

УДК 631.858

ПЕРЕРОБКА ФОСФАТІВ З КАЛІЙ- І МАГНІЙВМІСНИМИ СУЛЬФАТНИМИ КОМПОНЕНТАМИ НА КАЛІЙМАГНІЙВМІСНІ ФОСФОРНІ ДОБРИВА

О. В. Ковальчук, О. В. Босенко, Н. О. Шинкарук

Проведено аналіз покладів нетрадиційних джерел фосфорної і каліймагнійвмісної сульфатної сировини України та методів її переробки на калій- і магнійвмісні фосфорні добрива. Визначено і підтверджено можливість і ефективність проходження реакцій термофосфатоутворення, в практичному інтервалі змінних, при одночасному розкладі фосфатів з калій- і магнієвмісними сульфатними компонентами.

Проведено анализ нетрадиционных запасов фосфорсодержащего и калиймагнийсодержащего сульфатного сырья Украины, методов его переработки на калий- и магнийсодержащие фосфорные удобрения. Осуществлено и подтверждено возможность и эффективность прохождения реакций термофосфатообразования, в практическом интервале переменных, при одновременном разложении фосфатов с калий- и магнийсодержащими сульфатными компонентами.

The analysis of beds of unconventional sources of phosphoric is conducted and potassium-magnesium-containing sulfate raw material of Ukraine and methods of its processing to potassium- and magnesium-containing phosphoric fertilizers. Certainly and possibility and efficiency of passing of reactions formation of thermophosphate are confirmed, in the practical interval of variables, at the simultaneous curriculum of phosphates with potassium- and magnesium-containing sulfate components

Вступ

Провідною підгалуззю хімічної промисловості, яка визначає спеціалізацію хімічного комплексу України, є виробництво мінеральних добрив, насамперед, фосфорних і калійних. Їх розвиток в Україні залежить від вирішення проблеми забезпечення агрохімічною сировиною [1-3]. Фосфорні і калійні добрива, які вносяться в ґрунти для підвищення врожайності сільськогосподарських культур, є одними із найважливіших високотоннажних продуктів, сучасні потреби в яких постійно зростають [2-4]. Проте випуск, асортимент та якість мінеральних добрив, особливо фосфорних і фосфорно-калійних не задовольняють сучасних потреб сільського господарства. Виробництво фосфорних і калійних добрив потребує розробки і впровадження новітніх технологій переробки наявних видів фосфорних і калійно-магнієвих сульфатних руд. Тому пошуки нових, нетрадиційних джерел фосфорної і каліймагнійвмісної сировини, розробка на цій основі технологічно, економічно та екологічно обґрунтованих методів і процесів її переробки є актуальною проблемою, розв'язання якої має велике народногосподарське значення.

Основна частина

Відкриті агрохімічні руди України характеризуються низьким вмістом корисних компонентів (P_2O_5 , K_2O), наявністю пустої породи (глауконітвмісної, рідкісноземельної, титановмісної тощо) [2-4]. Існуючі традиційні методи (механічний, кислотний, термічний) переробки вітчизняних фосфатних і каліймагнійвмісних руд на добрива, як свідчать літературні дані, є матеріало- та енерговитратними і тому не конкурентоздатними [1-5]. Фосфоритне борошно, що одержується механічним методом із природних фосфатів, є добривом довготривалої пролонгованої дії, важко засвоюється рослинами. Тому добрива одержані механічним методом доцільно використовувати лише на закислених ґрунтах. Крім того, значна частка (близько третини) фосфоритного борошна втрачається ще при його одержанні, транспортуванні й внесенні у ґрунти [1-5]. Суперфосфати (простий, збагачений, подвійний) та інші фосфоровмісні добрива одержуються, переважно, кислотними методами із високоякісної сировини. Вітчизняна агрохімічна сировина (фосфати, сульфати) не є високоякісними. Тому при їх переробці кислотні методи потребують перевитрат сульфатної, фосфатної, нітратної кислот, їх сумішей, що є технологічно, економічно та екологічно не доцільно. Термічні методи дозволяють проводити розклад агрохімічних руд (фосфатів, сульфатів) з порівняно невисоким вмістом корисних компонентів та виключити витрати кислот [2, 4, 7]. В літературі питання одержання калій- і магнійвмісних фосфорних добрив висвітлено ще недостатньо. Термічний метод має ряд переваг,

