

УДК 631.632
DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.2-2/05>

Ларичева Л.П.

Дніпровський державний технічний університет

Гребанова Є.С.

Дніпровський державний технічний університет

Ільченко С.А.

Дніпровський державний технічний університет

Бабенко А.В.

Дніпровський державний технічний університет

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ УМОВИ КИСЛОТНОЇ ПЕРЕРОБКИ НИЗЬКОЯКІСНИХ ФОСФОРИТІВ

Розширення сировинної бази для тукової промисловості України має велике наукове та практичне значення. Сучасні дослідження фізико-хімічних і технологічних закономірностей кислотної переробки низькоякісних фосфоритів є обмеженими і недостатніми для вирішення завдань впровадження цього методу у промисловість. Існує необхідність отримання нових даних щодо впливу домішок на фізико-хімічні властивості розчинів і твердих фаз на окремих стадіях технологічного процесу виробництва добрив.

Досліджено процес розкладання фосфоритів із підвищеним вмістом оксидів заліза сумішшю нітратної та сульфатної кислот у присутності циркулюючого нітратнофосфатного розчину. Метою експерименту стало дослідження фізико-хімічних умов виділення сульфату кальцію із нітратнофосфатних розчинів у процесі розкладання.

Розчинність отриманого гіпсу досліджували кінетичним методом в розчинах фосфатної кислоти, нітрату амонію та їх сумішей у присутності іонів заліза та алюмінію в інтервалі температур 40-80°C. Концентрація фосфатної кислоти та нітрату амонію складала від 30 до 50% ($H_3PO_4 + NH_4NO_3$) при співвідношенні $NH_4NO_3 : (H_3PO_4 + NH_4NO_3)$ від 0 до 0,85. Домішки додавали у вигляді нітратів заліза та алюмінію в кількості від 0,5 до 1,5% Fe_2O_3 або Al_2O_3 .

Встановлено, що ізотерми розчинності гіпсу у нітратнофосфатних розчинах проходять через максимум, який відповідає співвідношенню нітрату амонію в суміші 0,7-0,8. Підвищення температури від 40 до 80°C призводить до збільшення розчинності гіпсу в 1,2-1,5 рази. В досліджуваному інтервалі параметрів розчинність гіпсу у присутності іонів заліза та алюмінію була вищою, ніж в чистих розчинах.

Присутність іонів заліза та алюмінію в кількості 0,5-1,5% збільшує в'язкість нітратнофосфатних розчинів на 2-12%. В'язкість розчинів фосфатної кислоти і нітрату амонію, які містять іони заліза та алюмінію, зменшується з підвищенням частки нітрату амонію у суміші та зі збільшенням температури. Зміна в'язкості нітратнофосфатних розчинів має лінійний характер. Показано, що процес кристалізації сульфату кальцію із нітратнофосфатних розчинів, які містять іони заліза та алюмінію, доцільно проводити при масовому співвідношенні $NH_4NO_3 : H_3PO_4 = 2-2,5$ при температурі не нижче 60°C.

Ключові слова: кислотна переробка фосфоритів, нітратнофосфатні розчини, кристалізація сульфату кальцію, в'язкість нітратнофосфатних розчинів, ізотерми розчинності гіпсу.

Постановка проблеми. Розробка та впровадження у виробництво нових надійних технологій переробки низькоякісної фосфатної сировини викликає науковий і практичний інтерес з точки зору розширення сировинної бази для тукової промисловості. Сучасні відомості щодо досліджень фізико-хімічних і технологічних закономірностей кислотної переробки низькоякісних фосфоритів не дозволяють прогнозувати умови переробки фосфатної сировини з підвищеним вмістом полу-

торних оксидів заліза та алюмінію, є недостатніми для вирішення завдань впровадження цього методу у промисловість. Тому залишається необхідність отримання нових даних щодо впливу домішок на фізико-хімічні властивості розчинів і твердих фаз, які утворюються на окремих стадіях технологічного процесу виробництва добрив.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розкладання фосфатної сировини кислотними методами 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 кристалізується 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% дозволяє збільшити стабільність пересичених фосфатами заліза та алюмінію розчинів [2, с. 64]. Однак в процесі зберігання отриманої екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) відбувається кристалізація фосфатів із розчину, що призводить до втрат P_2O_5 та ускладнює її подальшу переробку.

