

Ларичева Л.П.

Дніпровський державний технічний університет

Черненко Я.М.

Дніпровський державний технічний університет

Ільченко С.А.

Дніпровський державний технічний університет

Бабенко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

ПЕРЕРобКА ЗАЛІЗОВМІСТНИХ ФОСФОРИТІВ ЗА НІТРАТНОСУЛЬФАТНОКИСЛОТНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

Досліджено процес розкладання фосфоритів з підвищеним вмістом оксидів заліза сумішшю нітратної та сульфатної кислот у присутності циркулюючого нітратнофосфатного розчину. Досліди проводили на зразку фосфоритної руди наступного хімічного складу у % мас.: 24,6 % P_2O_5 ; 40,8 % CaO ; 4,5 % Fe_2O_3 ; 1,9 % Al_2O_3 .

Експерименти імітували безперервний процес і дозволяли встановити межі накопичення домішок у циркуляційному розчині. Встановлено, що вміст домішок у зворотному нітратнофосфатному розчині при сталому режимі не перевищує 0,52–0,57 % Fe_2O_3 та 0,33–0,37 % Al_2O_3 . Накопичення домішок у розчині, що циркулює, у таких межах не завдає істотного впливу на показники процесу розкладання фосфоритів, кристалізацію сульфату кальцію і фільтрацію фосфатногіпсових суспензій. Коефіцієнт вилучення P_2O_5 в експерименті складав 96–98%, Fe_2O_3 – 40–42 %, Al_2O_3 – 61–65 %.

Зі збільшенням тривалості перемішування фосфогіпсових суспензій у тверду фазу одночасно з сульфатом кальцію випадають фосфати заліза. У результаті збільшується втрата P_2O_5 з фосфогіпсом і погіршуються його фільтрувальні властивості. Кількість фосфатів заліза, що виділяються в осад за однаковий проміжок часу, збільшується зі збільшенням температури. Для отримання фосфогіпсових суспензій з гарними фільтруючими властивостями і зменшення втрат фосфору при переробці залізовмісних фосфоритів необхідно підтримувати температуру не вище 60°C, а тривалість їх перемішування не повинна перевищувати 60–90 хвилин.

Розчинність гіпсу у нітратнофосфатних розчинах у присутності іонів заліза та алюмінію збільшується. Це дозволяє отримувати більш крупні кристали, що добре фільтруються. Однак це призводить до зниження вмісту поживних речовин у кінцевому продукті внаслідок розбавлення останнього баластними з'єднаннями. Для формування крупнокристалічного осаду сульфату кальцію потрібно підтримувати надлишок іонів SO_4^{2-} . Отримані кристали мають переважно голчасту форму і потребують тривалого часу перекристалізації. Ступінь відмивки кристалів не перевищує 98 %. Змішуванням нейтралізованих амоніаком нітратнофосфатних розчинів із хлоридом калію отримано добриво з вмістом поживних речовин 46–50 %.

Ключові слова: кислотна переробка фосфоритів, нітратносульфатнокислотна технологія, амонізація нітратнофосфатних розчинів, пересиченість розчинів, кристалізація сульфату кальцію.

Постановка проблеми. У зв'язку з обмеженістю запасів високоякісної фосфатної сировини в Україні впровадження у переробку низькоякісних вітчизняних фосфоритів, які характеризуються низьким вмістом P_2O_5 та значною кількістю домішок, у тому числі полуторних оксидів заліза та алюмінію, є досить актуальним. Пошук раці-

ональних шляхів хімічної переробки низькоякісних фосфоритів має великий науковий і практичний інтерес.