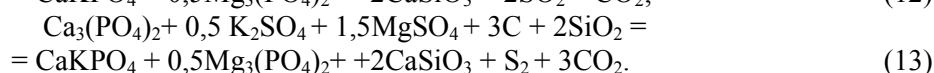
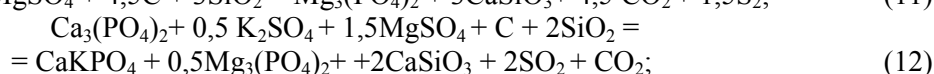
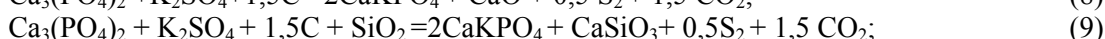
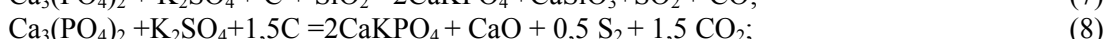
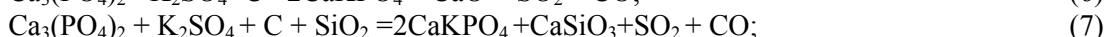
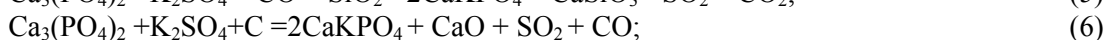
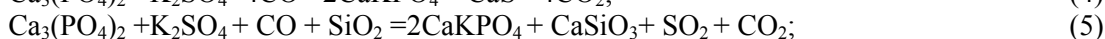
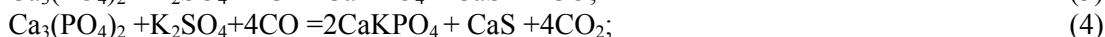
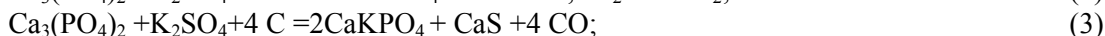
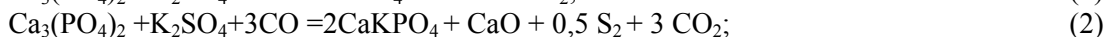
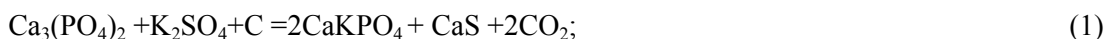
порівняно з традиційними кислотними і механічними методами. При цьому спрощується хімічна і технологічна схема процесів виробництва, відсутні тверді відходи, зменшуються витрати на виробництво добрив, покращується екологічна ситуація. Із термічних методів можна виділити термовідновлювальний метод [1, 2, 4, 7], сутність якого полягає в тому, що попередньо подрібнену фосфатну руду розмелюють, змішують із солями (переважно з карбонатами, сульфатами лужних і лужноземельних металів тощо), і в присутності відновника (кокс, газ) спікають, внаслідок чого відбувається перетворення нерозчинних форм фосфатів у засвоювані рослинами форми. Одержані термічним методом солі (термофосфати) є добривами багатосторонньої, пролонгованої дії, характеризуються високим вмістом як основних поживних макроелементів (калію, фосфору, магнію, натрію, кальцію, сірки), так і низкою мікроелементів, збільшеною цитратною, лимонною і водною формами розчинності P_2O_5 , наприклад, порівняно з фосфоритним борошном, простим та збагаченим суперфосфатами [2, 4, 8, 9].

Метою даної роботи є проведення еколого-технологічного аналізу джерел та методів переробки фосфатів в суміші із каліймагнійвмісними сульфатними компонентами на каліймагнійвмісні фосфорні добрива довготривалої пролонгованої дії (термофосфати). Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі завдання: здійснити аналіз сучасного стану проблеми забезпечення України фосфатною сировиною для одержання якісних, складних каліймагнійвмісних фосфорних добрив; проаналізувати існуючі (механічні, кислотні, термічні тощо) методи одержання каліймагнійвмісних фосфорних добрив; вибрати технологічно, економічно та екологічно обґрунтований метод одержання базових каліймагнійвмісних фосфорних добрив із нетрадиційної фосфатної і калійно-магнієвої сульфатної сировини України; провести термодинамічний аналіз реагуючої системи кальцію фосфат-калій-магнійвмісні мінерали-відновник; вивчити вплив різних факторів на процес розкладу кальцію фосфату в суміші з каліймагнійвмісними сульфатними мінералами та визначити ефективність одержання каліймагнійвмісних фосфорних добрив довготривалої пролонгованої дії – термофосфатів.

