

УДК 541.11

ОДЕРЖАННЯ ТА ОЦІНКА ЯКОСТІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН ПРИ ПЕРЕРОБЦІ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

Р. Д. Крикливий

Приведені результати одержання в'язучих речовин – алебастру та гашеного вапна як побічних продуктів у фосфорних технологіях. При переробці 1т фосфоритів Каратау за безфлюсною технологією одержують 0,653 т гашеного вапна. При одержанні тонни фосфорної кислоти із Незвиських фосфоритів одержують в якості побічного продукту 1,5 т гашеного вапна.

Приведены результаты получения вяжущих веществ – алебастра и гашеной извести как побочных продуктов в фосфорных технологиях. При переработке 1т фосфоритов Каратау по безфлюсной технологии получают 0,653 т гашеного извести. При получении тонны фосфорной кислоты из Незвиських фосфоритов получают в качестве побочного продукта 1,5 т гашеной извести.

Results of reception of cementitious matters – alabaster are resulted and slaked to exhaust as by-products in phosphoric technologies. At processing of 1 t phosphorites of Karatau on technology in absence of fluxes receive 0,653 t slaked to exhaust. At reception of ton of a phosphoric acid from Nezviskiy phosphorites receive as a by-product 1,5 t hydrated lime.

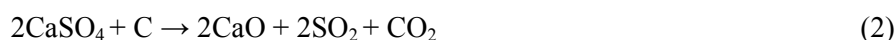
Вступ

Розробка більш ефективних, економічно доцільних та екологічно чистих технологій комплексної переробки фосфоровмісної сировини є актуальною проблемою хімічної промисловості та народного господарства України. Актуальність проблеми визвана різким зменшенням поставок в Україну високоякісної фосфатної сировини – апатитів та необхідністю розробки нових технологій по її переробці. Розвідані запаси фосфоровмісних руд України складають в перерахунку на P₂O₅ приблизно 3,9 млрд. т і можуть забезпечити власні сировинні потреби [1-4].

Основна частина

Хімічний склад родовищ сировини основних та перспективних родовищ наведено в табл. 1. [1]. З аналізу даних хімічного складу наведених родовищ фосфатної сировини можна зробити висновок, що така фосфатна сировина не відповідає вимогам сучасних методів електротермічної та екстракційної переробки і потребує розробки нових технологій. При одержанні фосфорної кислоти із концентратів фосфориту Незвиського родовища, Новополтавського чи Стремигородського родовищ апатитів будуть одержані значні кількості фосфогіпсів. При цьому, враховуючи що Незвиські фосфорити є висококарбонатними вихід фосфогіпсів зростає в 1,4 – 1,5 разів. Ця особливість переробки ставить проблему використання фосфогіпсів як вторинної сировини для виготовлення будівельних матеріалів.

В літературних джерелах наявна значна кількість робіт, пов'язана із високотемпературною переробкою фосфогіпсів з одержанням негашеного вапна та сульфатної кислоти. Ця технологія є надзвичайно енергоємною та вимагає значної затрати енергоносіїв та відновників. Суть методу зводиться до відновлення CaSO₄ вугіллям, чи газовими відновниками при температурах вище 1200°C [5].

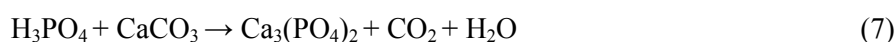


Переробка фосфогіпсів з одержанням алебастру (CaSO₄) є менш енергоємним процесом, однак вимагає значних енергозатрат на відгонку води, розклад кристалогідратів та на інші хімічні перетворення. Цей метод є екологічно небезпечним. Фосфогіпси діючих суперфосфатних заводів є кислими. Наряду з гіпсами - CaSO₄·2H₂O, CaSO₄·1,5H₂O, CaSO₄·0,5H₂O в фосфогіпсах міститься

значна кількість кислот - сульфатної та ортофосфатної. У фосфогіпсах наявні і домішки діоксиду кремнію, фторвмісних сполук. В процесі термообробки таких фосфогіпсів в газову фазу переходить значна кількість летких та хімічно небезпечних для навколишнього середовища речовин: SO_2 , HF , SiF_4 та інших, згідно рівнянь реакцій:



Ми провели дослідження одержання в'язучих речовин із фосфогіпсів термообробкою нейтралізованих продуктів за допомогою кальцій карбонату. Після попередньої нейтралізації кислого середовища відбувається зв'язування надлишкових кислот:



В процесі термообробки нейтралізованого фосфогіпсу виділення агресивних летких речовин не спостерігається. В одержаному продукті леткі фторвмісні сполуки відсутні, оскільки фтор переходить у важкорозчинну форму - CaF_2 . Безводний кальцій сульфат, що утворюється в процесі, може бути використаний для одержання алебастру.

Ми провели дослідження безфлюсної переробки фосфоритів родовищ Каратау та Незвиського. В якості хлорвмісних добавок використовували леткі сполуки хлору. В процесі вилуговування твердих продуктів практично всі хлориди – CaCl_2 , AlCl_3 , NaCl , KCl переходять в розчинний стан. В процесі електролізу розчинних хлоридів хлор повертається в процес. В електролізері конденсується кальцій гідроксид – гашене вапно з незначними домішками $\text{Al}(\text{OH})_3$, KOH , NaOH .

При переробці однієї 1 т фосфориту Каратау з вмістом (% мас.): P_2O_5 – 26,5; CaO – 44,789; SiO_2 – 10,080, Al_2O_3 – 0,960; Na_2O – 1,470; K_2O – 1,080; CaF_2 – 4,208; CO_2 – 8,660 за безфлюсною технологією одержується 652,57 кг гашеного вапна, кількісно-якісний склад якого наведено в таблиці 2.