Низька чутливість нітратно-кислотних методів виробництва добрив до наявності у сировині домішок обумовлює доцільність використання їх для переробки «бідних» фосфоритів. Перспек-

тивними є нітратно-сульфатні способи переробки з рециклом сульфату амонію, які дозволяють організувати процес за маловідходною схемою і вирішити проблему відділення тонкодисперсного шламу, який утворюється при обробці фосфатної сировини кислотними реагентами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Розкладання фосфатної сировини мінеральними кислотами складає основну групу методів переробки низькоякісних фосфоритів у фосфатну кислоту та мінеральні добрива [1, с. 109]. При сульфатнокислотній переробці «бідних» фосфоритів більшість домішок переходить у розчин, з якого повільно кристалізуються у вигляді фосфатів. Це призводить до погіршення умов технологічного процесу і втрат корисних речовин. Зниження температури процесу до 50–60°C і збільшення концентрації сульфат-іонів у розчині до 3–4% мас. дозволяє збільшити стабільність пересичених по фосфатам заліза та алюмінію розчинів [2, с. 64]. Однак у процесі зберігання отриманої екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) відбувається кристалізація фосфатів з розчину, що призводить до втрат P_2O_5 та ускладнює її подальшу переробку.

Автори дослідження [3, с. 108, 112] пропонують використання так званого циклічного способу виробництва мінеральних добрив з некондиційних фосфоритів, що містять велику кількість шкідливих домішок. У цьому способі пропонується розкладання фосфатної сировини великим надлишком фосфатної кислоти (500% від стехіометричного). Результати розкладання зразку чилійського фосфориту, що містив у %: P_2O_5 – 17,72; SiO_2 (нерозчинний залишок) – 37,5; CaO – 30,3; MgO < 0,3; CO_2 – 3,56; Fe_2O_3 – 1,26; Al_2O_3 – 1,29; F_2 – 38, показали, що після 4 циклу не відбувається значного підвищення вмісту Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO у зворотному розчині, але відбувається стабілізація його складу і в'язкості, яка пояснюється тим, що з'єднання заліза і алюмінію, що надходять з фосфоритом, виводяться з циклу нерозчинним залишком, моно кальцій фосфатом і гіпсом. Фосфати шкідливих домішок, що залишаються у розчині, не роблять помітного впливу на технологічний режим. Вказаний метод потребує значних матеріальних (кислотні реагенти) та енергетичних витрат.

У науково-технічній літературі є відомості про нестандартні методи переробки низькоякісних фосфоритів у мінеральні добрива. У роботі [4, с. 242] пропонують гідросульфатний метод переробки бідних фосфоритів у добрива. За температури 393–408 К із витратою реагентів

($KHSO_4$, H_2SO_4) 105% від стехіометричної норми і мольним співвідношенням реагентів 1:1 за 40 хвилин з низькоякісної фосфатної сировини Незвиського фосфориту отримано добриво, яке містило до 11,9% загального P_2O_5 ($P_2O_{5\text{засв.}} = 8,32\%$). Ступінь розкладання фосфориту при цьому складала 70%. Однак отриманий за цією технологією продукт мав невисокий вміст засвоюваних рослинами речовин при низькому ступені розкладання і є малоефективним для застосування.

Автори [5, с. 32] пропонують вирішення проблеми переробки низькоякісних вітчизняних фосфоритів на екстракційну фосфатну кислоту та її солі шляхом попередньої хімічної декарбонізації фосфатної сировини циркулюючими фторвмістними розчинами. Дослідження цікаві з точки зору усунення впливу карбонатних домішок на технологію отримання ЕФК, але не вирішують проблеми переробки «бідної» фосфатної сировини з підвищеним вмістом полуторних оксидів заліза та алюмінію. Перспективним напрямком переробки низькоякісних фосфоритів вважається нітратно-кислотне розкладання, яке дає можливість комплексної переробки фосфатної сировини за безвідходною технологією незалежно від якості початкового фосфориту [6 с. 118].

Розкладання фосфоритів нітратною кислотою є складним процесом, який відноситься до категорії гетерогенних процесів розчинення твердих тіл у рідині, що відбуваються на поверхні розділу твердої і рідкої фаз. В результаті утворюється нітратнокислотний витяг – складна багатокомпонентна система, до складу якої входять: фосфатна кислота, вода, нітрати кальцію і магнію, надлишок нітратної кислоти. Окрім цього, в розчині можуть бути присутніми нітрати та карбонати магнію, заліза, алюмінію і рідкоземельних металів, сполуки стронцію і натрію. При цьому вміст полуторних оксидів заліза та алюмінію в фосфатах, які застосовуються для нітратнокислотної переробки, впливає на процес менше, ніж для сульфатнокислотної, внаслідок більш низької їх розчинності в нітратній кислоті [7, с. 35].

