Краткое сообщение/Short message

УДК 66

DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-1-294-297

Механизм процесса разложения апатита фосфорной кислотой

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

[1] Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса 68, г. Казань, 420015, Россия

Аннотация. Выполнены экспериментальные исследования кинетики и механизма процесса, разложения апатита фосфорной кислотой, в системе Апатит-H_3PO_4-H_2O без добавления серной кислоты. Исследование процесса разложения Ковдорского апатита с определёнными размерами частиц проводили в реакторе периодического действия объемом 1 $дм^3$ при перемешивании реакционной смеси, и начальной концентрации фосфорной кислоты 17% масс., при температуре 78–82 °С. Наблюдение за ходом процесса осуществляли посредством определения концентрации фосфорной кислоты и концентрации монокальцийфосфата. Кислотность реакционной смеси определяли по показаниям pH-метра (pH-105 МА с электродом стеклянным комбинированным – ЭСК-10603). Показано, что в ходе всего процесса происходит постоянное плавное увеличение значения pH реакционной смеси до значения pH 6. Сравнение значений pH реакционной смеси в ходе процесса при фактической в момент определения концентрации фосфорной кислоты и значений pH фосфорной кислоты соответствующей концентрации в водном растворе показывает, что на значение pH реакционной смеси существенно влияет присутствие геля монокальцийфосфата. В ходе процесса в течение первых тридцати минут происходит уменьшение концентрации фосфорной кислоты с 17 до 10% масс., соответствующее количественное образование геля монокальцийфосфата и пропорциональное увеличение значений pH реакционной смеси. По мере уменьшения концентрации фосфорной кислоты процесс замедляется и в условиях проведения эксперимента протекает не до конца. Зависимость концентрации ионов водорода в реакционной смеси от времени протекания процесса разложения апатита в фосфорной кислоте, которое представлено в логарифмических координатах, показывает, что механизм процесса образования ионов водорода в ходе всего процесса не меняется. Таким образом показано, что процесс разложения апатита фосфорной кислотой в системе апатит-H_3PO_4-H_2O протекает с образованием промежуточного продукта – геля монокальцийфосфата. При этом происходит соответствующее значительное изменение значений величины pH реакционной смеси. В ходе всего процесса происходит постоянное уменьшение концентрации фосфорной кислоты.

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

Mechanism of the process of decomposition of apatitis with phosphoric acid

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

[1] Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68,Kazan, 420015, Russia

Abstract. Experimental studies of the kinetics and mechanism of the process, decomposition of apatite by phosphoric acid, in the Apatite-H_3PO_4-H_2O system without the addition of sulfuric acid have been performed. The study of the decomposition process of Kovdorsky apatite with certain particle sizes was carried out in a batch reactor with a volume of 1 dm^3 with stirring of the reaction mixture, and an initial concentration of phosphoric acid of 17% by weight, at a temperature of 78–82 °C. Observation of the process was carried out by determining the concentration of phosphoric acid and the concentration of monocalcium phosphate. The acidity of the reaction mixture was determined by the pH meter readings (pH-105 MA with a glass combined-ESC-10603 electrode). It was shown that during the whole process a constant smooth increase in the pH value of the reaction mixture to pH 6 occurs. Comparison of the pH values of the reaction mixture during the actual at the time of determining the concentration of phosphoric acid and pH of phosphoric acid of the corresponding concentration in the aqueous solution shows that the pH value of the reaction mixture is significantly affected by the presence of monocalcium phosphate gel. During the process, during the first thirty minutes, the concentration of phosphoric acid decreases from 17 to 10% by weight, the corresponding quantitative formation of monocalcium phosphate gel and a proportional increase in the pH of the reaction mixture. Then, as the concentration of phosphoric acid decreases, the process slows down and does not proceed to the end under the experimental conditions. The dependence of the concentration of hydrogen ions in the reaction mixture on the time of the process of decomposition of apatite in phosphoric acid, which is presented in logarithmic coordinates, shows that the mechanism of formation of hydrogen ions during the whole process does not change. Thus, it is shown that the process of decomposition of apatite by phosphoric acid in the Apatite-H_3PO_4-H_2O system proceeds with the formation of an intermediate product - monocalcium phosphate gel. When this occurs, a corresponding significant change in the pH values of the reaction mixture occurs. During the whole process there is a constant decrease in the concentration of phosphoric acid.