При одержанні 1 т фосфорної кислоти із Незвиських фосфоритів за безфлюсною технологією одержується 1522,79 кг гашеного вапна з домішками $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вміст яких складає $\approx 9,1\%$

При ринковій вартості 1т гашеного вапна 1170 грн. [6] собівартість переробки 1т фосфоритів Каратау зменшується на $(1170 \cdot 0,653 = 764,01 \text{ грн.})$. За рахунок одержання гашеного вапна при переробці Незвиських фосфоритів зменшення собівартості 1т фосфорної кислоти складає $(1170 \cdot 1,523 = 1781,91 \text{ грн.})$. Економічна ефективність безфлюсної переробка фосфатної сировини оцінюється не тільки зменшенням собівартості. Тут наявний і екологічний вигравш. Метод безфлюсної переробки фосфоритів є ще й безвідходним виробництвом. На виробництвах не потрібні додаткові площадки для зберігання та захоронення твердих відходів.

Таблиця 1

Хімічний склад фосфатної сировини родовищ України

№	Родовище апатиту або фосфориту	Вміст компонентів, % мас.											Н.з.		
		CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	F	CO ₂	SiO ₂	TiO ₂	MnO		K ₂ O+Na ₂ O	H ₂ O
Родовища апатитів (руда, концентрат)															
1	Стремигородське: корінна руда руда вивірення руда каолінова концентрат	- - - 51,50	2,65 2,64 1,93 38,4	- - - 0,84	- - - -	24,00 24,00 54,00 -	- - - 0,62	- - - 2,25	- - - -	6,74 7,08 6,23 -	- - - -	- - - -	- - - -	0,46 9,50 23,0 -	- - - 5,24
2	Новополтавське: корінна руда руда вивірення концентрат (1) (2)	11,22 33,05 41,50 53,25	4,30 9,20 37,50 37,00	1,26 4,30 0,70 1,00	1,80 4,23 - -	22,45 5,58 0,40 0,50	1,02 5,72 0,60 2,00	- 0,73 2,10 1,80	- 20,73 1,60 4,00	1,12 0,49 - 2,55	1,60 0,34 - -	0,49 2,35 - -	- 1,05 - -	- - - -	- - 0,90 -
Родовища фосфоритів (руда, жовна, концентрат)															
3	Ратнівське: жовнова руда палеогенова руда четвертинна руда жовна концентрат (1) (2)	13,9 9,56 0,10 20,58 26,20 37,45	7,30 5,30 2,87 15,36 19,80 22,23	1,85 0,41 0,54 0,41 1,70 2,60	- 0,66 0,58 1,00 1,30 1,98	1,05 1,08 2,03 1,67 1,40 0,70	0,50 - - 0,03 0,60 0,53	- - - - - -	2,50 2,28 1,52 - 8,50 6,67	- 0,17 0,10 0,13 0,20 0,25	- 0,21 0,28 0,46 - 0,04	- - - - - -	- - - - - -	- - 0,50 - - -	- - - 0,35 - 2,7
4	Незвиське: руда	43,00	23,00	1,50	0,10	1,20	1,60	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Осипківське: руда	43,30	5,27	2,30	-	-	-	1,13	-	-	-	-	-	-	-

Кількісно-якісний склад гашеного вапна при переробці 1 т фосфориту Каратау за безфлюсною технологією

№ п/п	Компоненти	Кількість на 1 т фосфориту	Вміст, %		
1	Ca(OH) ₂	673,02	92,71		
2	Al(OH) ₃	16,72	2,30		
3	KOH	14,64	2,01		
4			NaOH	21,58	2,98
Разом				725,96	100

Висновки

- В роботі проведено аналіз одержання будівельних матеріалів, як вторинних продуктів, при переробці фосфатної сировини. За рахунок попередньої нейтралізації кислотності фосфогіпсів з останніх можливо одержання алебастру за низькотемпературною технологією. За рахунок відмови від використання флюсуючих добавок в електротермічному чи газовідновному методах переробки фосфатних руд досягається комплексне використання всіх сировинних компонентів. Наряду із одержанням цільових продуктів – фосфору чи фосфорної кислоти додатково одержуються безпосередньо і будівельні матеріали – гашене вапно, що значно зменшує екологічну безпеку фосфорного виробництва.

Використана література

1. Коваленко Д.Н. Фосфориты Украины / Д.Н. Коваленко, В.Г. Семенов. – К.: Наукова думка, 1964. – 180 с.
2. Сеньковский Ю. Н. Фосфориты Запада Украины / Ю. Н. Сеньковский, В. В. Глушков, А. Ю. Сеньковский. – К.: Наукова думка, 1989. – 132 с.
3. Повх І.В. Конъюнктура світового ринку сировини для виробництва мінеральних добрив / І. В. Повх, Т. І. Повх // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 3-5.
4. Хариков А. М. Об альтернативных источниках фосфатного сырья / А. М. Хариков, В. Г. Заречный, И. П. Воробьева // Хімічна промисловість. – 1998. – Вип. 2. – С. 8-11.
5. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 2 / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 768 с.
6. Центр супроводу державних закупівель. Інформаційний бюлетень № 18 (406) від 04.05.2010 р. Режим доступу: http://tenderhelp.net/result/result_199091.html?lang=ua

Крикливий Ростислав Дмитрович – асистент кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.