

УДК 661.632

Т. М. Василінич;

Г. Д. Петрук, к. т. н., доц.

## ЕКОЛОГІЧНО ДОЦІЛЬНА КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА ФОСФАТНИХ РУД СУЛЬФАТАМИ ТА ГІДРОСУЛЬФАТА- МИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

*Комплексна переробка фосфатних руд сульфатами та гідросульфатами лужних металів дає можливість розширити сировинну базу за рахунок використання забалансових фосфатних руд та ліквідувати утворення великої кількості важкорозчинних відходів. Отримані запропонованим методом складні мінеральні добрива можуть застосовуватись на будь-яких ґрунтах без обмеження типів сільськогосподарських культур.*

### Вступ

Однією з головних причин недобору урожаю в сільському господарстві України є гостра нестача фосфорних добрив. Їх дефіцит став особливо відчутним в останні роки, коли імпорту фосфоритів та апатитів різко зменшився. У зв'язку з цим, все більшого значення набуває проблема залучення у сферу виробництва добрив нетрадиційних джерел сировини.

Існуючі методи переробки фосфоритів і апатитів на добрива з використанням кислот є доцільними для високоякісної сировини. Наявність породоутворюючих мінералів у вітчизняних рудах ускладнюють їх переробку, погіршують техніко-економічні показники і якість одержуваних добрив. Отже, пошуки нових, ефективніших та економічно доцільних шляхів переробки вітчизняних фосфатно-калійних руд, які б враховували їх мінералогічні та технологічні особливості, є надзвичайно актуальною проблемою, вирішення якої має велике народногосподарське значення.

### Результати досліджень та їх аналіз

Потенційним джерелом забезпечення України фосфатною сировиною є власні родовища фосфоритів та апатитів, в розвіданих запасах яких міститься близько 3,9 млрд т  $P_2O_5$  [1]. Однак, вітчизняні фосфатні руди характеризуються низьким вмістом  $P_2O_5$  (4...10 %) та наявністю значної кількості кремністих, глинистих та інших домішок. Запаси висококремністих фосфатних руд становлять більше половини від загальних. Запаси полімінеральних та інших солей сульфатного типу в Україні становлять понад 10 млрд т. Відходи сульфату натрію нагромаджуються у процесах очищення нафти, нафтових фракцій, під час перероблення полімінеральних калійних руд Прикарпаття (галіто-лангбейнітові залишки). Існуюча галургійна технологія переробки калійних полімінеральних руд характеризується низьким ступенем вилучення  $K_2O$ , сульфатної сірки та магнею. До 50 %  $K_2O$  та 45 %  $SO_4^{2-}$  вихідної руди у вигляді нерозчинного залишку направляється у сховище. Ця технологія зумовлює екологічну небезпеку для Прикарпаття і наносить значні матеріальні втрати калійної галузі виробництва. Технологія переробки калійних руд Прикарпаття повинна бути комплексною, що дозволить одержувати різноманітні добрива і цінні для промисловості продукти. В першу чергу, це безхлорні калійні і калійно-магнієві добрива: калімагнезія (30 %  $K_2O$ , 10 %  $MgO$ ), лангбейніто-полігалітовий концентрат (20 %  $K_2O$ , 10 %  $MgO$ ), сульфат калію (48—50 %  $K_2O$ ), кухонна сіль, металічний магній, хлор, бром, каустична сода [2].

Проведені попередні теоретичні дослідження показали, що взаємодія  $Ca_3(PO_4)_2$  з гідросульфатами лужних металів можлива при температурі вище 298 К. Обмін між трикальційфосфатом і гідросульфатами лужних металів відбувається з виділенням тепла. Досліджено склад компонентів, вплив температурного режиму та тривалості на процес одержання складних мінеральних добрив з Незвиського фосфориту і калійної руди [3]. При цьому вказані вихідні матеріали піддавали термічній обробці (фосфатну руду при 900 °С, сульфатвмісні добавки при 450 °С) з метою виділення кристалізаційної вологи. Для дослідів відбирали фракції з розміром зерен менше 0,1 мм. Експерименти проводили в реакторі протягом 20...60 хв. в інтервалі температур 110...150 °С з використанням шихт Незвиського фосфориту. Результати оптимальної серії досліджень показані в таблицях 1 і 2.