В роботі [3 с. 15–19] представлені кінетичні закономірності нітратнокислотного розкладання фосфоритів, які містили полуторні оксиди заліза та алюмінію, циклічним способом. Досліджувалася залежність швидкості розкладання фосфору від температури та концентрації. Показано, що розкладання чилійського фосфориту відбувається досить швидко (за 25–30 хвилин). Причому в зворотній фосфатній кислоті не відбувається значного підвищення вмісту Al_2O_3 (0,03–0,07%), Fe_2O_3 (0,30–0,41%), MgO (сліди), F (0,12–0,9%) зі збільшенням кількості циклів. За чотири цикли відбувається стабілізація складу фосфатної кислоти та в'язкості розчинів (2,77–3,31сПз) внаслідок виведення з циклу сполук заліза та алюмінію з нерозчинним осадом, монокальційфосфатом і гіпсом.

Реологічні характеристики суспензій у процесі кислотної переробки фосфоритів Полпінського родовища на стадіях розкладання, амонізації та змішування з калієвмісним компонентом досліджені в роботі [4 с. 41–46]. Досліджені вплив концентрації вихідної кислоти, мольного співвідношення амоніакфосфатної кислоти, співвідношення $J: T$, кількості хлориду калію на в'язкість отриманих суспензій у процесі нітратнокислотної переробки фосфоритів. Показано фундаментальну технологічну доцільність переробки фосфоритів Полпінського родовища нітратною кислотою на комплексні добрива при високому ступені розкладання сировини (близько 99%).

В роботі [5, с. 64] досліджений процес сульфатнокислотного розкладання низькоякісних фосфоритів з метою отримання екстракційної фосфатної кислоти в дигідратному режимі. Для забезпечення можливості переробки фосфатної сировини зі співвідношенням $R_2O_3 : P_2O_5 \gg 0,08$

в ЕФК розкладання фосфоритів сульфатною кислотою ввели за температури 50–60°C з вмістом надлишкового SO_3 у продукційній кислоті 3–4% (по масі).

При вказаних технологічних параметрах зменшувався ступінь переходу полуторних оксидів у рідку фазу порівняно з більш високою температурою, створювалися умови для збереження системи в метастабільному стані протягом тривалого часу. Крім того, скорочувалися втрати P_2O_5 з фосфогіпсом. Такі технологічні умови дозволяли отримувати без витрат на збагачення сировини фосфатну кислоту концентрацією 18–20% при ступені вилучення P_2O_5 89–92%. Отримана ЕФК була досліджена на випаровування та перетворення в умовах зберігання. Для цього частина попередньо отриманої кислоти піддавалася упарюванню, інша протягом місяця зберігалася в закритій ємності. В процесі охолодження з кислоти виділявся білий кристалічний осад, який складався здебільшого з суміші ізоморфних однозаміщених ортофосфатів заліза, алюмінію та кальцію, а також незначної кількості фосфатного ангідриду та напівгідрату. Після відділення осаду кислота перетворювалася в дуже в'язку масу, втрачала текучість і ставала непридатною для подальшої переробки.

Результати досліджень процесів розчинності та кристалізації в системі P_2O_5 - Fe_2O_3 -(SO_3)- H_2O наведені в роботі [6, с. 185]. Показано, що фосфати заліза, які утворюються в процесі розкладання фосфатної сировини, схильні до утворення пересичених розчинів. При зниженні температури стійкість пересичених розчинів зростає внаслідок негативного температурного коефіцієнта розчинності фосфатів заліза, а швидкість кристалізації фосфатів заліза збільшується зі зростанням температури та початкової концентрації Fe_2O_3 . В розчині фосфатної кислоти з домішкою сульфатної кислоти розчинність фосфатів заліза зростає пропорційно збільшенню вмісту H_2SO_4 . Присутність сульфат-іонів в розчині сприяє стабілізації пересичених розчинів. Процес екстракції фосфатної кислоти із залізовмісних фосфоритів з метою зменшення втрат корисного компонента (P_2O_5) у вигляді середніх фосфатів заліза автори пропонують проводити за температури не вище 60°C та деякому надлишку сульфат-іонів.