Дослідження нітратно-кислотної витяжки показали, що напрямок реакцій та їх природа формуються сукупністю кількісних параметрів: граничною розчинністю солей та їх температурною залежністю, значенням констант дисоціації слабких електролітів, добутком розчинності осадів та рН середовища. В інтервалі рН = 1–2 у розчині переважають недисоційовані молекули фосфатної кислоти, нітрат-іони та катіони амонію і кальцію, причому в кристалічному стані за умови

виведенням домішок є можливість виділити нітрати амонію і кальцію. При підвищенні рН до 4 збільшується можливість утворення важкорозчинних кристалів кальцію фосфату дигідрату [8, с. 35].

Аналіз літературних джерел щодо дослідження фізико-хімічних та технологічних закономірностей переробки низькоякісної фосфатної сировини, у тому числі і нітратнокислотним методом, не дозволяє прогнозувати умови переробки «бідних» фосфоритів з підвищеним вмістом полуторних оксидів. Оpubліковані результати досліджень є недостатніми для вирішення завдань впровадження методів, які пропонуються, у промисловість. На діючих підприємствах для виробництва мінеральних добрив використовують високоякісну фосфатну сировину, а питання впровадження у виробництво нових видів сировини, зокрема, низькоякісної, залишаються відкритими. Тому питання дослідження в напрямі розробки нових достатньо надійних технологій переробки низькоякісної фосфатної сировини у добрива залишається актуальним.

Постановка завдання. Метою експерименту стало дослідження процесу розкладання озалізнених фосфоритів сумішшю нітратної та сульфатної кислот у присутності циркулюючого нітратно-фосфатного розчину у широкому інтервалі технологічних параметрів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження взаємодії залізовмісної фосфатної сировини з нітратнофосфатними розчинами проводили на зразку фосфориту наступного хімічного складу у % мас.: 24,6% P_2O_5 ; 40,8% CaO; 4,5% Fe_2O_3 ; 1,9% Al_2O_3 .

Кислотне розкладання фосфориту здійснювали в термостатованому реакторі, обладнаному мішалкою, контактним та контрольним термометрами. Перед проведенням експерименту кожна проба фосфориту усереднювалася, вилучався заданий фракційний склад (- 0,16 + 0,05 см).

У реактор заливали розраховану кількість кислого розчину (суміш нітратної та сульфатної кислот та нітратнофосфатного розчину, ідентичного зворотному розчину у виробничих умовах) та перемішували при температурі 60–100°C протягом визначеного часу (30–90 хвилин). Після закінчення процесу розкладання пульпу фільтрували за допомогою вакуум-фільтру. Осад промивали теплою водою (40–50°C).

Визначали ступінь переходу основних компонентів у рідку фазу при розкладанні вказаних фосфоритів у широкому інтервалі технологічних параметрів (сумарної норми кислот, температури,

тривалості взаємодії, співвідношення Ж:Т у суспензії). Вміст основних компонентів у сировині та продуктах визначали за відомими методиками [9].

При нітратносульфатнокислотній переробці природних фосфатів за циркуляційним методом на стадію розкладання подається зворотний нітратно-фосфатний розчин, тому були проведені досліди, що імітували безперервний процес і дозволяли встановити межі накопичення домішок у циркуляційному розчині.

В результаті експерименту встановлено, що вміст домішок у зворотному нітратнофосфатному розчині при сталому режимі не перевищує 0,52–0,57% Fe_2O_3 та 0,33–0,37% Al_2O_3 при переробці зразку, хімічний склад якого наведений вище. При цьому накопичення домішок у розчині, що циркулює, в даних межах не оказувало істотного впливу на показники процесу розкладання фосфоритів, кристалізацію сульфату кальцію і фільтрацію фосфатногіпсових суспензій. Коефіцієнт вилучення P_2O_5 у експерименті склав 96–98%, Fe_2O_3 – 40–42 %, Al_2O_3 – 61–65%.

