

## Изменение кислотности среды в процессе разложения апатита серной кислотой

Рауф Ф. Сабиров	<sup>1</sup>	sabirov.9090@mail.ru
Алексей Ф. Махоткин	<sup>1</sup>	oxz.kstu@rambler.ru
Юрий Н. Сахаров	<sup>1</sup>	usacharas@mail.ru
Игорь А. Махоткин	<sup>1</sup>	oxzkstu@kstu.ru
Илья Ю. Сахаров	<sup>1</sup>	wisefellow@mail.ru

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия

**Аннотация.** Выполнено экспериментальное исследование процесса разложения Ковдорского апатита с определёнными размерами частиц, в реакторе периодического действия объемом 1 дм<sup>3</sup> при перемешивании реакционной смеси, начальной концентрации фосфорной кислоты 17% мас. в системе: Апатит-Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>O. Серная кислота вводилась в стехиометрическом количестве в начале процесса. Процесс проводили при соотношении Ж:Т 2,5:1, при температуре 78-82°С. Наблюдение за ходом процесса проводили по методике совместного определения серной и фосфорной кислот титриметрическим анализом состава реакционной смеси в присутствии метилового оранжевого, а затем фенолфталеина. Определяли концентрацию фосфорной кислоты, концентрацию избыток или недостаток серной кислоты и концентрацию геля монокальцийфосфата. Фиксировали кислотность реакционной смеси по показаниям рН-метра (рН-105 МА с электродом стеклянным комбинированным – ЭСК-10603). В системе апатит-Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>O, при анализе полученных экспериментальных значений указанных параметров показано, что в ходе процесса рН реакционной смеси повышается до значений рН 6,3 в течение порядка 30 минут, а затем происходит его уменьшение до значений рН 4,5–5. Сравнение зависимости значений рН от концентрации серной кислоты в водном растворе фосфорной кислоты и значений рН реакционной смеси при соответствующих концентрациях серной и фосфорной кислот показывает, что значение рН реакционной смеси определяется присутствующим в смеси промежуточным продуктом – гелем монокальцийфосфата. Процесс разложения апатита в системе апатит-Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>O протекает в несколько стадий. В начале проходит быстрое разложение фосфатного сырья фосфорной кислотой и соответствующее изменение рН реакционной смеси, связанное с накоплением в растворе монокальцийфосфата. Затем происходит медленное разложение монокальцийфосфата серной кислотой и соответствующее уменьшение рН до 4,5–5. Значение рН в конце процесса определяется физико-химическими свойствами фосфорной кислоты присутствующей в реакционной смеси. На всех стадиях процесса происходит постоянное увеличение концентрации фосфорной кислоты связанное с разложением геля монокальцийфосфата.

**Ключевые слова:** механизм, кинетика, фосфорная кислота, апатит, серная кислота, технология

## Change of acidity of the environment in the process of decomposition of apatitis sulfuric acid

Rauf F. Sabirov	<sup>1</sup>	sabirov.9090@mail.ru
Alexey F. Makhotkin	<sup>1</sup>	oxz.kstu@rambler.ru
Yury N. Sakharov	<sup>1</sup>	usacharas@mail.ru
Igor A. Makhotkin	<sup>1</sup>	oxzkstu@kstu.ru
Ilya Yu. Sakharov	<sup>1</sup>	wisefellow@mail.ru

<sup>1</sup> Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia

**Abstract.** An experimental study of the decomposition process of Kovdorsky apatite with certain particle sizes, in a 1 dm<sup>3</sup> batch reactor with stirring of the reaction mixture, initial phosphoric acid concentration 17% by weight, in the system: Apatite-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Sulfuric acid was introduced in stoichiometric amount at the beginning of the process. The process was carried out at a ratio L:S 2.5:1, at a temperature of 78–82 °C. The process was monitored by the method of joint determination of sulfuric and phosphoric acids by titrimetric analysis of the composition of the reaction mixture in the presence of methyl orange, and then phenolphthalein. Determined the concentration of phosphoric acid, the concentration of excess or deficiency of sulfuric acid and the concentration of monocalcium phosphate gel were determined. The acidity of the reaction mixture was recorded according to the indications of a Ph-meter (pH-105 MA with a combined glass electrode – ESK-10603). In the system: Apatite-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, when analyzing the obtained experimental values of these parameters, it was shown that during the process the pH of the reaction mixture rises to pH 6.3 for about 30 minutes, and then decreases to pH 4.5–5. Comparison of the dependence of pH values on the concentration of sulfuric acid in an aqueous solution of phosphoric acid and the pH values of the reaction mixture with the corresponding concentrations of sulfuric and phosphoric acids shows that the pH value of the reaction mixture is determined by the presence in the mixture between weft product - monocalcium phosphate gel. The process of decomposition of apatite in the system Apatite-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O proceeds in several stages. At the beginning, a rapid decomposition of phosphate raw materials with phosphoric acid and a corresponding change in the pH of the reaction mixture, associated with the accumulation of monocalcium phosphate in solution, takes place. Then there is a slow decomposition of monocalcium phosphate with sulfuric acid and a corresponding decrease in pH to 4.5–5. The pH value at the end of the process is determined by the physicochemical properties of phosphoric acid present in the reaction mixture. At all stages of the process there is a constant increase in the concentration of phosphoric acid associated with the decomposition of monocalcium phosphate gel.

