокислотного разложения полпинского фосфорита с различной степенью аммонизации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вязкость суспензий с различной степенью аммонизации при температуре 80 °С

Table 2. Pulp's viscosity with various ammonization degrees at 80 °С

Характеристики суспензии	Аммонизация суспензии после АК разложения			
	0,5	1,0	1,5	2,0
$[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$				
μ , мПа·с	340	680	850	910

В процессе аммонизации физико-механические свойства азотнокислотных вытяжек фосфатного сырья резко изменяются. Так, при увеличении мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ от 0,5 до 2,0 они представляют собой структурированные дисперсные системы, вязкость которых увеличивается в 2,7 раза. При этом следует отметить, что аммонизированные суспензии при $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2$ сохраняют текучесть, при которой возможна их транспортировка по технологической системе и дальнейшая переработка. Суспензии, аммонизированные до мольных соотношений 1,5 и 2,0 при температуре 80 °С имеют влажность 33,2 и 32,9 %

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангелов А.И., Левин Б.В., Барбашин А.А. Возможности промышленности фосфорных удобрений в обеспечении продовольственной безопасности России. *Мир серы, N, P и K*. 2005. Вып. 5. С. 3-9.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений. Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия. 1987. 464 с.

соответственно, а их динамическая вязкость составляет 860–910 мПа·с, что сопоставимо с вязкостью промышленных нитратсодержащих пульп в производстве NPK-удобрений из апатита (630–680 мПа·с).

При последующем введении в исследуемые суспензии порошкообразного хлорида калия отмечается уменьшение динамической вязкости суспензий на 20-24% и при указанной температуре (80 °С) ее значения составляли 680-730 мПа·с (рис. 3). Объяснение этого эффекта связано с образованием новых фаз в ходе обменных реакций с хлоридом калия, обеспечивающих большую подвижность пульпы.

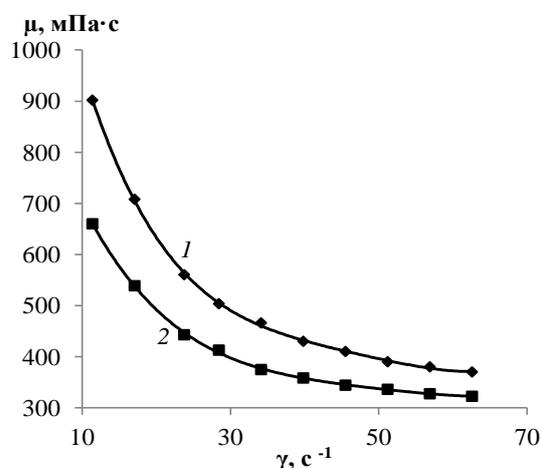


Рис. 3. Зависимость вязкости μ аммонизированной суспензии от скорости сдвига γ при температуре 80 °С без добавки (1) и с добавкой (2) хлорида калия.

Fig. 3. The viscosity (μ) – shear rate (γ) dependence for ammonized pulps at 80 °С without addition of potassium chloride (1) and with addition of potassium chloride (2)

ВЫВОДЫ

Показатели динамической вязкости суспензий из полпинского фосфорита, установленные экспериментально в представленной работе, позволяют судить о возможности реализации технологического процесса получения сложных удобрений азотнокислотным способом с использованием существующего технологического оборудования действующих производств.

REFERENCES

1. Angelov A.I., Levin B.V., Barbashin A.A. The phosphate fertilizers industry's possibilities to provide Russian food secure. *Mir sery, N, P and K*. 2005. N 5. P. 3-9 (in Russian).
2. Technology of phosphoric and complex fertilizers. Eds. S.D. Evenchik and A.A. Brodsky. M.: Khimiya. 1987. 464 p. (in Russian).