Кількість вологого невідмитого осаду у процесі переробки фосфоритів з двохступеневою кристалізацією сульфату кальцію складала 3–6 т/м²·год. на стадії відділення фосфогіпсу з нерозчинним залишком та 8–11 т/м²·год. при відділенні фосфогіпсу, що був осаджений на II стадії фільтрації із очищеного нітратнофосфатного розчину.

Одним із основних показників процесу нітратносульфатної переробки фосфоритів є фільтрувальні властивості суспензій сульфату кальцію. Формування крупнокристалічного осаду визначається умовами зняття пересичення рідкої фази сульфатом кальцію. Тому був досліджений вплив тривалості перемішування фосфогіпсових суспензій на зміну змісту CaO у рідкій фазі та показника фільтрації суспензій, які утворювалися.

Встановлено, що зі збільшенням тривалості перемішування фосфогіпсових суспензій у тверду фазу одночасно з сульфатом кальцію випадають фосфати заліза. У результаті збільшується втрата P_2O_5 з фосфогіпсом (рис. 1) і погіршуються фільтрувальні властивості останнього (рис. 2).

Кількість фосфатів заліза, що виділяються в осад за однаковий проміжок часу, збільшується з підвищенням температури.

Для отримання фосфогіпсових суспензій з гарними фільтрувальними властивостями і зменшення втрат фосфору при переробці залізовмісних фосфоритів необхідно підтримувати температуру не вище 60°C, а тривалість перемішування не повинна перевищувати 60–90 хвилин.

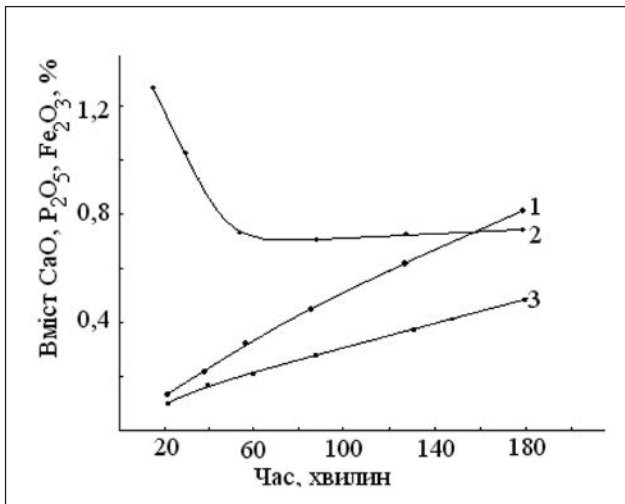


Рис. 1. Вплив тривалості перемішування суспензій на вміст P₂O₅ (1), CaO (2) в розчині та Fe₂O₃ (3) в осаді

У присутності іонів заліза та алюмінію відбувається збільшення розчинності гіпсу у нітратнофосфатних розчинах. Це дозволяє отримувати більш крупні кристали, що добре фільтруються, але веде до зниження вмісту поживних речовин у добриві внаслідок розбавлення останнього баластними з'єднаннями.

Для формування крупнокристалічного осаду сульфату кальцію треба підтримувати надлишок іонів SO₄²⁻. Отримані кристали мають переважно голчасту форму, потребують тривалого часу перекристалізації, ступінь їх відмивки не перевищує 98%. З метою поліпшення ізометричності кристалів гіпсу і зниження вмісту сульфат-іонів у продукційному розчині процес кристалізації SO₄·2H₂O потрібно здійснювати у два ступеня з введенням частки нітратнокислотної витяжки у фосфогіпсову суспензію перед її фільтрацією. В результаті поліпшуються фільтрувальні властивості гіпсу, а ступінь відмивки осаду збільшується на 1–1,5%. Також збільшується на 0,5–1,0% вміст поживних речовин в продукті внаслідок зниження в ньому баластних з'єднань.

