

ГІДРОСУЛЬФАТНА ПЕРЕРОБКА ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ УКРАЇНИ

Досліджено вплив різних параметрів, зокрема: температури, тривалості процесу, кількості сировинних компонентів, — на розклад трикальційфосфату в процесі одержання мінеральних добрив. Показано можливість заміни сульфатної кислоти на природні сульфати лужних металів в процесах переробки традиційної і забалансової фосфатної сировини.

Вступ

Сучасні тенденції розвитку промисловості передбачають, безумовно, найбільш повне використання всіх реагентів, утилізацію побічних продуктів та відходів, які можуть утворюватись у будь-якому технологічному процесі. У фосфорній промисловості переробляються практично тільки високоякісні фосфатні руди та їх концентрати із строго регламентованим хіміко-мінералогічним складом. Проведений аналіз запасів фосфорних руд родовищ України свідчить, що вони є значними (біля 3,9 млрд т в перерахунку на P_2O_5) і можуть забезпечити поточні і перспективні потреби в цій сировині [1].

Ефективним і економічно доцільним шляхом переробки забалансових фосфатних руд може бути заміна сульфатної кислоти під час розкладу фосфатної сировини на сульфати та гідросульфати лужних металів, які є відходами, наприклад, у процесах очищення нафти, під час переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття. Галіто-лангбейнітові залишки містять до 50 % K_2O та 45 % SO_4^{2-} . Створення вітчизняної сировинної бази для виробництва фосфору та фосфоровмісних продуктів, розробка ефективніших, економічно доцільних та екологічно чистих технологій комплексної переробки фосфатної сировини є актуальною проблемою хімічної промисловості.

Аналізуючи літературні джерела, можна стверджувати, що діючі виробництва з екстракційної переробки фосфатної сировини є застарілими, вони не враховують можливості використання забалансової фосфатної сировини та природної сульфатної сірки в технології одержання простих і складних фосфоровмісних мінеральних добрив. Розвідані запаси фосфатних руд в Україні є низькоякісними (середній вміст в перерахунку на P_2O_5 3...10 %) і важкозбагачувальними внаслідок значного вмісту карбонатів кальцію та магнію (до 21 %), кислотнорозчинних оксидів та ін. Використання збагачених фосфоритів, наприклад, Незвиського, Ратнівського та інших родовищ, в технології одержання простого чи подвійного суперфосфату не доцільно, тому що це призведе до збільшення витрати сульфатної кислоти в 1,3...1,5 рази.

Як альтернативну фосфоровмісну сировину підприємства з виробництва мінеральних добрив використовують фосфорити Північної Африки та Близького Сходу. Для закордонних фосфоритів, порівняно з апатитом, характерний підвищений вміст природних радіонуклідів та неорганічних сполук таких елементів, як кадмій, свинець, миш'як тощо [2]. Проте, враховуючи досвід низки країн, що перейшли до промислової переробки своїх збіднених фосфатних руд (в перерахунку на P_2O_5 : Бразилія — 5...12 %, Швеція — 2 %, Фінляндія — 4 %, ПАР — 8...11 % та ін.), можна стверджувати, що вітчизняна сировина може використовуватися для виробництва фосфорних добрив.

Узагальнення розробок з проблеми виробництва мінеральних добрив, порівняння різних виробництв з урахуванням мінерально-сировинних ресурсів України, власних експериментальних досліджень показали, що наявні запаси вітчизняної фосфатної і калійної сировини технологічно найдоцільніше переробляти на комплексні мінеральні добрива розкладом фосфатної сировини сульфатами та гідросульфатами лужних металів.

Метою роботи є дослідження процесу одержання складних мінеральних добрив з вітчизняних фосфоритів та калійних полімінеральних руд.

Обговорення результатів дослідження

Для вибору температурного режиму розкладу фосфатної сировини важливим є збереження концентрацій реагуючих речовин і створення умов для їх максимальної дисоціації в розчинах. Для співвідношення $SO_4^{2-} : H_2O = 1 : 1...3$ розраховано можливі температури кипіння розчинів. Резуль-

тати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив розбавлення сумішей KHSO₄ з H₂SO₄ водою на температуру кипіння розчинів (KHSO₄:H₂SO₄= 1 : 1)