Кінетику розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною кислотою з метою отримання подвійного суперфосфату циклічним методом досліджували автори статті [7, с. 107–112]. В якості сировини використовували зразок чилійського фосфоритного борошна такого складу,

% мас.: P_2O_5 – 17,72; SiO_2 – 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. Причому 68,9% від загального змісту P_2O_5 знаходилося в засвоюваній формі. Для розкладання використовували фосфатну кислоту концентрацією 40,6% P_2O_5 , взяту з нормою 500% від стехіометрично необхідної кількості на утворення монокальційфосфату. Показано, що швидкість реакції розкладання фосфориту зменшується з часом. Лімітуючою стадією розкладання є дифузія фосфатної кислоти через шар продуктів реакції. Результати дослідів показали принципову можливість отримання фосфатної кислоти, після нейтралізації і сушки якої отримували подвійний суперфосфат, який містив у % мас.: $P_2O_{5\text{заг.}}$ – 50,4-51,0; $P_2O_{5\text{водороз.}}$ – 46,5-47,0; $P_2O_{5\text{вільн.}}$ – 0,65-0,72. Результати аналізів зворотної фосфатної кислоти показали, що в ній не відбувається значного підвищення вмісту Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , F зі збільшенням кількості циклів.

З аналізу останніх досліджень і публікацій, які стосуються переробки «бідних» фосфоритів і наведені вище, можна дійти висновку, що більшість публікацій стосуються переробки закордонних фосфоритів. Кількість досліджень в галузі кислотної переробки українських фосфоритів є досить обмеженою і недостатньою для створення надійної технології отримання добрив з фосфатної сировини, яка містить значну кількість домішок, зокрема полуторних оксидів заліза та алюмінію. Тому необхідно дослідити процес кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів з метою отримання нових експериментальних даних і закономірностей, необхідних для впровадження у виробництво мінеральних добрив нових видів фосфатної сировини.

Постановка завдання. Метою експерименту стало дослідження фізико-хімічних умов виділення сульфату кальцію із нітратнофосфатних розчинів у процесі розкладання озалізених фосфоритів сумішшю нітратної та сульфатної кислот у присутності циркулюючого нітратнофосфатного розчину.

Виклад основного матеріалу дослідження. Дослідження фізико-хімічних умов виділення сульфату кальцію із нітратнофосфатних розчинів у процесі розкладання фосфоритів сумішшю нітратної та сульфатної кислот проводили на зразку фосфориту такого хімічного складу у % мас.: 24,5% P_2O_5 ; 40,7% CaO ; 4,5% Fe_2O_3 ; 1,9% Al_2O_3 .

Дослідження проводили в термостатованому реакторі, обладнаному мішалкою, контактним

і контрольним термометрами. В реактор заливали розраховану кількість кислого розчину (суміш нітратної та сульфатної кислот та нітратнофосфатного розчину, ідентичного зворотному розчину у виробничих умовах) та перемішували за температури 60-80°C протягом 30-90 хвилин. Після закінчення процесу розкладання пульпу фільтрували за допомогою вакуум-фільтру. Осад промивали теплою водою (40-50°C).

Розчинність отриманого гіпсу досліджували кінетичним методом в розчинах фосфатної кислоти, нітрату амонію та їх сумішей у присутності іонів заліза та алюмінію в інтервалі температур 40-80°C. Концентрація фосфатної кислоти та нітрату амонію складала від 30 до 50% ($H_3PO_4 + NH_4NO_3$) привідношенні $NH_4NO_3 : (H_3PO_4 + NH_4NO_3)$ від 0 до 0,85. Домішки додавали у вигляді нітратів заліза та алюмінію в кількості від 0,5 до 1,5% Fe_2O_3 або Al_2O_3 .

Встановлено, що ізотерми розчинності гіпсу у нітратнофосфатних розчинах проходять через максимум, який відповідає співвідношенню нітрату амонію в суміші 0,7-0,8. Підвищення температури від 40 до 80°C призводить до збільшення розчинності $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в 1,2-1,5 рази (Рис. 1).

У вказаному інтервалі параметрів розчинність гіпсу у присутності іонів заліза та алюмінію є вищою, ніж у чистих розчинах, при цьому вплив іонів заліза на збільшення розчинності виявляється краще, ніж іонів алюмінію (Рис. 2). Підвищення розчинності гіпсу у присутності заліза та алюмінію пов'язано, мабуть, з утворенням вільної нітратної кислоти внаслідок обмінної реакції фосфатної кислоти з нітратами заліза та алюмінію, які були введені у вихідний розчин. При сумісній присутності вказаних домішок у нітратнофосфатних розчинах розчинність гіпсу в них нижче, ніж при введенні в розчин тільки іонів алюмінію.