Після відокремлення з фосфогіпсових суспензій осаду сульфату кальцію фільтруванням нітратнофосфатні розчини переробляють в добрива шляхом нейтралізації рідким амоніаком. В процесі амонізації основна кількість з'єднань заліза та алюмінію, яке міститься у розчині, переходить в осад. Процес амонізації завершується при рН = 2,5–3,0. При подальшій нейтралізації до рН 4,5–5,0 у тверду фазу випадають дикальційфосфат та магнійамонійфосфати. Ступінь переходу P₂O₅ в осад складає 35–31%.

Дослідженням твердих фаз, що утворюються в процесі амонізації, рентгенографічним та хімічним методами аналізу встановлено, що з'єднання заліза та алюмінію осаджуються у

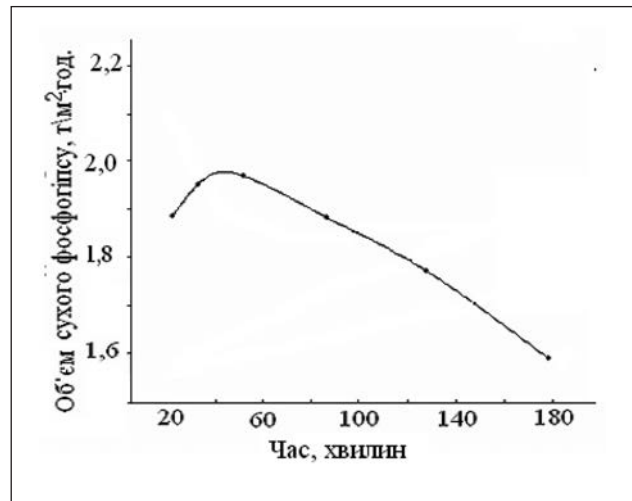


Рис. 2. Вплив тривалості перемішування суспензій на фільтрацію фосфогіпсу

виділі залізо-, алюмофосфатів амонію зі співвідношенням R₂O₃ : P₂O₅ = 1:2.

Змішенням нейтралізованих до рН = 4,5–5,0 розчинів із хлоридом калію з наступним сушінням маси, що утворилася, отримані добрива, що містили 46–50% поживних речовин з співвідношенням N:P₂O₅:K₂O=1:1:1. При цьому вміст P₂O₅ в усвоюваній формі у добриві складає 96–97%, а у водорозчинній – 72–76% від загальної кількості P₂O₅.

Висновки. Досліджено процес розкладання озалізених фосфоритів сумішшю нітратної та сульфатної кислот у присутності циркулюючого нітратнофосфатного розчину у широкому інтервалі технологічних параметрів (температура 60–100°C, тривалість процесу 30–90 хвилин).

Циклічними дослідженнями встановлений вплив накопичення домішок на процес розкладання фосфатної сировини та розділення фосфоровмісних суспензій. Вміст домішок у нітратнофосфатному розчині при стабілізації режиму не перевищує 0,5–0,6% Fe₂O₃ та 0,3–0,4% Al₂O₃. Накопичення домішок у вказаних межах суттєво не впливає на процес розкладання фосфоритів та кристалізацію сульфату кальцію. Осадження гіпсу у два ступені дозволяє отримувати чистий фосфогіпс, придатний для конверсії у сульфат амонію.

Встановлений вплив тривалості перемішування фосфогіпсових суспензій на зняття пересиченості рідкої фази по сульфату кальцію та показників фільтрації. Показано, що одночасно з сульфатом кальцію при збільшенні тривалості перемішування і зростанні температури у тверду фазу випадають фосфати заліза.

Змішуванням нейтралізованих амоніаком до рН = 4,5–5,0 розчинів із хлоридом калію отримано добриво з вмістом поживних речовин 46–50%.