Співвідношення SO ₄ ²⁻ : H ₂ O	T _{кв} , К		
	α = 0,10	α = 0,20	α = 0,30
1:0,5	442,4	453,9	465,32
1:1,0	407,7	413,46	419,24
1:1,5	396,16	400,02	403,88
1:2,0	390,28	393,16	396,04
1:2,5	386,92	389,24	391,56
1:3,0	384,56	386,48	388,41

Як показали результати розрахунків, співвідношення SO₄²⁻ : H₂O = 1 : 1,5...2 забезпечує рідкофазний стан пульпи за температур 393...403 К. Підвищення температурного режиму призведе до випаровування води і за температури 423 К мольне співвідношення SO₄²⁻ : H₂O становитиме менше 1. В результаті цього зменшується ступінь дисоціації солі та кислоти і, відповідно, знижується швидкість розкладу фосфатної сировини. Рідкофазний режим процесу забезпечить протікання реакцій обміну. Під час зменшення вмісту води в реакційній зоні буде відбуватися перехід системи в твердий агрегатний стан. Крім того підвищення температури для досягнення рідкофазного режиму може спричинити розклад кислих солей. Збільшення вмісту води до 3 молей призводить до зниження температурного режиму процесу до 383...388 К. Таким чином, на основі ебуліоскопічних досліджень системи можна обґрунтувати температурний режим пульпи і вміст у ній води.

Для експериментальних досліджень використовували Незвиський фосфорит і гідросульфат калію з розміром фракції зерен менше 0,1 мм. Зразки шихти готувались з урахуванням наявності у фосфориті підвищеного вмісту CaO. Експерименти проводили в реакторі протягом 20...60 хв з використанням співвідношення: KHSO₄ : H₂SO₄ = 1 : 0...0,5, CaO : SO₄²⁻ = 1 : 0,65...0,7 за температур 383...423 К.

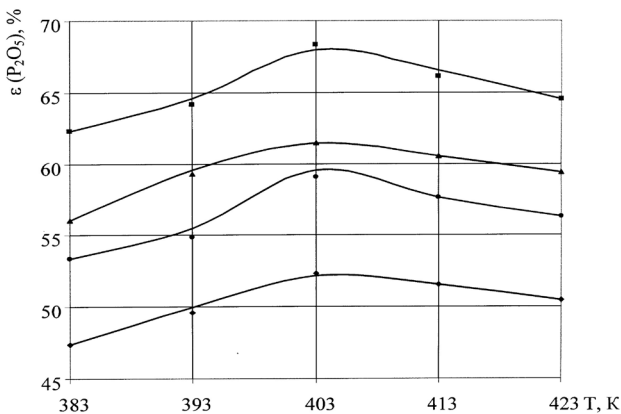


Рис. 1. Вплив температури на ступінь перетворення засвоюваної форми P₂O₅ (5 % надлишок суміші KHSO₄ : H₂SO₄, τ = 40 хв). Співвідношення

KHSO₄ : H₂SO₄, % : ◆ — 100 0 %; ● — 90 10 %;

▲ — 80 20 %; ■ — 50 50 %

Як видно із отриманих даних (рис. 1), оптимальною температурою, за якої спостерігається максимальний ступінь перетворення фосфату, є температура 403 К. Для всіх пульп зберігаються в цілому аналогічні залежності та досягаються високі ступені перетворення P₂O₅ в засвоювану форму [3].

В готовому продукті визначали загальний вміст P₂O₅, засвоювані форми P₂O₅ і K₂O, а також ступінь перетворення P₂O₅ і K₂O. Вивчення загальної і лимонорозчинної форм P₂O₅ проводили диференціальним фотоколориметричним методом. Результати досліджень впливу співвідношення KHSO₄ : H₂SO₄ на розклад Незвиського фосфориту наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив співвідношення KHSO₄ і H₂SO₄ (5 % надлишок, τ = 40 хв, T = 403 К, тривалість дозрівання 20 діб)

Склад пульпи, %		Вміст у готовому продукті, %		
KHSO ₄	H ₂ SO ₄	P ₂ O ₅ заг.	P ₂ O ₅ засв.	Ступінь перетворення
100	0	10,68	5,89	55,15
90	10	11,01	6,48	58,86
80	20	11,28	7,25	64,27
50	50	11,90	8,32	69,92

Під час розведення KHSO₄ сульфатною кислотою спостерігається збільшення ступеня перетворення фосфориту. Максимальне значення ступеня розкладу фосфатної сировини досягається у разі 50 % заміни сульфатної кислоти на KHSO₄ і становить 69,92 %. Низьке зростання ступеня розкла-

ду зумовлене зв'язуванням вільної води сульфатом кальцію і кристалізацією кислих солей, що призводить до зменшення рухливостей іонів і переведення добрив у добрива пролонгованої дії.

