

УДК 66.011

Т.А. Донцова, Т.І. Небога

ВЗАЄМОДІЯ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТУ З ОКСАЛАТНОЮ КИСЛОТОЮ

This paper deals with the experimental research into the effectiveness of utilizing oxalic acid for decomposition of the phosphate component of phosphorites employing the trisubstituted calcium phosphate as a sample. Furthermore, the impact of such parameters as duration, temperature, the stoichiometric ratio of initial reagents is defined in the process of calcium phosphate dissolution. We determine that the calcium phosphate dissolution by the oxalate acid finishes in 30–45 minutes and the temperature at which the maximum expansion of calcium phosphate is 80 °C. The results obtained indicate the prospects of using organochemical leaching of phosphorites by the oxalic acid.

Вступ

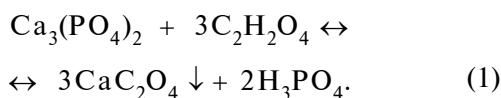
Останнім часом дослідники приділяють увагу рудам низької якості, зокрема фосфатній сировині [1, 2]. При цьому майже всі українські фосфорити бідні та характеризуються невисоким вмістом P_2O_5 (6–13 %), тому переробка таких руд традиційними методами є економічно недоцільною та екологічно небезпечною. У зв'язку з цим використання нетрадиційних методів переробки мінеральної сировини (зокрема так званого біовилуговування), які сьогодні вже набули популярності, є досить актуальним для вирішення цих проблем. До таких методів також належить органохімічне вилуговування мінеральної сировини органічними кислотами, які є продуктами метаболізму різноманітних мікроорганізмів (*Aspergillus niger*, *Lactococcus lactis* та ін.) [3, 4]. При цьому за допомогою мікробіологічного синтезу можна одержувати такі органічні кислоти, як оксалатна, лактатна, цитратна, оцтова та багато інших [5].

На сьогодні вже отримано позитивні результати з органохімічного вилуговування деяких компонентів мінеральної сировини [6, 7]. Так, вітчизняна фосфатна сировина характеризується високим вмістом різних домішок, серед яких преваюють карбонати (до 30 % від загальної маси фосфоритів). У працях [8, 9] було розглянуто процес декарбонізації фосфоритів з високим вмістом вільних карбонатів і встановлено доволі високу ефективність використання вилуговування мінеральної сировини органічною кислотою (а саме лактатною, яка є досить поширеним продуктом метаболізму різних бактерій) для видалення вільних карбонатів. Отже, бідні фосфорити внаслідок селективного органохімічного вилуговування карбонатів позбавляються останніх і фосфатна сировина збагачується майже в два рази.

Фосфатна складова частина фосфоритів важкорозчинна, і тому для переведення фосфатів у розчин в традиційних методах використовують сильні мінеральні кислоти (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4). Вони доволі легко справляються з цим завданням, але при їх використанні з'являються такі негативні явища, як викиди екологічно небезпечних, забруднюючих атмосфери фтор-газів та утворення великої кількості фосфогіпсу (при використанні сульфатної кислоти). Тому актуальним є питання, чи можливо фосфатну складову частину фосфоритів перевести у розчин за допомогою будь-якої органічної кислоти і яку органічну кислоту вибрати для розкладання фосфатів.

У [10] було проведено теоретичний аналіз придатності різних органічних кислот до вилуговування фосфатної складової частини фосфатвмісної сировини на прикладі тризамщеного кальцій фосфату, в результаті якого вибрали оксалатну кислоту. Вона характеризується високою кислотною силою та комплексоутворювальною здатністю порівняно з іншими органічними кислотами, які одержуються мікробіологічним синтезом. Так, у працях [11, 12] показано, що оксалатна кислота здатна розчинити такі мінеральні компоненти, як гематит, гетит, каолін тощо.

Під час експериментального дослідження взаємодії оксалатної кислоти з фосфатною складовою частиною фосфоритів так само, як і в [10], доцільно як фосфатну складову частину фосфоритів використовувати тризамщений кальцій фосфат $Ca_3(PO_4)_2$, тому що, по-перше, він стійкіший до кислотного розкладання, ніж гідроксидкарбонатапатити [13], а по-друге, процес розкладання фосфатів оксалатною кислотою будемо вивчати без впливу інших компонентів фосфориту. При цьому відповідна реакція буде мати такий вигляд:



Згідно з рівнянням (1), зміщення рівноваги в бік утворення фосфатної кислоти буде відбуватись при високій активності іонів водню та зменшенні рівноважної концентрації іонів кальцію в реакційній суміші. Як вже було зазначено, оксалатна кислота є найсильнішою серед інших органічних кислот, тому саме її використання буде більш доцільним для органохімічного вилуговування фосфатної складової частини фосфоритів. Зменшення рівноважної концентрації іонів кальцію буде відбуватися у цьому випадку через утворення важкорозчинного оксалату кальцію (розчинність цієї солі дорівнює $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³).