Список літератури:

1. Пляцук Л.Д., Вакал С.В., Андриенко Н.И. Методы переработки природных фосфатов. Вестник СумДУ. 2006. № 5. С. 108–115.
2. Ларичева Л.П., Спицына Л.А., Мигура С.И. Кислотное разложение фосфоритов с повышенным содержанием полуторных оксидов. Scientific journal "Progressive researches "Science & Genesis". Prague (Czech Republic). 2014. P. 63–65.
3. Молдабеков Ш.М., Жантасов К.Т., Жанмолдаева Ж.К., Алтыбаев Ж.М. Кинетика разложения низкокачественных фосфоритов фосфорной кислотой и получение двойного суперфосфата циклическим способом. Современные наукоемкие технологии. 2013. № 11. С. 107–112;
4. Василінич Т. Дослідження процесу взаємодії природних фосфатів з гідросульфатами лужних металів. Вісник ТНТУ. 2011. Том 16. № 3. С. 237–242.
5. Лапінський А.В. Теоретичні та практичні передумови попередньої хімічної обробки фосфоритів з підвищеним вмістом домішок. Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук : тези доп. VI наук.-техн. семінару по фосфору «Фосфор України-93». Львів : ЛДУ. 1993. С. 32.
6. Рищенко И.М., Белогур И.С., Ратушная Л.Н., Савенков А.С. Исследование возможности кислотной переработки нетрадиционного фосфатного сырья. Вестник НТУ «ХПИ». 2003. № 11. С. 115–118.
7. Дмитриевский Б.А., Ярош Е.Б., Дахил Е., Цветков С.К. О переработке сирийских фосфоритов нитратнокислотным методом. Известия. 2007. № 2. С. 30–32.
8. Белогур И.С., Рищенко И.М., Савенков А.С., Ратушна Л.Н. Азотнокислотна переробка фосфоритів України. НТУ «ХПИ». 2005. № 125. С. 33–36.
9. Кувшинников И.М., Макаревич В.М., Левшина А.А., Ошерович Р.Х. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М. : Химия. 1975. 218 с.

Larycheva L.P., Chernenko Ya.M., Pchenko S.A., Babenko A.V. PROCESSING OF IRON-CONTAINING PHOSPHORITES BY NITRATOSULPHATE ACID TECHNOLOGY

The process of decomposition of phosphorites with a high content of iron oxides by a mixture of nitric and sulfuric acids in the presence of circulating nitrate phosphate solution was investigated. The experiments of the interaction of iron-containing phosphate raw materials with nitrate-phosphate solutions on a sample of phosphate ore of the following chemical composition in wt. %: 24.6% P_2O_5 ; 40.8% CaO ; 4.5% Fe_2O_3 ; 1.9% Al_2O_3 was carried out.

It was found that the content of impurities in the reverse nitrate phosphate solution under steady state does not exceed 0.52–0.57% Fe_2O_3 and 0.33–0.37% Al_2O_3 . Within these limits, the accumulation of impurities in the circulating solution does not have a significant effect on the performance of the phosphorite decomposition process. The extraction coefficient of P_2O_5 in the experiment was 96–98%, Fe_2O_3 – 40–42%, Al_2O_3 – 61–65%.

With an increase in the duration of mixing of phosphogypsum suspensions, simultaneously with calcium sulfate iron phosphates precipitate in the solid phase. As a result, the loss of P_2O_5 with phosphogypsum increases and the filtering properties of the latter deteriorate. The amount of iron phosphate precipitated over the same period of time increases with increasing temperature.

Studies have shown that in order to obtain phosphogypsum suspensions with good filtering properties and to reduce phosphorus losses during the processing of iron-containing phosphorites, it is necessary to maintain a temperature of no higher than 60 °C, and the mixing time should not exceed 60–90 minutes.

The solubility of gypsum in nitrate phosphate solutions in the presence of iron and aluminum ions increases. This allows you to get larger, well-filtered crystals. However, this leads to a decrease in the nutrient content of the fertilizer due to dilution with ballast compounds. To form a coarse-grained precipitate of calcium sulfate an excess of SO_4^{2-} ions it is necessary to maintain. The degree of washing the crystals does not exceed 98%.

The solutions obtained in the experiment with liquid ammonia to pH = 4.5–5.0 were neutralized. By mixing the solutions neutralized with ammonia with potassium chloride, a fertilizer with a nutrient content of 46–50 % was obtained.

Key words: acid processing of phosphorites, nitrate-sulfate-acid technology, ammonization of nitrate-phosphate solutions, supersaturation of solutions, crystallization of calcium sulfate.