Для визначення вмісту загальної та засвоюваної форм K_2O використовували ваговий тетрафенілборатний метод. Ступінь перетворення K_2O із загальної форми в засвоювану знаходиться на рівні 95...99 %.

З метою визначення складу твердофазних продуктів проводився рентгенофазовий аналіз. В результаті рентгенофазових досліджень встановлено, що у разі заміни сульфатної кислоти гідросульфатами калію, крім дигідрофосфату кальцію і сульфату кальцію виявлено характеристичні лінії для таких сполук (рис. 2): KH_2PO_4 (3,01; 3,73), K_2HPO_4 (3,04), $CaKPO_4$ (2,05; 2,79; 3,80). Зі збільшенням вмісту гідросульфату калію від 50 % до 100 % інтенсивність ліній, що ідентифікують ці сполуки, зростає. Таким чином, результати рентгенофазових досліджень показали, що при введенні гідросульфатів лужних металів в процесі розкладу фосфатної сировини можна отримувати складні мінеральні добрива з високим вмістом поживних речовин ($P_2O_{5засв.} + K_2O$).

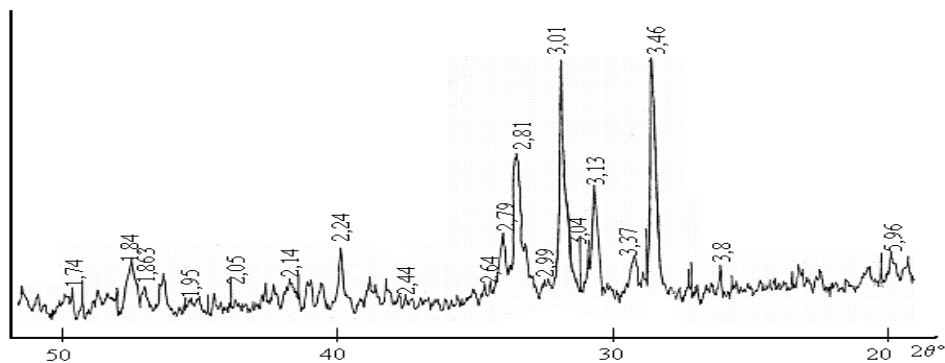


Рис. 2. Дифрактограма твердофазних продуктів для зразків у разі 100 % заміни сульфатної кислоти гідросульфатом калію

Результати досліджень свідчать про те, що висококарбонатні та висококремністі фосфатні руди можна використовувати для одержання мінеральних добрив. Сумісна переробка сульфату калію з фосфатною сировиною зменшить витрати на роздільне внесення в ґрунт калійних і фосфорних добрив.

Висновки

Встановлено, що за температури 393...408 К за 40 хв. з витратою реагентів 105 % від стехіометрії і мольного співвідношення $KHSO_4 : H_2SO_4 = 1:1$ ступінь розкладу фосфориту становить 70 %. Підвищення температури не сприяє прискоренню процесу через випаровування води і можливий розклад кислих солей.

Гідросульфатна переробка фосфатної сировини має більшу економічну ефективність у порівнянні з існуючими методами виробництва фосфоровмісних мінеральних добрив, оскільки дозволяє використати відходи галургійного виробництва, скоротити витрати сульфатної кислоти та покращити екологічну ситуацію фосфорного виробництва.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гладушко В. І. Фосфорні добрива: екологічні аспекти виробництва і використання в Україні / В. І. Гладушко, І. М. Астрелін // Хімічна промисловість України, 1996. — № 6. — С. 37—42.
2. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України / [С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофіменко, О. Є. Золотарьов]. — Суми : Собор, 2005. — 80 с.
3. Збалансовані фосфатні руди. Дослідження процесу переробки / [Крикливий Р. Д., Василінич Т. М., Сакалова Г. В., Крикливий Д. І.] // Хімічна промисловість України. — 2006. — № 6. — С. 16—18.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки

Стаття надійшла до редакції 7.04.11
Рекомендована до друку 22.06.11

Василінич Тамара Миколаївна — доцент кафедри хімії.

Вінницький державний педагогічний університет ім. М. Коцюбинського, Вінниця