**Keywords:** mechanism, kinetics, phosphoric acid, apatite, sulfuric acid, technology

Для цитирования

Сабиров Р.Ф., Махоткин А.Ф., Сахаров Ю.Н., Махоткин И.А., Сахаров И.Ю. Изменение кислотности среды в процессе разложения апатита серной кислотой // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 325–328. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-325-328

For citation

Sabirov R.F., Makhotkin A.F., Sakharov Yu.N., Makhotkin I.A., Sakharov I.Yu. Change of acidity of the environment in the process of decomposition of apatitis sulfuric acid. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 325–328. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-325-328

## Введение

Фосфорная кислота является основным сырьем для производства фосфорных удобрений, кормовых добавок, инсектицидов и других фосфорсодержащих продуктов. По оценке отраслевых экспертов Российской Федерации, количество минеральных удобрений, вносимых в почвы сельскохозяйственного назначения, более чем в 10 раз меньше необходимой по нормативам [1, 2]. В настоящее время проводятся исследования, направленные на реализацию этапов получения экологически чистых отходов от производства удобрений [3]. Общее мировое потребление фосфатного сырья в настоящее время составляет более 150 млн т в год. Около 85% фосфатного сырья используется для производства минеральных удобрений.

Технология фосфорсодержащих удобрений основана на разложении природных фосфатов кислотами. Ведутся разработки способов кислотной переработке апатита [4]. Наиболее распространённый способ получения фосфорных удобрений – обработка фосфатов серной кислотой, при этом получают концентрированные удобрения. Фосфорная кислота является основным исходным сырьем в производстве фосфорных удобрений [5].

В зависимости от температуры процесс разложения апатита можно вести дигидратным, полугидратным или ангидритным способами при разных температурах с получением фосфорной кислоты различной концентрации [6, 7].

## Материалы и методы

С целью поиска идентификации процесса выполнено исследование процесса разложения Ковдорского апатита с размерами частиц 0,16 мм в реакторе периодического действия объемом 1 дм<sup>3</sup> при перемешивании реакционной смеси. Начальная концентрация фосфорной кислоты 17% масс. Серная кислота вводилась сразу в стехиометрическом количестве при навеске апатита 50 г и соотношении Ж:Т 2,5:1, температура поддерживалась в процессе 78–82 °С [8].

Наблюдение за ходом процесса проводили по методике совместного определения серной и фосфорной кислот титриметрическим анализом состава реакционной смеси в присутствии метилового оранжевого, а затем фенолфталеина [9].

В результате определяли содержание фосфорной кислоты, избыток или недостаток серной кислоты и содержание геля монокальцийфосфата [10]. Фиксировали кислотность реакционной смеси по показаниям рН-метра (рН-105 МА с электродом стеклянным комбинированным – ЭСК-10603).

## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показана зависимость концентрации фосфорной и серной кислот в системе апатит- $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  от времени протекания процесса. Значения рН реакционной смеси в ходе процесса разложения апатита в системе апатит- $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  показаны на рисунке 2.

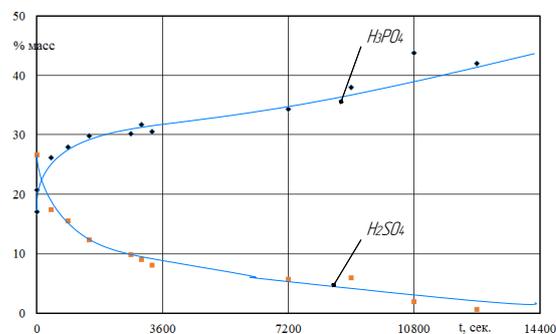


Рисунок 1. Зависимость массовой концентрации кислот в реакционной смеси от времени протекания процесса разложения апатита с начальными размерами частиц 0,16 мм

Figure 1. The dependence of the mass concentration of acids in the reaction mixture on the time of the process of decomposition of apatite with initial particle sizes of 0.16 mm