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

Для цитирования

Сабиров Р.Ф., Махоткин А.Ф., Сахаров Ю.Н., Махоткин И.А., Сахаров И.Ю. Механизм процесса разложения апатита фосфорной кислотой // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 294–297. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-294-297

For citation

Sabirov R.F., Makhotkin A.F., Sakharov Yu.N., Makhotkin I.A., Sakharov I.Yu. Mechanism of the process of decomposition of apatitis with phosphoric acid. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 294–297. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-294-297

Введение

Производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) основано на разложении фосфатного сырья серной кислотой [1]. В основном фосфорную кислоту применяют при производстве минеральных удобрений [2]. Согласно данным International Fertilizer Industry Association ожидается рост объёмов производства экстракционной фосфорной кислоты до 47,8 млн т (в пересчёте на P_2O_5) [3]. За пятилетний период ежегодный прирост составит около 3,9%.

Материалы и методы

С целью раскрытия механизма выполнено исследование процесса разложения Ковдорского апатита с размерами частиц 0,16 мм в реакторе периодического действия объемом 1 дм^3 при перемешивании реакционной смеси. Начальная концентрация фосфорной кислоты 17% масс. Процесс разложения осуществляется без добавления серной кислоты. Масса навески апатита 50 г, процесс разложения апатита осуществляется при температуре 78–82 °С.

В ходе процесса определяли концентрацию фосфорной кислоты и монокальцийфосфата [4]. Кислотность реакционной смеси находили по показаниям pH-метра (pH-105 МА с электродом стеклянным комбинированным – ЭСК-10603).

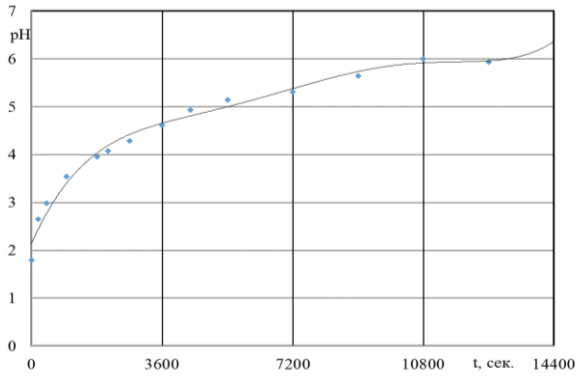

Рисунок 1. Зависимость pH реакционной смеси от времени протекания процесса разложения Ковдорского апатита в фосфорной кислоте. Размер частиц 0,16 мм. Начальная концентрация H_3PO_4 – 17%

Figure 1. The dependence of the pH of the reaction mixture on the time of the process of decomposition of Kovdorsky apatite in phosphoric acid. The particle size is 0.16 mm. Initial concentration of H_3PO_4 – 17%

Результаты и обсуждение

Данные экспериментального исследования процесса разложения апатита фосфорной кислотой представлена на рисунке 1–3. В ходе процесса происходит плавное увеличение значения pH реакционной смеси до значения pH 6 (рисунок 1). В начале происходит быстрое уменьшение концентрации фосфорной кислоты с 17 до 10% масс., после этого процесс идёт медленно и не до конца (рисунок 2), при этом одновременно происходит образование геля монокальцийфосфата [5–8].