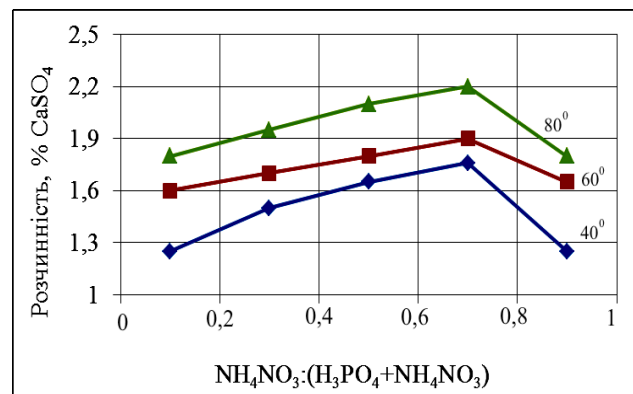


Рис. 1. Залежність розчинності гіпсу від співвідношення $NH_4NO_3 : (H_3PO_4 + NH_4NO_3)$

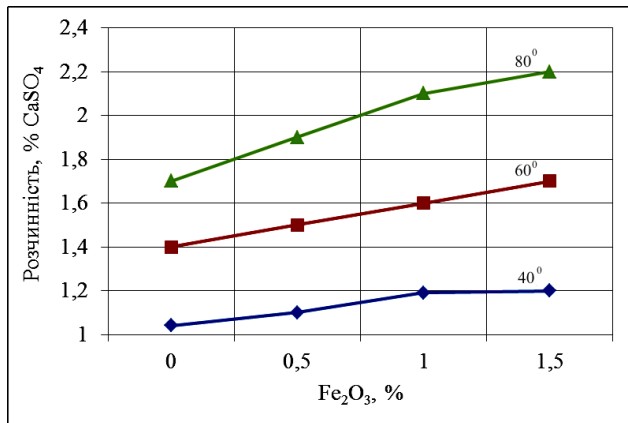


Рис. 2. Залежність розчинності гіпсу від вмісту Fe₂O₃

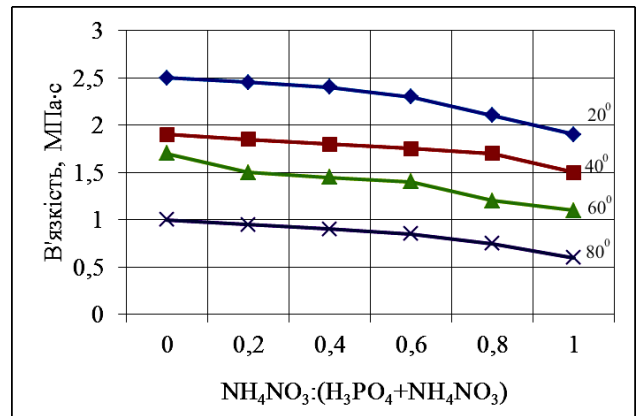


Рис. 3. Залежність в'язкості нітратнофосфатних розчинів від співвідношення NH₄NO₃: (H₃PO₄ + NH₄NO₃) в розчині

В'язкість розчинів фосфатної кислоти і нітрату амонію, які містять іони заліза та алюмінію, зменшується з підвищенням частки нітрату амонію у суміші та зі збільшенням температури (Рис. 3). Підвищення температури з 20 до 80°C призводить до збільшення в'язкості вдвічі-втричі. Зміна в'язкості нітратнофосфатних розчинів, які містять іони заліза та алюмінію, від температури та співвідношення між компонентами H₃PO₄ + NH₄NO₃ має майже лінійний характер (Рис. 3, 4).

В'язкість вказаних розчинів зменшується з підвищенням температури та співвідношенням NH₄NO₃: (H₃PO₄ + NH₄NO₃) в розчині. Присутність іонів заліза та алюмінію в кількості 0,5-1,5% збільшує в'язкість нітратнофосфатних розчинів на 2-12%. При цьому іони алюмінію більше впливають на підвищення в'язкості, ніж іони заліза.

Отримані дані вказують на доцільність проведення процесу кристалізації сульфату кальцію із нітратнофосфатних розчинів, які містять іони заліза та алюмінію, при масовому співвідношенні NH₄NO₃: H₃PO₄ = 2-2,5 при температурі не нижче 60°C.