**Вплив співвідношення  $\text{KHSO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 % надлишок,  $\tau=40$  хв) і температури на розкладання Незвиського фосфориту**

Співвідношення, %		Вміст у готовому продукті, %			
$\text{KHSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{P}_2\text{O}_5$ загальне	$\text{P}_2\text{O}_5$ засв.	$\text{K}_2\text{O}$ загальне	$\text{K}_2\text{O}$ засв.
Температура процесу 110 °С					
100	0	10,21	5,24	8,17	7,58
90	10	10,65	5,90	7,69	7,25
80	20	10,97	6,55	7,21	7,00
50	50	11,49	7,63	5,42	5,11
Температура процесу 120 °С					
100	0	10,37	5,49	8,23	7,61
90	10	10,64	6,06	7,87	7,34
80	20	11,09	6,73	7,51	7,23
50	50	11,58	7,78	5,49	5,23
Температура процесу 130 °С					
100	0	10,57	5,91	8,31	7,67
90	10	11,01	6,50	7,88	7,43
80	20	11,28	7,44	7,38	7,31
50	50	11,90	8,41	5,56	5,28
Температура процесу 150 °С					
100	0	10,58	5,76	8,28	7,87
90	10	11,00	6,15	7,86	7,53
80	20	11,29	7,09	7,31	7,11
50	50	11,65	7,89	5,62	5,21

Як видно із отриманих даних, оптимальною температурою, при якій спостерігається максимальний ступінь перетворення фосфату, є 130 °С. Залежність вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$  в добриві, отриманому з фосфориту і калійної руди має аналогічний характер, як і при отриманні його із апатиту і  $\text{KHSO}_4$ . Слід зазначити, що з підвищенням температури до 130 °С ступінь перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  зростає, досягаючи максимального значення. Так, наприклад, за тривалості процесу 40 хв і співвідношенні компонентів  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $\text{KHSO}_4$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:0,5:0,5$  ступінь перетворення становить 70,68 %. З подальшим збільшенням температури вміст засвоєної форми  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукті, одержаному з фосфориту і  $\text{KHSO}_4$  дещо зменшується. Як показали результати досліджень, з підвищенням температури до 130 °С кислі фосфати переходять в рідку фазу, за рахунок чого в'язкість пульпи трикальційфосфату з гідросульфатними розчинами значно зменшується і це призводить до збільшення переходу  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимоннорозчинну форму. Із збільшенням температури вище 130 °С спостерігається зниження ступеня перетворення трикальційфосфату, що можна пояснити нестійкістю кислих фосфорвмісних солей і їх ймовірною ретроградацією та випаровуванням води, що переводить процес в тверду фазу. Отже, збільшення температури вище 130 °С є недоцільним, оскільки це не приводить до приросту ступеня перетворення вихідної сировини. Значення основних показників процесу для фосфоритових шихт дещо нижчі, в порівнянні з апатитом, що пояснюється їх різним хіміко-мінералогічним складом і особливо вмістом домішок. Аналіз вищенаведених результатів дослідження впливу температури на ступінь перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфату показав, що для всіх шихт зберігаються в цілому аналогічні залежності та досягаються високі ступені перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  в засвоєвану форму. Таким чином, одержані дані дають підстави стверджувати про технологічну доцільність сумісної переробки фосфатних і калійних руд.

Метою досліджень є також визначення оптимального часу їх взаємодії в шихтах на основі природних фосфатних і калійних руд в присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Із збільшенням тривалості розкладання  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  спостерігається ріст ступеня перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  в лимоннорозчинну форму. За 20 хвилин в лимоннорозчинну форму переходить 49 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , за 40 хвилин — 52 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , за 60 хвилин — 52 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Збільшення тривалості процесу може приводити до протікання побічних реакцій, ретроградації утвореного продукту і до зменшення продуктивності хімічного реактора. Недостатній час (менше 40 хв.) не забезпечує високий ступінь перетворення формісної сировини. Отже, тривалість процесу отримання добрива є також важливим фактором, від правильного вибору якого залежить інтен-

сивність роботи реактора, глибина і повнота перетворення сировини і якість отриманих продуктів. Результати цієї серії досліджень подані в таблиці 2.