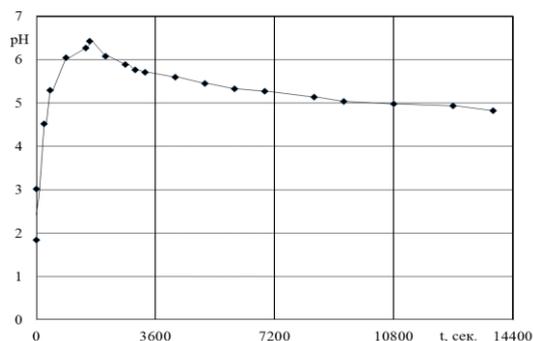


Рисунок 2. Зависимость рН реакционной смеси от времени протекания процесса разложения апатита в системе апатит- $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ . Размеры частиц 0,16 мм. Начальное отношение Ж:Т 2,5:1. Температура 80 °С

Figure 2. The dependence of the pH of the reaction mixture on the time of the process of decomposition of apatite in the system apatite- $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ . Particle size 0.16 mm. The initial ratio L:S 2,5:1. Temperature 80 °С

В системе апатит- $H_3PO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$  при температуре 80 °С экспериментально показано, что в ходе процесса рН реакционной смеси повышается до значений рН 6,3 в течение порядка 30 мин, а затем происходит его уменьшение до значений рН 4,5–5,0. Остаточный рН в конце процесса определяется значением рН фосфорной кислоты [11, 12]. Сравнение значений рН раствора серной кислоты в водном растворе фосфорной кислоты (рисунок 3) и значений рН реакционной смеси (рисунок 2) при соответствующих концентрациях серной кислоты (рисунок 1) показывает, что значение рН реакционной смеси определяется присутствующим в смеси гелем монокальцийфосфата.

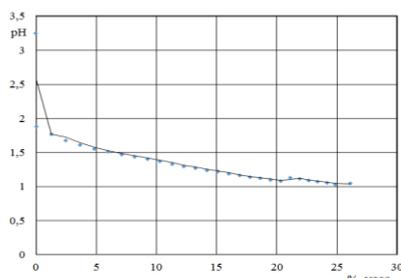


Рисунок 3. Изменение величины pH водного раствора фосфорной кислоты при начальной концентрации фосфорной кислоты равной 17%, при добавлении серной кислоты  
Figure 3. The change in pH of an aqueous solution of phosphoric acid with an initial concentration of phosphoric acid equal to 17% with the addition of sulfuric acid

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Карпова М.И., Фахрудинов Р.З., Непряхин А.Е., Межуев С.В. Фосфориты России: состояние, проблемы, стратегия развития МСБ // Разведка и охрана недр. 2009. № 10. С. 33–37.
- 2 Непряхин А.Е., Сенаторов П.П., Карпова М.И. Фосфатно-сырьевая база России: новые технологии и перспективы освоения // Горная техника. 2009. С. 136–144.
- 3 Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., Makaseev Y.N. et al. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components // Procedia Chemistry. 2014. V. 11. P. 176–181.
- 4 Hammas-Nasri I., Horchani-Naifer K., Ferid M., Barca D. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method // International Journal of Mineral Processing. 2016. V. 149. P. 78–83.
- 5 Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Ленинград: Химия, 1981. 224 с.
- 6 Мухлёнов И.П. Основы химической технологии. Москва: Высшая школа, 1991. 463 с.
- 7 Торочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В., Клущин В.Н. Техника защиты окружающей среды. Москва: Химия, 1981. 512 с.
- 8 Сахаров Ю.Н., Махоткин А.Ф., Махоткин И.А., Ситкин А.И. Механизм и кинетика разложения фосфатного сырья // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. С. 18–22.
- 9 Васильев В. Аналитическая химия. Книга 2. Физико-химические методы анализа. Дрофа, 2018.
- 10 Сахаров Ю.Н., Махоткин И.А., Махоткин А.Ф. Обобщение закономерностей кинетики процессов разложения фосфорита и апатита растворами фосфорной и серной кислот // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 22. С. 37–38.
- 11 Ciceri D., Mason L.R., Harvie D.J.E., Perera J.M. et al. Extraction kinetics of Fe (III) by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid using a Y-Y shaped microfluidic device // Chemical Engineering Research and Design. 2014. V. 92. № 3. P. 571–580.
- 12 Mori K., Itakura T., Akiyama T. Enantio-divergent Atroposelective Synthesis of Chiral Biaryls by Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution // Angewandte Chemie International Edition. 2016. V. 55. № 38. P. 11642–11646. doi: 10.1002/anie.201606063

#### REFERENCES

- 1 Karpova M.I., Fakhruudinov R.Z., Nepryakhin A.E., Mezhujev S.V. Phosphorites of Russia: state, problems, strategy for the development of SMEs. *Razvedka i okhrana nedr* [Exploration and protection of subsoil]. 2009. no. 10. pp. 33–37. (in Russian).