Досліджували систему кальцій-калій-магнійвмісні сполуки-відновники (вуглець, карбону (II) оксид, метан, водень), без і в присутності кремній (IV) оксиду, в температурному діапазоні 300-1600 К за методикою другого наближення, в якій враховували поправку на температуру [10-12]:

$$\lg K_p = -\Delta G_T / 2,3RT; \Delta G_T = \Delta H_{298} - \Delta S_{298} \cdot T - \Delta C_{p298} \cdot T \cdot M_0; M_0 = \ln(T/298,2) - 1 + (298,2/T).$$

Розрахували значення зміни ентальпії, ентропії, енергії Гіббса, констант рівноваги та рівноважного складу для таких основних реакцій:



Як видно з наведених даних (таблиця, рисунок), для всіх досліджуваних реакцій (окрім реакції 4), енергія Гіббса із підвищенням температури зменшується, а логарифми констант рівноваги зростають, що свідчить, про можливість інтенсифікації цих реакцій підвищенням температури. Так, реакція (4) є термодинамічно імовірна вже за звичайних умов, реакція (11) – за температури 400 К. Реакції (1, 10 і 13), за результатами досліджень, можуть проходити вже за температури вище 550 К. Реакції (3, 9 і 12) є імовірними за температури 700-850 К. Реакції (7) і (8) починають проходити за температури 900-1100 К. Реакції (5) і (6) є імовірними за температури

понад 1100 К. Реакція (2) є термодинамічно імовірною за температури 1500 К. Результати проведених термодинамічних досліджень свідчать, що найімовірніше слід очікувати в реагуючій багатокомпонентній системі кальцій фосфат-калій (магній) сульфат-відновник (серед твердих продуктів): кальцій-калій фосфату (реакції 1-9, 12, 13), магній фосфату (реакції 10-13), кальцій оксиду (реакції 2, 6, 8), кальцій силікату (5, 7, 9-13), кальцій сульфід (реакції 1, 3, 4), елементної сірки (реакції 2, 8, 9, 11, 13), а серед газових продуктів – сульфуру (IV) оксиду SO₂ (реакції 5, 6, 7, 10, 12), карбону(II) оксиду CO (реакції 3, 6, 7) і карбону(IV) оксиду CO₂ (реакції 1, 2, 4, 5, 8-13). Результати проведених термодинамічних досліджень підтверджено експериментальними даними.

Таблиця 1

**Результати залежності енергії Гіббса від температури для реакцій (1-13)
в системі Ca₃(PO₄)₂-K₂SO₄(MgSO₄)- відновник**

№ п/п реакції	Температура, К						
	300	500	700	900	1100	1300	1500
	Енергія Гіббса(ΔG _T , кДж/моль)						
1	136,14	42,48	-81,21	-226,05	-387,227	-561,781	-747,413
2	68,52	52,03	37,41	24,12	11,839	0,395	-10,359
3	377,32	233,83	88,36	-58,50	-206,437	-355,250	-504,790
4	-101,61	-101,65	-99,52	-95,86	-91,017	-85,207	-78,597
5	153,65	116,37	80,50	45,62	11,510	-21,974	-54,938
6	362,42	289,25	216,28	143,46	70,753	-1,862	-74,401
7	273,38	200,24	127,47	54,96	-17,345	-89,485	-161,487
8	248,12	177,84	107,87	38,13	-31,444	-100,871	-170,181
9	159,08	88,83	19,06	-50,37	-119,541	-188,494	-257,267
10	232,80	62,70	-105,90	-273,44	-440,164	-606,216	-771,712
11	69,50	-145,73	-360,69	-575,44	-790,037	-1004,51	-1218,88
12	223,16	110,50	-0,96	-111,58	-221,541	-330,972	-439,962
13	114,29	-28,45	-170,81	-312,91	-454,789	-596,501	-738,071