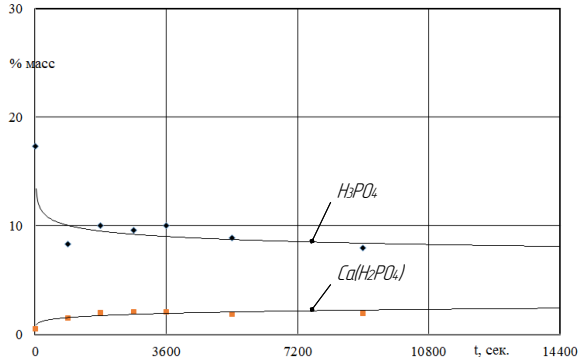

Рисунок 1. Зависимость массовой концентрации фосфорной кислоты и монокальцийфосфата от времени протекания процесса разложения апатита в фосфорной кислоте. Размер частиц 0,16 мм. Температура 80 °С

Figure 1. The dependence of the mass concentration of phosphoric acid and monocalcium phosphate on the time of the process of decomposition of apatite in phosphoric acid. Particle size 0.16 mm. Temperature 80 °C

Сравнение значений pH реакционной смеси (рисунок 1) и значений pH фосфорной кислоты в водном растворе (рисунок 3) показывает, что на значение pH реакционной смеси существенно влияет присутствие геля монокальцийфосфата.

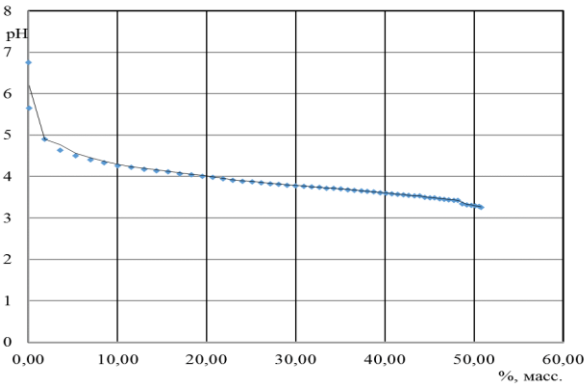

Рисунок 3. Зависимость pH фосфорной кислоты в водном растворе от концентрации фосфорной кислоты

Figure 3. The dependence of the pH of phosphoric acid in aqueous solution on the concentration of phosphoric acid

Зависимость концентрации ионов водорода в реакционной смеси от времени протекания процесса разложения апатита в фосфорной кислоте, которое представлено в логарифмических координатах на рисунке 4, показывает, что механизм процесса образования ионов водорода не меняется [9–12].

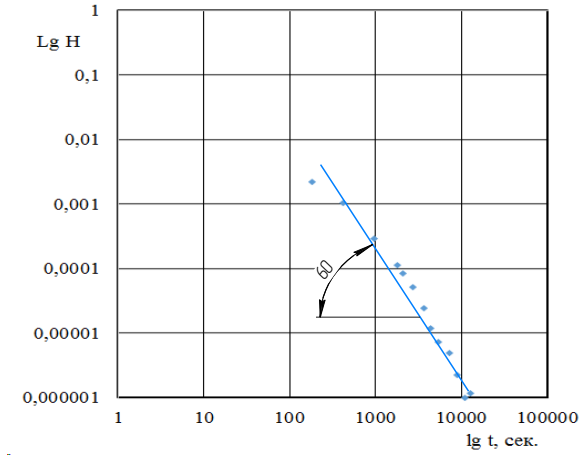

Рисунок 4. Зависимость концентрации ионов водорода в реакционной смеси от времени протекания процесса разложения Ковдорского апатита в фосфорной кислоте в логарифмических координатах

Figure 4. The dependence of the concentration of hydrogen ions in the reaction mixture from the time of the process of decomposition of Kovdorsky apatite in phosphoric acid in logarithmic coordinates

Заключение

Установлен механизм процесса разложения апатита фосфорной кислотой в системе апатит-H_3PO_4-H_2O, который в системе апатит-H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O включает 2 стадии – стадию взаимодействия апатита с фосфорной кислотой с получением геля монокальцийфосфата и разложения геля монокальцийфосфата серной кислотой. Экспериментально показано, что первая стадия протекает по механизму взаимодействия апатита с фосфорной кислотой с образованием промежуточного продукта – геля монокальцийфосфата. При этом имеет место значительное изменение значений величины pH реакционной смеси. В ходе процесса наблюдается постоянное уменьшение концентрации H_3PO_4.