Таким чином, крім теоретичного аналізу, який було проведено в [10], необхідно експериментально дослідити розкладання фосфатної складової частини фосфоритів на прикладі тризаміщеного кальцій фосфату оксалатною кислотою та встановити можливість використання органохімічного вилуговування низькоякісних українських фосфоритів з метою комплексної їх переробки.

Постановка задачі

Мета дослідження – встановити ефективність використання оксалатної кислоти для розкладання фосфатної складової частини фосфоритів на прикладі тризаміщеного кальцій фосфату та визначити оптимальні умови органохімічного вилуговування фосфатів.

Матеріали та методи експериментальних досліджень

Об'єктом досліджень був кальцій фосфат кваліфікації “хч” та оксалатна кислота – “чда”.

Розчинення фосфатів оксалатною кислотою виконували в реакторах із сорочкою (для можливості підтримки певної температури) при постійному струшуванні. Після досягнення певного часу вилуговування фосфату кальцію оксалатною кислотою пульпу профільтрували для відділення від рідкої фази твердої – осадів: кальцій фосфату, який не розчинився, та утвореного кальцій оксалату. В одержаних фільтратах визначали вміст фосфору (в перерахунку на

P₂O₅) фотометричним вимірюванням оптичної густини жовтого фосфоро-ванадієво-молібденового комплексу при $\lambda = 430\text{--}450$ нм [14].

Осади, після сушіння при 105 °С протягом чотирьох годин, досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри зразків вихідного й обробленого оксалатною кислотою кальцій фосфату одержано методом пресування таблеток з КВг на спектрофотометрі “Specord 75 IR” (Німеччина).

Результати й обговорення

Розчинення кальцій фосфату оксалатною кислотою проводили відповідно до (1), де відношення твердої (Т) фази до рідкої (Р) підтримували як Т:Р = 1:5. Розчинення кальцій фосфату досліджували залежно від таких параметрів, як тривалість і температура процесу розкладання, стехіометричне співвідношення вихідних реагентів. Вплив тривалості вилуговування вивчали при кімнатній температурі (Т = 20 °С) та стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів. Розкладання фосфату кальцію оксалатною кислотою (рис. 1) при помірному струшуванні проходить досить швидко та закінчується вже за 60 хв. Подальше вилуговування кальцій фосфату не впливає на ступінь вилучення фосфату в розчин. Це пов'язано, на нашу думку, з утворенням в реакційній пульпі кальцій оксалату, який осаджується на поверхні кальцій фосфату – і, як наслідок, відбувається блокування його поверхні. Таким чином, тривалість процесу, за якою проводились наступні експериментальні дослідження, не перевищувала 60 хв.

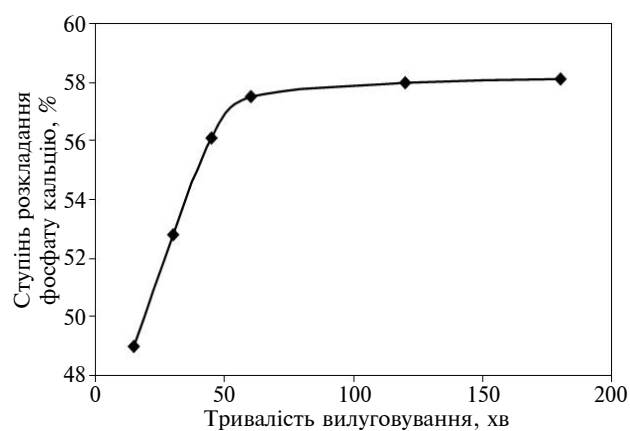


Рис. 1. Ступінь розкладання кальцій фосфату залежно від тривалості вилуговування оксалатною кислотою (Т = 20 °С, стехіометричне співвідношення вихідних реагентів – 1:1)