3. **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. *Хим. пром-ть сегодня*. 2012. №4. С. 5-8.
4. **Добрыдnev С.В., Почиталкина И.А. Бесков В.С., Богач В.В.** Исследование кинетических закономерностей процесса кислотного разложения фторапатита ионометрическим методом. *Журн. прикл. хим.* 2001 Т.74. Вып. 10. С. 1579-1581.
5. **Dobrydnev S.V., Bogatch V.V., Potchitalkina I.A., Beskov V.S.** Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid. *Hemic industrie*. 2000. N 54 (7-8). P. 319-323.
6. **Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Окрушко Е.Ю.** Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения полипинского фосфорита. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28. № 5(154). С. 133-135.
7. **Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А., Кондаков Д.Ф.** Разложение высокорективного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты. *Хим. технология*. 2015. Т. 16. № 3. С. 136-139.
8. **Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Киселев В.Г.** Кристаллизация монокальцийфосфата из солянофосфорнокислотного раствора при переработке бедного фосфатного сырья. Материалы международной научно-практической конференции: "Фосфатное сырье: производство и переработка". М.: ФОСАГРО. 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. *Хим. технология*. 2012. №8. С. 453-456.
10. **Классен П.В., Сушев В.С., Кладос Д.К., Миронов В.Е.** Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения ЭФК и фосфорсодержащих удобрений. *Хим. пром-ть сегодня*. 2010. №2. С. 24-31.
11. **Борисов В.М., Ажикина Ю.В., Гальцов А.В.** Физико-химические основы получения фосфорсодержащих удобрений. Справочное пособие. М.: Химия. 1983. 144 с.
12. **Малявин А.С., Казак В.Г., Бризицкая Н.М.** Реологические свойства аммонизированных пульп, полученных с использованием низкосортного фосфатного сырья (Вятско-Камск.). *Хим. технология*. 2007. Т. 8. № 1. С. 23-24.
13. **Кустюкова А.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А.** Исследование реологических свойств кислых и аммонизированных фосфатных пульп. *Успехи в химии и хим. технологии*. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 114-116.
3. **Petropavlovskiy I.A., Pochitalkina I.A., Kiselev V.G., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B.** The low grade phosphate raw materials enrichment possibility estimation on the base of study of chemical and mineralogical composition. *Chem. Ind. today*. 2012. N4. P. 5-8 (in Russian).
4. **Dobrydnev S.V., Pochitalkina I.A., Beskov V.S., Bogach V.V.** The investigation of kinetic regularities of fluorapatite's acid decomposition process by ionometric method. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2001. V.74. N10. P. 1579-1581 (in Russian).
5. **Dobrydnev S.V., Bogatch V.V., Potchitalkina I.A., Beskov V.S.** Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid. *Hemic industrie*. 2000. N 54 (7-8). P. 319-323.
6. **Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A., Okrushko E.Yu.** The kinetic of polpinsky phosphorite decomposition by nitric and phosphoric acids. *Uspekhi Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 28. N 5(154). P. 133-135 (in Russian).
7. **Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A., Filenko I.A., Kondakov D.F.** Decomposition of high reactivity phosphate raw by discrete acid input. *Khim. Tekhnol.* 2015. V.16. N3. P. 136-139 (in Russian).
8. **Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A., Kiselev V.G.** Crystallization of monocalciumphosphate from hydrochloric-phosphoric acid solution during poor phosphate raw processing. The materials of international scientific-practical conference "Phosphate raw: production and processing". М.: FOSAGRO. 2012. P.17-19.
9. **Petropavlovskiy I.A., Pochitalkina I.A., Kiselev V.G., Akhnazarova S.L., Myrzhakmetova B.B.** Obtaining of monocalciumphosphate from poor phosphate raw by liquid phase recycling method. *Khim. Tekhnol.* 2012. N8. P. 453-456 (in Russian).
10. **Klassen P.V., Sushchev V.S., Klados D.K., Mironov V.E.** The study of domestic phosphorites using possibility (on egorievk's example) for obtaining of phosphoric acid and phosphorous containing fertilizers. *Khim. Promysh. Segodnya*. 2010. N 2. P. 24-31 (in Russian).
11. **Borisov V.M., Azhikina Yu.V., Galtsov A.V.** Physical-chemical bases of production of phosphoric fertilizers. М.: Khimiya. 1983. 144 p. (in Russian).
12. **Malyavin A.S., Kazak V.G., Brizitskaya N.M.** The rheological properties of ammonized pulps obtained by using Vyatsko-Kamsk low grade phosphate raw. *Khim. Tekhnol.* 2007. V. 8. N 1. P. 23-24 (in Russian).
13. **Kustyukova A.A., Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A.** The investigation of acidic and ammonized phosphate pulps rheological properties. *Uspekhi Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 28. N5 (154). P. 114-116 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.04.2016
Принята к опубликованию 20.06.2016

Received 21.04.2016
Accepted 20.06.2016