ЛИТЕРАТУРА

1 Карпова М.И., Фахрутдинов 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 I., Horchani-naifer K., Férid 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. doi: 10.1016/j.minpro.2016.02.011

5 Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Ленинград: Химия, 1981. 224 с.

6 Терещенко Л.Я., Орехов И.И., Лаптев М.Я. Производство фосфорной и серной кислот. Ленинград: СЗПИ, 1968. 157 с.

7 Ким С. Мировой рынок фосфорной кислоты // The Chemical Journal. 2011. С. 20–24.

8 Грошева Л.П. Технология неорганических веществ: сборник лабораторных работ № 2. Новгородский государственный университет, 2007. 29 с.

9 Сахаров Ю.Н, Махоткин А.Ф., Махоткин И.А. Обобщение закономерностей кинетики процессов разложения фосфорита и апатита растворами фосфорной исерной кислот // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 22. С. 37–39.

10 Codari F., Lazzari S., Soos M., Storti G. et al. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly (lactic acid) // Polymer degradation and stability. 2012. V. 97. №. 11. P. 2460–2466.

11 El-Sayed G.O., Yehia M.M., Asaad A.A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid // Water Resources and Industry. 2014. V. 7. P. 66–75.

12 Harada S., Kuwano S., Yamaoka Y., Yamada K. et al. Kinetic resolution of secondary alcohols catalyzed by chiral phosphoric acids // Angewandte Chemie International Edition. 2013. V. 52. № 39. P. 10227–10230. doi: 10.1002/anie.201304281

REFERENCES

1 Karpova M.I., Fakhrutdinov R.Z., Nepryakhin A.E., Mezhuyev S.V. Phosphorites of Russia: state, problems, development strategy of small and medium business. *Razvedka i okhrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources]. 2009. no. 10. pp. 33–37. (in Russian).

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 I., Horchani-naifer K., Férid 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. doi: 10.1016/j.minpro.2016.02.011

5 Kopylev B.A. Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty [Extraction phosphoric acid technology]. Leningrad, Khimiya, 1981. 224 p. (in Russian).

6 Tereshchenko L.Ya., Orekhov I.I., Laptev M.Ya. Proizvodstvo fosfornoy i sernoy kislot [Production of phosphoric and sulfuric acids]. Leningrad, SZPI, 1968. 157 p. (in Russian).

7 Kim S. The World Market for Phosphoric Acid. The Chemical Journal. 2011. pp. 20–24. (in Russian).

8 Grosheva L.P. Tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv [Technology of inorganic substances: collection of laboratory works No. 2]. Novgorod State University, 2007. 29 p. (in Russian).

9 Sakharov Yu.N., Makhotkin A.F., Makhotkin I.A. Generalization of the laws of the kinetics of the decomposition of phosphate and apatite with solutions of phosphoric isometric acid. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology]. 2015. vol. 18. no. 22. pp. 37–39. (in Russian).

10 Codari F., Lazzari S., Soos M., Storti G. et al. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly (lactic acid). Polymer degradation and stability. 2012. vol. 97. no. 11. pp. 2460–2466.

11 El-Sayed G.O., Yehia M.M., Asaad A.A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. Water Resources and Industry. 2014. vol. 7. pp. 66–75

12 Harada S., Kuwano S., Yamaoka Y., Yamada K. et al. Kinetic resolution of secondary alcohols catalyzed by chiral phosphoric acids. Angewandte Chemie International Edition. 2013. vol. 52. no. 39. pp. 10227–10230. doi: 10.1002/anie.201304281

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