

УДК 631.632

Ларичева Л.П.

Дніпровський державний технічний університет

Черненко Я.М.

Дніпровський державний технічний університет

Зима Ю.С.

Дніпровський державний технічний університет

ПЕРЕРобКА НИЗЬКОЯКІСНИХ ФОСФОРИТІВ У ЗАЛІЗОАМОНІЙФОСФАТНЕ ДОБРИВО

Досліджено процес виробництва залізоамонійфосфатного добрива з низькоякісних фосфоритів шляхом сульфатнокислотного розкладання з подальшою амонізацією екстракційної фосфатної кислоти амоніаком. Показано, що амонізацією ЕФК рідким амоніаком при 60 °С до рН розчину 4,5 – 5,0 можливо отримати добриво такого складу, % мас.: $P_2O_{5\text{засв.}}$ – 44,5; $P_2O_{5\text{засв.}}$ – 44,2; $P_2O_{5\text{вод.}}$ – 28,0; N – 11,4; Fe_2O_3 – 4,65; Al_2O_3 – 4,14; F – 1,48. Присутні в добриві полуторні оксиди заліза та алюмінію пов'язані з фосфором і нітрогеном у вигляді комплексних залізоалюмоамонійних солей і є повільно діючими добривами.

Ключеві слова: кислотна переробка фосфоритів, екстракційна фосфатна кислота, амонізація, залізоамонійфосфатне добриво, повільно діюче добриво.

Постановка проблеми.

Україна має потребу в забезпеченні сільгоспвиробників складними мінеральними добривами, що містять нітроген, фосфор і другорядні елементи живлення, і має запаси фосфатної сировини, яка характеризується різноманітністю хіміко-мінералогічного складу. Значна частина вітчизняних фосфоритів відноситься до «бідних», що містять 6 – 12% P_2O_5 і значну кількість шкідливих для переробки домішок, зокрема полуторні оксиди заліза та алюмінію. Сьогодні немає достатньо надійної технології для переробки такої сировини, тому дослідження, спрямовані на розробку технології виробництва мінеральних добрив із низькоякісних фосфоритів, є актуальними та мають вагоме народногосподарське значення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Для виробництва добрив застосовуються в основному високоякісні фосфатні руди і їх концентрати із суворо регламентованим хіміко-мінералогічним складом. Запаси таких руд в Україні практично відсутні. Більша частина українських фосфоритів характеризуються наявністю низькоякісних важкозбагачуваних руд, що містять значну кількість домішок, зокрема полуторних оксидів заліза та алюмінію [1, с. 7].

Дослідження в галузі переробки «бідних» фосфатів проводяться в основному в таких напрямках: пряме внесення тонко розмелених фосфоритів на кислі ґрунти у вигляді фосфатного

борошна, переробка на добрива типу суперфосфату, сульфатнокислотна екстракція фосфатної кислоти з наступною переробкою останньої на добрива, нітратнокислотна переробка на добрива типу нітроаммофоски [2, с. 109].

Найпростішим способом переробки фосфоритів є подрібнення, оскільки осадові породи, якими є фосфорити, мають дисперсну структуру з добре розвиненим поровим простором [3, с. 140]. Однак використання фосфоритного борошна є малоефективним через низьку технологічність його внесення, обмеження в застосуванні на різних ґрунтах, невисоку концентрацію поживних речовин у добриві.

Пропонований спосіб отримання фосфатних добрив шляхом механічної активації фосфатної сировини у планетарному шаровому млині з наступною обробкою вуглекислим газом [4, с. 174]. У результаті утворюються дикальційфосфат, що засвоюється рослинами, та розчинний гідрокарбонат кальцію. Однак даний метод є малоефективним через низьку концентрацію засвоюваних рослинами речовин у готовому продукті.

Розкладання фосфоритів мінеральними кислотами складає основну групу методів їх переробки у фосфатну кислоту та мінеральні добрива. Під час кислотної переробки низькоякісних фосфоритів більшість домішок переходить у розчин, із якого повільно кристалізуються [5, с. 64]. Це веде до погіршення умов технологічного процесу і втрат корисних речовин. Зниження температури

до 50-60°C і збільшення концентрації сульфат-іонів у розчині до 3-4% мас. дозволяє збільшити стабільність пересичених фосфатами заліза та алюмінію розчинів. Однак у процесі зберігання отриманої екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) відбувається кристалізація фосфатів із розчину, що веде до втрат P_2O_5 та ускладнює її подальшу переробку.