Таблиця 2

**Вплив тривалості процесу на ступінь перетворення фосфориту у засвоювану форму  
(температура процесу 110 °С; співвідношення  $\text{KHSO}_4$  100 %,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0 %)**

№ досліджу	Час, хв	Вміст $\text{P}_2\text{O}_5$ , %		Ступінь перетворення фосфориту, %
		$\text{P}_2\text{O}_5$ заг. ф.	$\text{P}_2\text{O}_5$ засв. ф.	
1	20	9,75	4,74	48,63
2	30	10,05	5,01	49,86
3	40	10,21	5,24	51,77
4	50	10,44	5,50	52,69
5	60	10,53	5,51	52,33

Найвища швидкість досягнення засвоюваної форми  $\text{P}_2\text{O}_5$  та ступеня перетворення фосфату в засвоювану форму спостерігається коли забезпечується тривалість процесу від 40 до 50 хв. Подальше збільшення часу контактування компонентів шихти від 50 до 60 хв. не дає значного ефекту. При цьому основні параметри процесу збільшуються в незначній мірі, досягаючи максимальних значень при тривалості, рівній 50 хв. Цей час нами прийнятий за оптимальний. Збільшення тривалості процесу до 60 хв. приводить до зменшення ступеня перетворення  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфатної шихти. Що можна пояснити реакцією ретроградації одержаного продукту. Отже, збільшувати час взаємодії компонентів вихідної шихти на основі природних фосфатних і калійних руд більше 50 хв. є технологічно невигідно і енергетично недоцільно. Вплив тривалості дозрівання на ступінь розкладання сумішей  $\text{KHSO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нами спостерігався протягом 20 діб. Для досліджень використовувалися продукти, отримані при різних співвідношеннях реагентів і різних температурних режимах. Після дозрівання суперфосфату на 20-й день ступінь розкладання трикальційфосфату складає відповідно 61,5 %, 67,8 % і 69,3 %. Все це свідчить про те, що в твердому агрегатному стані розкладання фосфориту сповільнюється. Кристалізація  $\text{KHSO}_4$  в продукті та зменшення концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з часом і приводить до сповільнення розкладання фосфориту.

### Висновок

На основі теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень можна зробити висновок, що ефективним і економічно доцільним методом переробки фосфатних руд може бути їх розкладання природними сульфатами з подальшим отриманням фосфорвмісних та складних мінеральних добрив. Запропонований метод отримання мінеральних добрив дає можливість ліквідувати утворення великих кількостей важкорозчинних відходів — лангбейнітів і полігалітів — у процесі переробки калійно-магнієвих сульфатних мінералів, покращити екологію в місцях їх переробки. На основі вказаної продукції та переробки твердих і рідких відходів можна отримувати складні РК, NPK і NPKMg — добрива із широким спектром співвідношення корисних компонентів (N: P: K).

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бардась В. А. Освоєння українських родовищ фосфоритів // Хімічна промисловість України. — 1998. — № 1. — С. 5—7.
2. Пат. України, МПК 6 С 05 В1/00, С 05 D1/00. Спосіб одержання концентрованих фосфорвмісних мінеральних добрив // Д. І. Крикливий, Т. М. Василінич. — Опубл. 15.02.01, Бюл. № 1.
3. Василінич Т. М., Крикливий Д. І., Михайлова І. В. Змішані складні добрива на основі фосфатної сировини України // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 3. — С. 3—4.

**Василінич Тамара Миколаївна** — старший викладач; **Петрук Галина Дмитрівна** — доцент.

Кафедра хімії, Вінницький державний педагогічний університет