#### Заключение

Процесс разложения апатита серной кислотой в системе апатит- $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  протекает в несколько стадий. В начале установлено быстрое разложение фосфатного сырья и соответствующее изменение pH реакционной смеси, связанное с накоплением в растворе монокальцийфосфата. Затем происходит медленное уменьшение pH до 4,5–5,0. Последнее происходит в результате разложения монокальцийфосфата серной кислотой. В ходе процесса имеет место постоянное увеличение концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

2 Nepryakhin A.E., Senatorov P.P., Karpova M.I. Phosphate raw material base of Russia: new technologies and development prospects. *Gornaya tekhnika* [Mining equipment]. 2009. pp. 136–144. (in Russian).

3 Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., Makaseev Y.N. et al. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components. *Procedia Chemistry*. 2014. vol. 11. pp. 176–181.

4 Hammas-Nasri I., Horchani-Naifer K., Ferid M., Barca D. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *International Journal of Mineral Processing*. 2016. vol. 149. pp. 78–83.

5 Kopylev B.A. *Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Technology of extraction phosphoric acid]. Leningrad, Khimiya, 1981. 224 p. (in Russian).

6 Muhlenov I.P. *Osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Fundamentals of Chemical Technology]. Moscow, Vysshaya shkola, 1991. 463 p. (in Russian).

7 Torocheshnikov N.S., Rodionov A.I., Keltsev N.V., Klushin V.N. *Tekhnika zashchity okruzhayushchey sredy* [Environmental Protection Technique]. Moscow, Khimiya, 1981. 512 p. (in Russian).

8 Sakharov Yu.N., Makhotkin A.F., Makhotkin I.A., Sitkin A.I. Mechanism and kinetics of decomposition of phosphate raw materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2011. no. 11. pp. 18–22. (in Russian).

9 Vasiliev V. *Analiticheskaya khimiya. Kniga 2. Fiziko-khimicheskiye metody analiza* [Analytical Chemistry. Book 2. Physical and chemical methods of analysis]. Drofa, 2018. (in Russian).

10 Sakharov Yu.N., Makhotkin I.A., Makhotkin A.F. Generalization of the regularities of the kinetics of the processes of decomposition of phosphate and apatite with solutions of phosphoric and sulfuric acids. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2015. vol. 18. no. 22. pp. 37–38. (in Russian).

11 Ciceri D., Mason L.R., Harvie D.J.E., Perera J.M. et al. Extraction kinetics of Fe (III) by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid using a Y-Y shaped microfluidic device. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. vol. 92. no. 3. pp. 571–580.

12 Mori K., Itakura T., Akiyama T. Enantiodivergent Atroposelective Synthesis of Chiral Biaryls by Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. vol. 55. no. 38. pp. 11642–11646. doi: 10.1002/anie.201606063

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Рауф Ф. Сабиров** аспирант, кафедра оборудование химических заводов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия, sabirov.9090@mail.ru

**Алексей Ф. Махоткин** д.т.н., профессор, заведующий кафедрой оборудование химических заводов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия, oxz.kstu@rambler.ru

**Юрий Н. Сахаров** к.т.н., доцент, кафедра оборудование химических заводов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия, usacharas@mail.ru

**Игорь А. Махоткин** к.т.н., доцент, кафедра оборудование химических заводов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия, oxzkstu@kstu.ru

**Илья Ю. Сахаров** ассистент, кафедра оборудование химических заводов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия, wisefellow@mail.ru

#### КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы принимали участие в написании статьи и несут ответственность за плагиат

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**ПОСТУПИЛА 10.12.2018**

**ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 04.02.2019**

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Rauf F. Sabirov** graduate student, chemical plant equipment department, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia, sabirov.9090@mail.ru

**Alexey F. Makhotkin** Dr. Sci. (Engin.), professor, head of the Department of Chemical Plant Equipment, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia, oxz.kstu@rambler.ru

**Yury N. Sakharov** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, chemical plant equipment department, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia, usacharas@mail.ru

**Igor A. Makhotkin** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, chemical plant equipment department, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia, oxzkstu@kstu.ru

**Ilya Yu. Sakharov** assistant, chemical plant equipment department, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia, wisefellow@mail.ru

#### CONTRIBUTION

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

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

**RECEIVED 12.10.2018**

**ACCEPTED 2.4.2019**