

2. Іванченко А.В. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ» / А.В.Іванченко, О.О.Дупенко, М.А.Криворот, М.Д.Волошин // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – 2014. – № 1 (18). – С.195-197.
3. Biological Treatment of phenolic wastewater in an anaerobic continuous stirred tank reactor / Taghizade T., Najafpour G., Asgari A., Khavarpour M. // Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. – 2013. – N 19 (2). – P.173-179.
4. Sally N. Jabrou. Extraction of Phenol from Industrial Water Using Different Solvents / Jabrou Sally N. // Research Journal of Chemical Sciences. – 2012. – N 2(4). – P.1-12.

Поступила в редколлегию 23.02.2015.

УДК 631.632

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н., доцент
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
УСЕНКО В.І., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРИТІВ ФОСФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Вступ. Україна має значні запаси фосфатної сировини (понад 4 млрд. тон у перерахунку на P_2O_5). Фосфатні руди характеризуються великою різноманітністю хіміко-мінералогічного складу і відрізняються умовами утворення. Значна частина фосфоритів відноситься до «бідних», що містять значну кількість шкідливих для переробки домішок, таких як полуторні оксиди заліза та алюмінію.

Внаслідок невисокого вмісту P_2O_5 у вітчизняних фосфоритах (6-12 %) переробка їх у фосфоритну муку та суперфосфат є недоцільною. Кислотне ж розкладання представляє значний інтерес, оскільки в Україні значна частина ґрунтів має лужну та нейтральну реакцію з низьким вмістом рухомого фосфору і потребує внесення добрив, що мають слабо кислу або нейтральну реакцію та містять фосфор. Тому представляло інтерес дослідити процес розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною кислотою, який є складовим у виробництві екстракційної фосфатної кислоти.

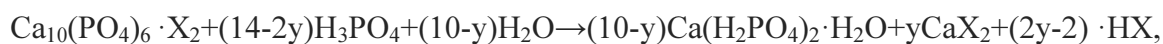
Постановка задачі. Метою експерименту стало дослідження процесу розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною кислотою в залежності від концентрації фосфатної кислоти та температури.

Результати роботи. Дослідження проводилися на зразках фосфоритної руди, хімічний склад яких наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Хімічний склад зразків фосфоритів

Хімічний склад, % мас.							
Компоненти	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SiO_2
Зразок №1	19,2	4,03	4,05	31,4	3,23	5,3	23,4
Зразок №2	16,4	7,76	2,2	25,9	1,83	4,1	30,1

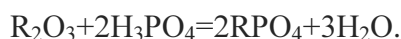
Взаємодія фосфатної кислоти з фосфоритами в загальному виді представлено рівнянням [1]:



де $X - F^-, OH^-, \frac{1}{2}CO_3^{2-}$ або $\frac{1}{2}SiF_6^{2-}$;

y – частка CaX_2 , що не прореагував.

Домішки, які містяться в фосфоритах, також вступають в реакцію:



Сполуки заліза і алюмінію переходять у розчин, з якого повільно кристалізуються у вигляді комплексних солей. Алюміній утворює амоній фосфат AlPO_4 , який перетворюється в комплексні фосфати кальцію і алюмінію $\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaAl}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Аморфний фосфат заліза FePO_4 утворюється тільки при високому вмісті Fe_2O_3 у рідкій фазі.

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. При взаємодії фосфориту з кислотою одночасно з розкладанням йде процес кристалізації речовин із розчину.

Виділення малорозчинних двозаміщених фосфатів Ca і Mg, а також зростаючий по мірі протікання процесу ступінь нейтралізації призводять до різкого уповільнення реакції в часі, а також до недовикористання фосфориту.

Досліди по вилученню P_2O_5 в рідку фазу проводилися у термостатованій тригорловій колбі ємністю 0,25 л. У колбу заливали наважку хімічно чистої фосфатної кислоти (50 г), поміщали її в термостат і після досягнення заданої температури вводили при інтенсивному перемішуванні фосфорит (10г). Процес екстракції проводили протягом 10, 30, 60, 120 хвилин. Отриману пульпу розфільтровували за допомогою вакуум-наосу, осад промивали водою. Основний фільтрат і промивні води поміщали в мірну колбу ємністю 1 л, куди попередньо вносили 25 мл соляної кислоти (20% HCl) для запобігання процесу гідролізу, доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Розчин аналізували на вміст у ньому P_2O_5 фотоколориметричним методом [2].

Дослідження розкладання домішкових компонентів проводили при співвідношенні Р:Т = 5:1 на зразках руди, представлених у табл.1, за наступною методикою: у термостатовану тригорлову колбу ємністю 500 мл заливали наважку кислоти. Для розкладання використовували термічну фосфатну марки х.ч. Після досягнення заданої температури у колбу вводили 50 грамів фосфориту. Тривалість екстракції – 300 хвилин – прийнята за аналогією з промисловим процесом отримання екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК). Періодично проводили відбір зразків для аналізу рідкої фази на вміст Fe_2O_3 та Al_2O_3 за відомими методиками [2].

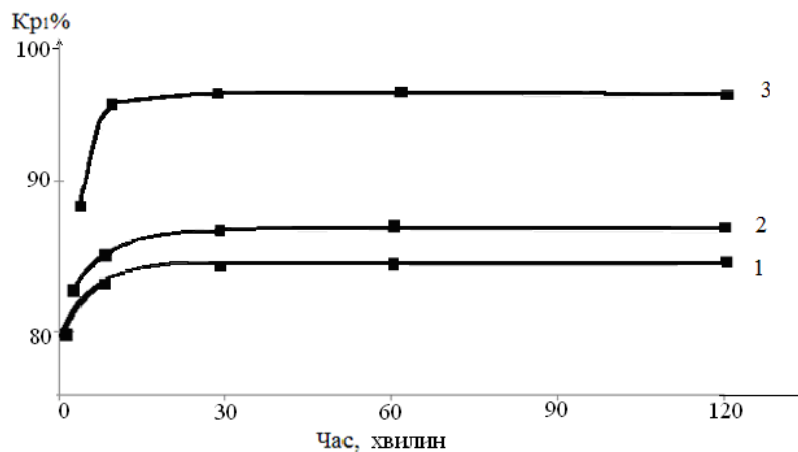
Дослідження процесу розкладання фосфатної частини фосфоритів фосфатною кислотою показали, що швидкість розкладання зразків фосфоритів №1 і №2 фосфатною кислотою практично не залежить від температури (табл.2) і практично повністю розкладається в перші 10 хвилин екстракції.

Таблиця 2 – Залежність ступеня розкладання фосфоритів фосфатною кислотою (17% P_2O_5) від температури

Температура, °С	Тривалість процесу, хв			
	10	30	60	120
зразок №1				
40	93,0	93,0	93,6	94,0
60	92,9	92,5	93,0	94,5
80	92,9	93,0	94,0	93,9
зразок №2				
40	93	93,4	94,0	94,4
60	93,4	93,8	93,9	94,5
80	93,8	93,8	94,0	94,3

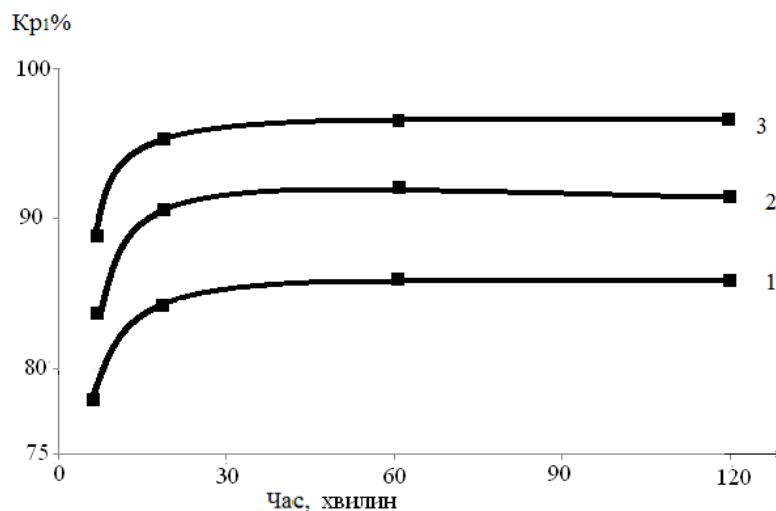
Такий характер розкладання свідчить, що фосфатна частина досліджених фосфоритів представлена, головним чином, фторгідроксидкарбонатапатитом, швидкість розкладання якого значно вища від швидкості розкладання фторапатиту.

Оскільки було встановлено, що в інтервалі температур 40-80⁰С ступінь і швидкість розкладання фосфатної частини зразків фосфоритів №1 та №2 практично не залежать від температури, подальші дослідження впливу концентрації фосфатної кислоти на ступінь вилучення P₂O₅ проводили при температурі 60⁰С.



1 – 14% P₂O₅; 2 – 17% P₂O₅; 3 – 20% P₂O₅

Рисунок 1 – Залежність ступеня розпаданя фосфатної частини фосфориту зразка №1 від концентрації фосфатної кислоти



1 – 14% P₂O₅; 2 – 17% P₂O₅; 3 – 20% P₂O₅

Рисунок 2 – Залежність ступеня розпаданя фосфатної частини фосфориту зразка №2 від концентрації фосфатної кислоти

мінералів в інтервалі концентрацій вихідної фосфатної кислоти 10-20% P₂O₅. Результати досліджень наведені на рис.3, 4.

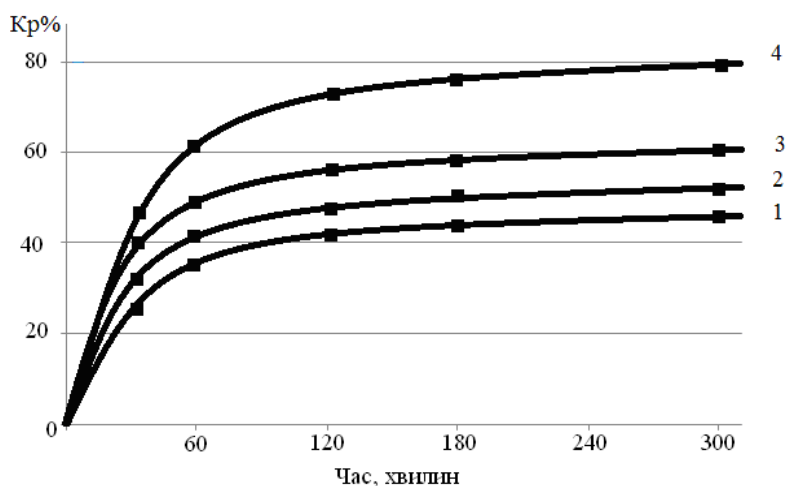
На відміну від фосфатної частини, температура істотно впливає на розкладання домішкових мінералів, що містять полуторні оксиди заліза і алюмінію, і цей вплив

Результати досліджень залежності ступеня розкладання фосфоритів від концентрації фосфатної кислоти представлено на рис.1, 2.

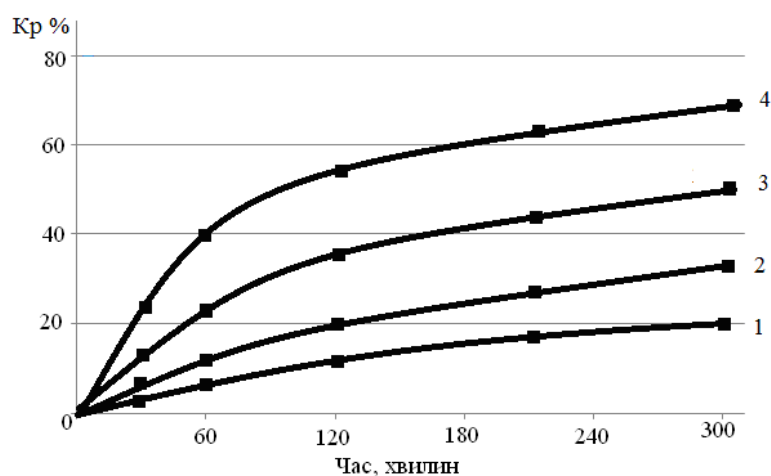
Встановлено, що в інтервалі від 14 до 20% P₂O₅ швидкість і ступінь розкладання фосфоритів зростає по мірі збільшення кількості P₂O₅ в рідкій фазі. Це пов'язано з тим, що в зазначеному інтервалі концентрацій активність іонів водню зростає у більшому ступені, ніж в'язкість розчину, яка гальмує процес.

Фосфорити представляють собою міцно зцементований конгломерат фосфатної частини і домішок. Найбільш шкідливими з них для виробництва фосфатної кислоти є мінерали полуторних оксидів заліза і алюмінію. Тому головно увагу було приділено дослідженням процесу розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів.

Досліджено вплив температури на розкладання Fe- та Al-вмісних



1 – 50°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C, 4 – 80°C; Ж:Т = 5:1; 10 % P₂O₅
Рисунок 3 – Залежність ступеня вилучення (Кр) Fe₂O₃ зразка фосфориту №1 від температури



1 – 50°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C, 4 – 80°C; Ж:Т = 5:1; 10 % P₂O₅
Рисунок 4 – Залежність ступеня вилучення (Кр) Fe₂O₃ зразка фосфориту №2 від температури

гідрогетиту, глауконіту, які добре розчиняються кислотами; у вигляді гематиту, що помірно розкладається, та піриту, який не розкладається в умовах отримання суперфосфату і екстракційної фосфатної кислоти.

З аналізу літературних даних і на підставі досліджень швидкості розкладання залізовмісних мінералів можна стверджувати, що в зразку №1 переважають кислоторозчинні гідроксиди заліза, в зразку №2 – гематит.

Алюмовмісні мінерали зразка №2 представлені, в основному, глинистими матеріалами з групи гідрокслюд. У зразку №1 крім гідродрослюд присутній монтморилонит і значна кількість каолініту.

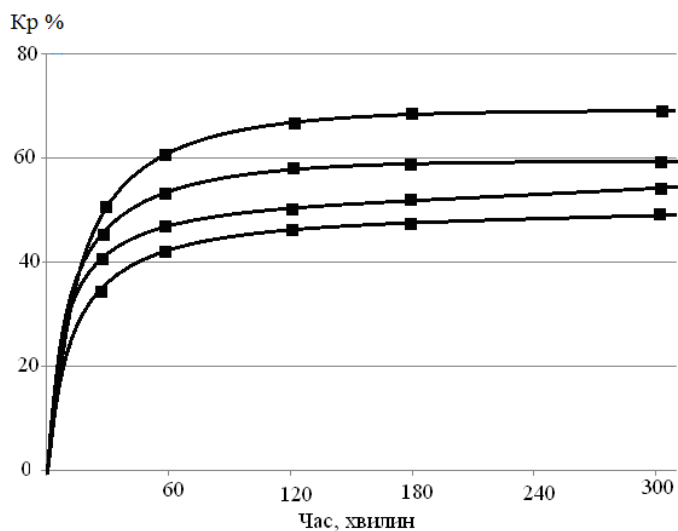
Висновки. Дослідження фосфатокислотного розкладання низькоякісних фосфоритів, які містять значну кількість полуторних оксидів заліза та алюмінію, показали, що фосфатна частина вказаних фосфоритів практично повністю розкладається в перші 10 хвилин екстракції. При цьому в інтервалі концентрацій фосфатної кислоти від 14 до 20% P₂O₅ швидкість і ступінь розкладання фосфоритів зростає по мірі збільшення кількості P₂O₅ в рідкій фазі, що пов'язано з тим, що в зазначеному інтервалі концентрацій

неоднаковий для різних зразків руди. Швидкість і ступінь розкладання залізовмісних мінералів зразка фосфориту №1 значно вищі, ніж зразка №2. Температурний коефіцієнт реакції розкладання, який являє собою співвідношення швидкостей реакції при температурах t і $t + 10^\circ\text{C}$, для першого зразка дорівнює 1,5, для другого – 2,4.

Різниця у ступеня і швидкості розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів зазначених фосфоритів пояснюються, в першу чергу, відмінностями в хіміко-мінералогічному складі сировини. При оцінці якості фосфоритів за вмістом в них полуторних оксидів заліза та алюмінію слід враховувати форми останніх.

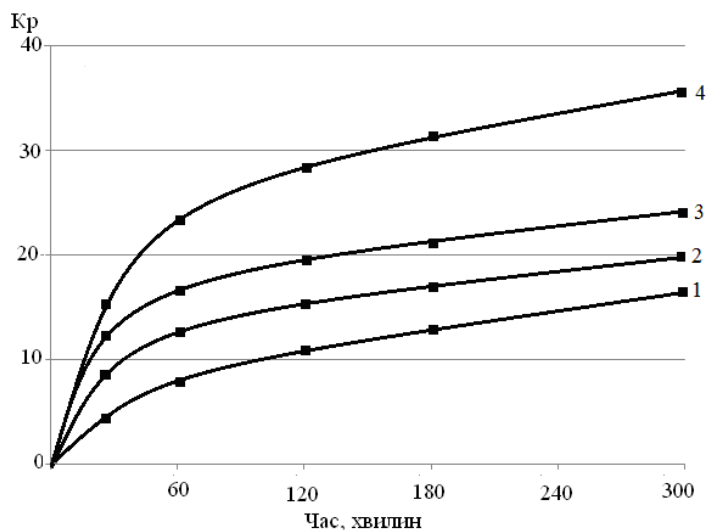
Залежність ступеня вилучення Al₂O₃ зразка фосфориту №1 від температури наведено на рис.5, зразка №2 – на рис.6.

Залізо у фосфатній сировині може бути присутнім у вигляді гетиту,



1 – 50°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C, 4 – 80°C;
Ж:Т = 5:1; 10 % P₂O₅

Рисунок 5 – Залежність ступеня вилучення (Кр) Al₂O₃ зразка фосфориту №1 від температури



1 – 50°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C, 4 – 80°C;
Ж:Т = 5:1; 10 % P₂O₅

Рисунок 6 – Залежність ступеня вилучення (Кр) Al₂O₃ зразка фосфориту №2 від температури

активність іонів водню зростає у більшому ступені, ніж в'язкість розчину, яка гальмує процес.

На відміну від фосфатної частини, температура істотно впливає на розкладання домішкових мінералів, що містять полуторні оксиди заліза і алюмінію, і цей вплив неоднаковий для різних зразків руди. Різниця у ступеня і швидкості розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів зазначених фосфоритів пояснюються, в першу чергу, відмінностями в хіміко-мінералогічному складі сировини: в зразку №1 з залізовмісних мінералів переважають кислоторозчинні гідроксиди заліза, в зразку №2 – менше розчинний гематит. Алюмовмісні мінерали зразка №2 представлені, в основному, глинистими матеріалами з групи гідрокслюд, які повільно розчиняються у фосфатній кислоті на відміну від ліпше розчинених монтморилоніту та каолініту, що присутні поряд з гідрослюдами у зразку №1.

При оцінці якості фосфоритів за вмістом в них полуторних оксидів заліза та алюмінію з метою визначення напрямів розробки надійних технологій переробки фосфатної сировини слід враховувати мінералогічний склад останньої.

ЛІТЕРАТУРА

1. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б.А.Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 222с.
2. Кельман Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.Х. – М.: Химия. – 1965. – 392с.

Надійшла до редколегії 03.09.2015.