Швидкість розкладання природних фосфатів мінеральними кислотами є функцією багатьох факторів, зокрема концентрації кислоти, температури, співвідношення рідкої і твердої фаз, хіміко-мінералогічного складу і фізичної структури фосфатної сировини. Ступінь і швидкість розкладання фосфатної частини в інтервалі температур 40-80°C практично не залежать від температури. Але температура істотно впливає на розкладання домішкових мінералів, що містять полуторні оксиди заліза і алюмінію, і цей вплив неоднаковий для зразків руди, що відрізняються хіміко-мінералогічним складом [6, с. 185].

Перспективним напрямком переробки низькоякісних фосфоритів вважається нітратнокислотне розкладання, яке дає можливість комплексної переробки фосфатної сировини незалежно від якості початкового фосфориту за безвідходною технологією. У результаті нітратнокислотного розкладання Ново-амвросієвського концентрату отримана витяжка такого складу: (% мас.): $[HNO_3]$ – 4–6, $[H_3PO_4]$ – 11–12, $[Ca(NO_3)_2]$ – 40–46, $[H_2O]$ – 41–45, $[Fe(NO_3)_3]$ – 3–5, $[Al(NO_3)_3]$ – 3–5, $[Mg(NO_3)_2]$ – 1–3, $[NaNO_3]$ – 0,02–0,05, $[KNO_3]$ – 1–3, $[H_2SiF_6]$ – 0,5–0,7 [7, с. 227–228]. Однак отримана витяжка має високий вміст нітрату кальцію, тому під час її подальшої переробки амонізацією в готовому продукті завжди буде присутній нітрат кальцію, що значно погіршує фізичні властивості отриманого добрива.

Автори [8, с. 242] пропонують гідросульфатний метод переробки бідних фосфоритів, який при температурі 393-408 К за 40 хвилин із витратою реагентів $KHSO_4$ та H_2SO_4 105% від стехіометрії і мольним співвідношенням реагентів 1:1 дозволяє з низькоякісної фосфатної сировини Незвиського фосфориту отримати добриво, яке містить до 11,9% загального P_2O_5 ($P_2O_{5засв.} = 8,32\%$) при ступені розкладання фосфориту до 70%. Даний метод переробки фосфатної сировини заслуговує уваги, але за умови сумісної переробки «бідних» фосфоритів та відходів галургійного виробництва. При цьому отриманий продукт має невисокий вміст засвоюваних фосфатів, тому ефективність його є низькою.

Автори [9, с. 32] пропонують часткове вирішення проблеми переробки низькоякісних вітчизняних фосфоритів на ЕФК та її солі шляхом попередньої хімічної декарбонізації фосфатної сировини циркулюючими фторвмісними розчинами. Дослідження стосуються усунення впливу карбонатних домішок на технологію отримання ЕФК, але не вирішують проблеми переробки «бідної» фосфатної сировини з підвищеним вмістом полуторних оксидів заліза та алюмінію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, що стосуються переробки «бідних» фосфоритів, свідчить про те, що на даний час немає достатньо надійної технології переробки української фосфатної сировини, що містить значну кількість домішок, зокрема полуторних оксидів заліза та алюмінію.

Тому є актуальним дослідити процес кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів із метою отримання складних повільно діючих добрив.

Постановка завдання. Метою роботи стало дослідження процесу отримання залізоамоній-фосфатного добрива шляхом кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів із подальшою амонізацією екстракційної фосфатної кислоти амоніаком.

Виклад основного матеріалу.

Дослідження проводили на зразку фосфоритної руди такого хімічного складу, % мас.: P_2O_5 – 16,4; Fe_2O_3 – 7,76; Al_2O_3 – 2,2; CaO – 25,9; MgO – 1,83; CO_2 – 4,1; SiO_2 – 30,1.

Кислотне розкладання фосфориту проводили в термостатованому реакторі, обладнаному мішалкою, контактним та контрольним термометрами. У реактор заливали розраховану кількість кислотного розчину, ідентичного розчину розбавлення у виробництві ЕФК (344 г на 100 г фосфориту). Після досягнення заданої температури дозували 100 г фосфориту та перемішували протягом 30 хвилин. Після цього обережно, по краплям додавали 93 %-ву сульфатну кислоту для підтримання заданого надлишку SO_3 у рідкій фазі (56 г H_2SO_4) і продовжували перемішувати пульпу протягом 3-4 годин. Після закінчення процесу розкладання пульпу фільтрували за допомогою вакуум-фільтру. Осад промивали водою (температура води – 40-50 °C).

Дана установка з достатнім ступенем наближення моделювала безперервний процес отримання ЕФК, оскільки на розкладання подавався розчин розбавлення, який складався із частини продукційної фосфатної кислоти (200 г) та першого промивного розчину (143 г), а тривалість

екстракції дорівнювала тривалості перебування екстракційної пульпи в реакторах безперервної дії.

Отриману фосфатну кислоту та фосфогіпс аналізували на вміст P_2O_5 , Fe_2O_3 і Al_2O_3 за відомими методиками [10].

Дослідним шляхом встановлено, що за умови безперервного процесу впродовж 3-4 циклів відбувалося накопичення домішок фосфатів заліза та алюмінію в розчині розбавлення, після чого кількість домішок у рідинній фазі стабілізувалася, і коефіцієнт вилучення P_2O_5 у рідку фазу залишався приблизно постійним (89-99 %).

Здійснення процесу екстракції при температурі 50-60°C з підтриманням надлишкового SO_3 у продукційній кислоті 3-4% (мас.) дозволило отримати фосфатну кислоту концентрацією 18-21% мас.

У процесі упарювання та зберігання відбувалося згущення отриманої кислоти, вона втрачала текучість і ставала непридатною для подальшої переробки. Тому подальші дослідження проводилися на зразку неупареної кислоти.

У дослідах процесу амонізації ЕФК із метою отримання добрива використовували кислоту, яка містила у % мас.: P_2O_5 – 20,6; Fe_2O_3 – 2,29; Al_2O_3 – 2,23; SO_3 – 3,5; F – 1,31. Нейтралізацію кислоти рідким амоніаком проводили при 60 °C до рН розчину 4,5 – 5,0. Тривалість процесу нейтралізації складала одну годину.

Отриману пульпу висушували при температурі 70 °C або упарювали, а потім сушили. Висушену до вологості 3% пульпу аналізували на вміст основних компонентів.

У процесі амонізації отриманий продукт такого складу, % мас.: $P_2O_{5\text{зар.}}$ – 44,5; $P_2O_{5\text{засв.}}$ – 44,2; $P_2O_{5\text{вод.}}$ – 28,0; N – 11,4; Fe_2O_3 – 4,65; Al_2O_3 – 4,14; F – 1,48. Слід визначити, що різниця у вмісті $P_2O_{5\text{зар.}}$ та $P_2O_{5\text{засв.}}$ у зразку є незначною, тобто практично весь фосфор у виробленому добриві є засвоюваним.

Вміст $P_2O_{5\text{засв.}}$ у продукті амонізації визначали шляхом розчинення наважки продукту у 2%-вій лимонній кислоті впродовж 18 діб із наступним визначенням P_2O_5 фотоколориметричним методом по жовтому молібденованадієвому комплексу [10]. Застосована вдосконалена методика визначення $P_2O_{5\text{засв.}}$ враховувала припущення, що в отриманому добриві значна кількість фосфору представлена у вигляді комплексних залізоалюмоамонійних солей та середніх фосфатів заліза та алюмінію. Дані речовини є засвоюваними рослинами, тому не можна нехтувати фосфором, що зв'язаний із полуторними оксидами заліза і алюмінію.

Хімічним та рентгенографічним дослідженням зразків отриманого добрива виявлено, що основними компонентами водорозчинної частини добрива є комплексні з'єднання: моноамонійфосфат ($NH_4H_2PO_4$), диамонійфосфат ($(NH_4)_2HPO_4$) та монокальційфосфат ($CaHPO_4$) з домішками магнійамонійфосфату, сульфату амонію, фосфатів заліза та алюмінію.

Водонерозчинна частина складалася в основному зі з'єднань складу $RNH_4(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, що практично націло розчиняються в розчині Петермана, а також – CaF_2 , $(NH_4, K)_2SiF_6$ та $(NH_4)_2AlF_6$ і містила у % мас.: $P_2O_{5\text{зар.}}$ – 40,5; N – 6,7; Fe_2O_3 – 9,15; Al_2O_3 – 10,0; CaO – 2,37; F – 3,32. Рентгенограма залізоамонійного добрива та його водонерозчинного осаду наведена на рисунку 1.

Залізо споживається рослинами у значно більших кількостях, ніж інші метали, завдяки чому його раніше відносили не до мікро-, а до макроелементів живлення. Потреба рослин у залізі особливо відчутна на лужних ґрунтах, які є розповсюдженими в Україні. Тому отримане в результаті досліджень добриво може бути доволі ефективним, і не тільки в сенсі живлення рослин фосфором і нітрогеном, але і залізом.

Для визначення ступеня та швидкості засвоєння рослинами отриманого добрива представляло інтерес дослідити динаміку зростання вмісту $P_2O_{5\text{засв.}}$ у часі у продукті амонізації ЕФК (залізоамонійному добриві), у чистому $FePO_4 \cdot 2H_2O$ та у водонерозчинному осаді отриманого добрива, який містив у % мас.: $P_2O_{5\text{зар.}}$ – 40,5; N – 6,7; Fe_2O_3 – 9,15; Al_2O_3 – 10,0; CaO – 2,37; F – 3,32. Результати експерименту представлені на рисунку 2.

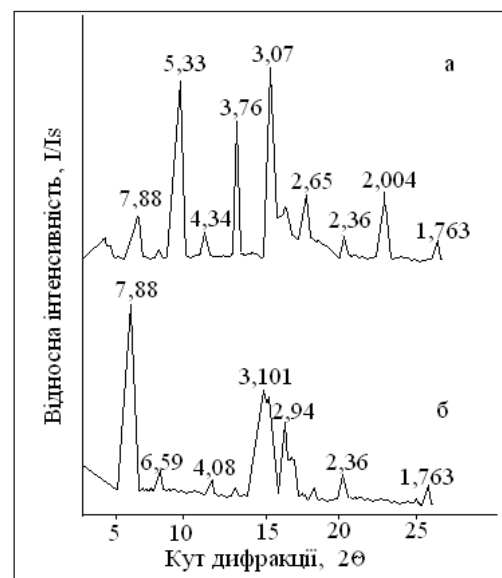


Рис. 1. Рентгенограма зразка добрива (а) та його водонерозчинної частини (б)

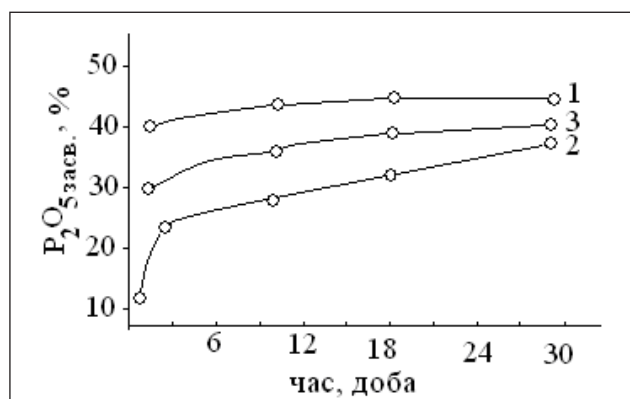


Рис. 2. Динаміка зростання вмісту $P_2O_{5засв.}$ у часі
1 – продукт амонізації ЕФК; 2 – $FePO_4 \cdot H_2O$; 3 – водонерозчинний осад продукту амонізації

Чисті фосфати заліза готувалися осадженням із гарячих фосфорнокислих розчинів гідроксиду заліза розчином міцного амоніаку з наступною промивкою осаду водою. Отриманий продукт містив у % мас.: P_2O_5 – 41,8; Fe_2O_3 – 37,7 та 20,5 – H_2O , що практично відповідало формулі $FeO_4 \cdot 2H_2O$.

Із рисунку видно, що впродовж 30 діб вміст $P_2O_{5засв.}$ зразка 2 (чистий фосфат заліза) збільшився практично у 2,9 рази (з 11,3% до 32,9%), зразка 3 – у 1,2 рази (з 30,0% до 36,0%). Величина $P_2O_{5засв.}$ в отриманому добриві повільно зростала у часі із 40,0% до

45,2% впродовж 18 діб, після чого мала практично постійне значення. При цьому кількість засвоюваного фосфору у зразку отриманого добрива була найбільшою. Процес розчинення фосфатів заліза у всіх трьох зразках був доволі тривалим, що дозволяє віднести їх до повільно діючих добрив.

Висновки.

Дослідження процесу сульфатнокислотного розкладання «бідних» озалізених фосфоритів із подальшою амонізацією ЕФК рідким амоніаком показали принципову можливість отримання залізоамонійфосфатного добрива із загальним вмістом P_2O_5 44,5 % мас.

Основними компонентами водорозчинної частини добрива є комплексні з'єднання фосфатів амонію, заліза та алюмінію з домішками магнійамонійфосфату та сульфату амонію. Водонерозчинна частина складалася в основному зі з'єднань складу $RNH_4(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, CaF_2 , $(NH_4, K)_2SiF_6$ та $(NH_4)_2AlF_6$, і містила до 40,6% P_2O_5 .

Дослідження динаміки зростання вмісту $P_2O_{5засв.}$ в отриманому продукті показало, що фосфатні з'єднання отриманого добрива є засвоюваними, а тривалий процес вивільнення фосфатів у розчин лимонної кислоти дозволяє віднести отримане залізоамонійфосфатне добриво до повільно діючих.

Список літератури:

1. Вакал С.В., Астрелін І.М., Трофіменко О.Є. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості. Суми : Собор, 2005. 80 с.
2. Пляцук Л.Д., Вакал С.В., Андриенко Н.И. Методы переработки природных фосфатов. *Вісник СумДУ*. 2006. № 5. С. 108–115.
3. Скрильник Є.В., Бацула О.О., Головачев Є.А., Зіменко В.В. Перспективи використання українських фосфоритів у виробництві нових видів добрив. *Фосфор і калій у землеробстві. Проблеми мікробіологічної мобілізації: праці міжнар. наук.-практ. конф.* (Чернігів, 12-14 липня 2004 р.). Чернігів. 2004. С. 139–144.
4. Исследование возможности замены сильных минеральных кислот в технологии производства фосфорных удобрений на угольную кислоту / Г.С. Жаксыбаева та ін. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2017. № 3-2. С. 172–174.
5. Ларичева Л.П., Спіцина Л.О., Мігура С.І. Кислотное разложение фосфоритов с повышенным содержанием полоторных оксидов. *Scientific journal "Progressive researches "Science & Genesis". Prague (Czech Republic)*. 2014. P. 63–65
6. Ларичева Л.П., Волошин М.Д., Усенко В.І. Дослідження процесу розкладання фосфоритів фосфатною кислотою. *Збірник наукових праць ДДТУ*. Вип. 2(27). Дніпродзержинськ. 2015. С. 182–186.
7. Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С. Исследование систем «карбамид – азотнокислотная вытяжка». *Праці Одеського політехнічного університету*. Вип. 42. 2013. С. 227–229.
8. Василінич Т. Дослідження процесу взаємодії природних фосфатів з гідросульфатами лужних металів. *Вісник ТНТУ*. 2011. Том 16. № 3. С. 237–242.
9. Теоретичні та практичні передумови попередньої хімічної обробки фосфоритів з підвищеним вмістом домішок / А.В. Лапінський та ін. *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.
10. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / И.М. Кувшинников и др. Москва : Химия. 1975. 218 с.

ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ ФОСФОРИТОВ В ЖЕЛЕЗОАММОНИЙФОСФАТНОЕ УДОБРЕНИЕ

Исследован процесс получения железоаммонийфосфатного удобрения из низкокачественных фосфоритов путем сернокислотного разложения с последующей аммонизацией экстракционной фосфорной кислоты аммиаком. Показано, что аммонизацией ЕФК жидким аммиаком при 60 °С до рН раствора 4,5–5,0 можно получить удобрение следующего состава, % мас.: $P_2O_{5\text{заг}}$ – 44,5; $P_2O_{5\text{засв}}$ – 44,2; $P_2O_{5\text{вод}}$ – 28,0; N – 11,4; Fe_2O_3 – 4,65; Al_2O_3 – 4,14; F – 1,48. Присутствующие в удобрении полторные оксиды железа и алюминия связаны с фосфором и азотом в виде комплексных железоалюмоаммонийфосфатных солей и являются медленнодействующими удобрениями.

Ключевые слова: кислотная переработка фосфоритов, экстракционная фосфорная кислота, аммонизация, железоаммонийфосфатное удобрение, медленнодействующее удобрение.

PROCESSING OF LOW-QUALITY PHOSPHORITES IN IRON-AMMONIUM PHOSPHATE FERTILIZER

The research process of the receiving iron-ammonium phosphate fertilizer of low-quality phosphorites by sulfuric acid decomposition with the subsequent ammonization phosphoric acid by ammonia. It has been shown, that by ammonization extraction phosphoric acid of liquid ammonia at 60 °C to pH solution 4,5 – 5,0 you can get a fertilizer of the following composition, % weight: $P_2O_{5\text{заг}}$ – 44,5; $P_2O_{5\text{засв}}$ – 44,2; $P_2O_{5\text{вод}}$ – 28,0; N – 11,4; Fe_2O_3 – 4,65; Al_2O_3 – 4,14; F – 1,48. Present in the fertilizer a oxides of iron and aluminum, associated with phosphorus and nitrogen in the complex phosphate salts, and are slow-acting fertilizers.

Key words: phosphoric acid processing, extraction phosphoric acid, ammonization, iron-ammonium phosphate fertilizer, slow-acting fertilizers.