Висновки. Досліджено фізико-хімічні умови виділення сульфату кальцію із нітратнофосфатних розчинів у процесі розкладання фосфоритів сумішшю нітратної та сульфатної кислот. Встановлено, що розчинність гіпсу у нітратнофосфат-

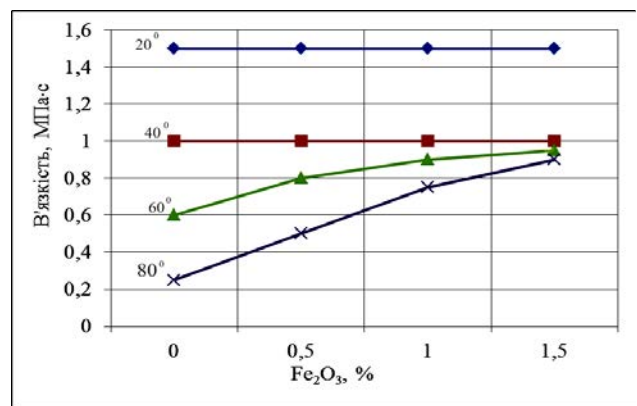


Рис. 4. Залежність в'язкості нітратнофосфатних розчинів від вмісту Fe₂O₃

них розчинах максимальна при співвідношенні нітрату амонію в суміші 0,7-0,8. Підвищення температури від 40 до 80°C призводить до збільшення розчинності CaSO₄·2H₂O в 1,2-1,5 рази. Розчинність гіпсу в присутності іонів заліза та алюмінію вища, ніж у чистих розчинах.

Збільшення співвідношення NH₄NO₃: (H₃PO₄ + NH₄NO₃) у нітратнофосфатних розчинах сприяє зменшенню в'язкості останніх. Присутність домішок заліза та алюмінію в рідкій фазі у кількості від 0,5 до 1,5% призводить до збільшення в'язкості розчинів на 10-30%.

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. Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокорекреативного фосфатного сырья. Химическая промышленность сегодня. № 9. 2016. С. 15–19.

4. Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология : Иван. хіміко-технол. ун-т (Иваноно). Том 59. № 10. С. 41–46.
5. Ларичева Л.П., Волошин М.Д. Дослідження процесу переробки низькоякісних фосфоритів у фосфатну кислоту. Збірник наукових праць ДДТУ. Вип. 1(28). Дніпродзержинськ, 2016. С. 165–169.
6. Ларичева Л.П., Волошин М.Д., Климяк А.Ю. The European and Practical Congress “Scientific Achievements 2015”. Volume 2. Vienna (Austria). 2015. P. 183–186.
7. 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. № 11. 2013. С. 107–112.

Larycheva L.P., Hrebanova Ie.C., Pchenko S.A., Babenko A.C.
PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL CONDITIONS
OF ACID PROCESSING OF LOW QUALITY PHOSPHORITES

The expansion of the raw material base for the production of mineral fertilizers in Ukraine is of great scientific and practical importance. Current studies of the physicochemical and technological regularities of acid processing of low-grade phosphorites to meet the challenges of implementing this method in industry are limited and insufficient. To obtain a new data on the effect of impurities on the physicochemical properties of solutions and solids at certain stages of the fertilizer production process is a need. 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 purpose of the experiment was to study the physicochemical conditions for the separation of calcium sulfate from nitrate phosphate solutions during the decomposition process.

The solubility of the obtained gypsum in solutions of phosphoric acid, ammonium nitrate and mixtures thereof in the presence of iron and aluminum ions in the temperature range of 40–80°C by a kinetic method was investigated. The concentration of phosphoric acid and ammonium nitrate ranged from 30 to 50% ($H_3PO_4 + NH_4NO_3$) at a ratio of $NH_4NO_3 : (H_3PO_4 + NH_4NO_3)$ from 0 to 0.85. Impurities in the form of nitrates of iron and aluminum in an amount of from 0.5 to 1.5% Fe_2O_3 or Al_2O_3 were added. Isotherms of solubility of gypsum in nitrate phosphate solutions pass through the maximum corresponding to the ratio of ammonium nitrate in the mixture of 0.7–0.8 is established. Increasing the temperature from 40 to 80°C leads to an increase in the solubility of the gypsum by 1.2–1.5 times. In the studied parameter range, the solubility of gypsum in the presence of iron and aluminum ions is higher than in pure solutions.

The presence of iron and aluminum ions in the amount of 0.5–1.5% increases the viscosity of nitrate phosphate solutions by 2–12%. The viscosity of phosphate and ammonium nitrate solutions containing iron and aluminum ions with increasing ammonium nitrate in the mixture and with increasing temperature is decreases. The change in viscosity of nitrophosphate solutions is linear. It is shown that the process of crystallization of calcium sulfate from nitrate phosphate solutions containing iron and aluminum ions is advisable to carry out at a mass ratio of $NH_4NO_3 : H_3PO_4 = 2-2.5$ at a temperature not lower than 60°C.

Key words: acid processing of phosphorites, nitrate phosphate solutions, crystallization of calcium sulfate, viscosity of nitrate phosphate solutions, isotherms of solubility of gypsum.