На рис. 2 наведено експериментальні дані з розкладання кальцій фосфату залежно від тривалості та температури вилуговування. Як видно з рис. 2, зі збільшенням тривалості процесу за всіх температур ступінь розкладання кальцій фосфату збільшується. Зі збільшенням температури розкладання ступінь вилуговування фосфату в розчин також зростає, але підвищувати температуру більше, ніж на 80 °С, у цьому випадку недоцільно, тому що за таких температур може розкладатися оксалатна кислота, що призведе до падіння ступеня вилуговування фосфату кальцію. Отже, оптимальною температурою для вилуговування є $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

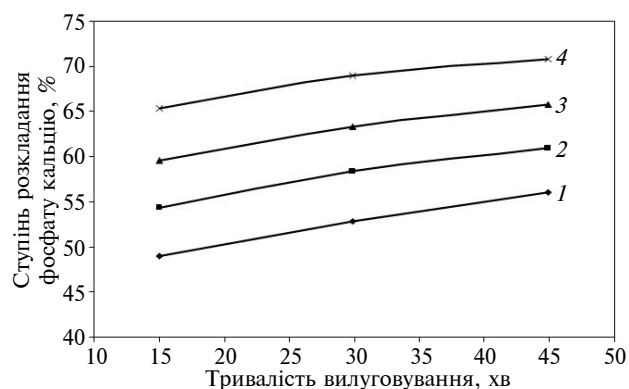


Рис. 2. Ступінь розкладання фосфату кальцію залежно від тривалості та температури вилуговування (стехіометричне співвідношення вихідних реагентів 1:1): 1 – 20 °C; 2 – 40 °C; 3 – 60 °C; 4 – 80 °C

Вплив стехіометричного співвідношення вихідних реагентів на розкладання кальцій фосфату оксалатною кислотою вивчали за температури 80 °C та тривалості процесу 30 хв. З рис. 3 видно, що ступінь розкладання кальцій фосфату залежно від стехіометричного співвідношення

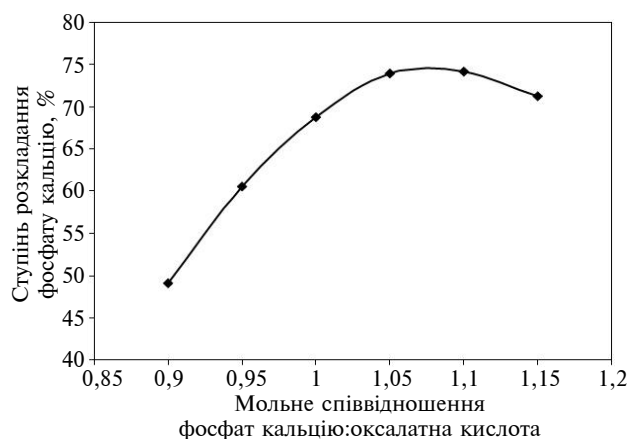


Рис. 3. Залежність ступеня розкладання фосфату кальцію від стехіометричного мольного співвідношення вихідних реагентів ($\tau = 30\text{ хв}$, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

проходить через максимум, при чому максимальний ступінь переведення фосфату в розчин спостерігається при невеликому надлишку оксалатної кислоти. Падіння ступеня розкладання кальцій фосфату оксалатною кислотою при її надлишку більше 1,1 пов'язане, на нашу думку, також з блокуванням поверхні кальцій фосфату. У зв'язку з цим вилуговування кальцій фосфату оксалатною кислотою доречно проводити за невеликого надлишку останньої.

Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 4) свідчить, що під час розкладання кальцій фосфату оксалатною кислотою зазвичай утворюється кальцій оксалат, але кальцій фосфат розчиняється не повністю. Ці дані спонукають шукати шляхи для оптимізації проведення вилуговування малорозчинних фосфатів у розчин.

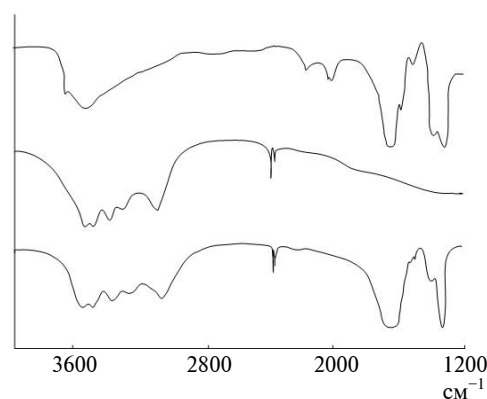


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків: 1 – кальцій фосфат; 2 – кальцій оксалат; 3 – осад після вилуговування

Висновки

Отже, з огляду на одержані результати, можна зробити висновок, що використання оксалатної кислоти для розкладання фосфатної складової частини фосфоритів може бути доволі ефективним, тому що:

- розкладання кальцій фосфату оксалатною кислотою при тривалості 45 хв та за температури розкладання 80 °C досягає 70–73 %;
- оксалат-іони утворюють з іонами кальцію дуже важкорозчинну сполуку, що сприяє перебігу відповідної реакції до утворення фосфорної кислоти;
- при подальшому проведенні відповідної оптимізації технології розкладання фосфатної складової частини фосфоритів з метою одержання фосфорної кислоти та фосфорних добрив оксалатною кислотою остання може бути гідною заміною для неорганічних кислот, при

цьому виключається виділення небезпечних фтор-газів;

• раніше проведені теоретичні та подані експериментальні дослідження із розкладання тризаміщеного кальцій фосфату оксалатною кислотою та дані з декарбонізації фосфоритів свідчать про перспективність використання органохімічного вилугування фосфоритів (продуктами метаболізму різноманітних мікроорганізмів, наприклад, *Aspergillus niger* і *Lactococcus*

lactis) та створення на основі нього комплексної екологічно безпечної технології переробки вітчизняної низькоякісної фосфатної сировини.

У майбутньому планується проведення оптимізації розкладання кальцій фосфату шляхом маніпулювання технологічними параметрами та дослідження розкладання фосфатної складової частини на реальних зразках українських фосфоритів.

1. Сеньковський Ю.Н., Глушко В.В., Сеньковський А.Ю. Фосфорити Запада України.— К.: Наук. думка, 1989. — 144 с.
2. Вакал С.В., Астрелін І.М., Трофименко М.О. Сучасний стан фосфато-тукової промисловості України. — Суми: Собор, 2005. — 80 с.
3. Черненко В.Ю., Астрелін І.М., Лапинський В.А., Донцова Т.А. Екологічески безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”, (Минск, 19–20 нояб. 2008 г.) / М-во образ. респ. Беларусь, Белорус. гос. технолог. ун-т. — Минск: Белорус. гос. технолог. ун-т, 2008. — С. 137–138.
4. Pathak A., Dastidar M.G., Sreekrishna T.R. Bioleaching of Heavy Metals from Sewage Sludge: A Review // J. of Environmental Management. — 2009. — N 90. — P. 2343–2353.
5. Волова Т.Г. Биотехнология. — Новосибирск: Изд-во Сибир. отд-ния РАН, 1999. — 252 с.
6. Mohammad A., Zafar I.Z., Tarig Mahmood A. Selective Leaching Kinetics and Upgrading of Low Grade Calcereous Phosphate Rock in Succinic Acid // Hydrometallurgy. — 2005. — N 80. — P. 286–292.
7. Gharabadi M., Mehdi Irannajad M., Noaparast M. A Review of the Benefication of Calcereous Phosphate Ores Using Organic Acid Leaching // Ibid. — 2010. — N 103. — P. 96–107.
8. Донцова Т.А., Астрелін І.М., Найденко С.В. Биовыщелачивание карбонатов из бедных украинских фосфоритов молочной кислотой // Вісник Нац. техн. ун-ту “ХПІ”: 36. наук. праць. Тем. вип. Хімія, хімічна технологія та екологія. — Х.: НТУ “ХПІ”. — 2010. — № 13. — С. 24–29.
9. Донцова Т.А., Алексеев О.Ф., Небога Т.І., Нагірняк С.В. Селективне вилугування карбонатів з українських фосфоритів лактатною кислотою // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. — 2010. — № 3. — С. 56–59.
10. Донцова Т.А., Астрелін І.М., Черненко В.Ю., Толстопалова Н.М. Теоретичний аналіз переробки фосфатовмісної сировини органохімічним вилугуванням // Доп. Нац. акад. наук України. — 2010. — № 6. — С. 124–129.
11. Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A. Mechanisms of Dissolutions of Iron Oxides in Aqueous Oxalic Acid Solutions // Hydrometallurgy. — 1996. — N 42. — P. 257–265.
12. Xingxiang W., Qingman L., Huafeng H., Yiyong Z. Dissolutions of Kaolinite Induced by Citric, Oxalic and Malic Acid // Applied Clay Science. — 2000. — N 16. — P. 133–145.
13. Astrelin I.M. The Syntesis and Properties of Fluor Hydroxide Carbonate Apatite // Proc. of Internations Conf. “Chemistry of phosphorus” (3–7 June, 1989, Tallinn). — 5. — P. 21–24.
14. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — 345 с.