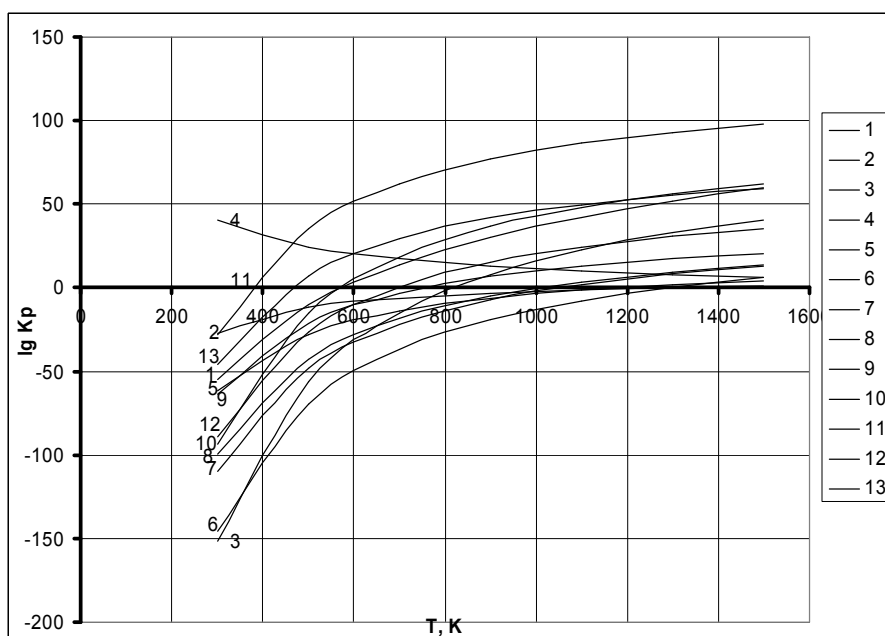


Рис. 1. Залежність логарифму константи рівноваги від температури для реакцій (1-13)
в системі Ca₃(PO₄)₂-K₂SO₄(MgSO₄) – відновник

На основі експериментальних досліджень впливу основних факторів (температури, тривалості процесу, витрати каліймагнійвмісних добавок, кремнезему та відновника – коксу) на ступінь перетворення кальцію фосфатів в засвоювані рослинами форми, склад і властивості одержаних продуктів, визначено оптимальні параметри процесу, при яких забезпечується

практично повне перетворення P_2O_5 фосфатів з нерозчинної форми фосфору в розчинну (близько 98 %). Використання добавок калій- і магнієвмісних сульфатів забезпечує одержання якісних, складних каліймагнійвмісних фосфорних добрив з високим вмістом поживних речовин (близько 55 %). Добавки кремнезему в складі вихідної шихти також призводять до збільшення ступеня перетворення реагуючих компонентів досліджуваної системи в засвоювані рослинами форми.

Висновки

- У результаті проведених термодинамічних і експериментальних досліджень встановлено закономірності перетворення кальцію фосфатів у присутності калію і магнію сульфатів (як без, так і в присутності кремнезему) термовідновлювальним методом в засвоювані рослинами форми. Вивчено хіміко-мінералогічний склад та властивості одержаних каліймагнійвмісних фосфорних добрив багатосторонньої пролонгованої дії (термофосфатів) з покращеними фізико-механічними властивостями і якістю.

Використана література

1. Крикливий Д. І. Нові технічні рішення при використанні природного газу у відновних процесах технології неорганічних речовин / Д. І. Крикливий, О. В. Ковальчук, Г. Д. Петрук // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 342. – Львів, 1998. – С. 109-117.
2. О. В. Ковальчук. Теоретичні основи і технології відновлення фосфатів і сульфатів з одержанням комплексних добрив, фосфору та його сполук // Ж. Укр. інж. товариства "Технічні вісті. Technical News". – Львів, 1999/1(8), 2 (9). – С. 78-81.
3. Ковеня Т. В. Аналіз роботи хімічної та нафтохімічної промисловості України. Основні тенденції. Прогноз розвитку / Т. В. Ковеня // Хім. промисловість України – 2007. – №1. – С. 3-15.
4. Ковальчук О. В. Дослідження процесу одержання лужних термофосфатів / О. В. Ковальчук та інші // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 21. – С. 49-54.
5. Гумницький Я. М. Комплексна переробка фосфатної сировини України / Я. М. Гумницький та інші. // Хімічна промисловість України. – 1998. – №1. – С. 8-9.
6. Худолей И. П. Исследование комплексной переработки апатита на фосфорные удобрения и другие фосфаты и соединения фтора и их внедрение в производство / И. П. Худолей. – М.: Промиздат, 1969. – 253 с.
7. А.с. 1087499 (СССР) Способ получения щелочных термофосфатов (Д. И.Крикливый). Опубл. в Б. И. 1984. № 15.
8. Эвенчик С.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С.Д. Эвенчик. – М.: Техника, 1987. – 464 с.
9. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1979. – 768 с.
10. Справочник химика под ред. Никольского. – Л.: Химия, 1971(I-IV том).
11. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. / В. А. Киреев // М.: Химия, 1975. – 536 с.
12. Карапетьянц М. Х. Основные термодинамические константы неорганических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 472 с.

Ковальчук Олександр Васильович – к.т.н., доцент кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету.

Босенко Оксана Валеріївна – магістрант кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету.

Шинкарук Наталія Олександрівна – асистент кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету.