РОЗДІЛ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 631.632

ЛАРИЧЕВА Л.П., к. т.н., доцент
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н, професор

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПЕРЕРОБКИ НИЗЬКОЯКІСНИХ ФОСФОРИТІВ У ФОСФАТНУ КИСЛОТУ

Вступ. Дослідження кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів, які мають значну кількість домішок [1], показали принципову можливість отримання екстракційної фосфатної кислоти з залізовмісних руд. В процесі кислотного розкладання фосфоритів, які містять полуторні оксиди заліза та алюмінію, сполуки останніх переходять в розчин, з якого поволі кристалізуються у вигляді середніх фосфатнокислих солей, що призводить до значного погіршення технологічних параметрів у виробництві добрив внаслідок втрат корисного компоненту (P_2O_5) з фосфогіпсом і забивання фільтрів високодисперсними кристалами. Попередні дослідження показали, що для переробки бідних озалізнених фосфоритів необхідно підтримувати в процесі екстракції температуру не вище 60°С та надлишок сульфат-іонів. Вказані умови дозволяють підтримувати технологічні розчини у пересиченому стані без помітної кристалізації. Враховуючи сказане вище, представляло інтерес дослідити умови отримання екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) з бідних озалізнених фосфоритів без їх попереднього збагачення.

Постановка задачі. Метою експерименту є дослідження процесу кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів з метою отримання ЕФК в дигідратному режимі.

Результати роботи. Дослідження проводилися на зразку фосфоритної руди, хімічний склад якого наведено у табл.1.

Таблиця 1 – Хімічний склад зразків фосфоритів

Компоненти	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SiO_2
Хімічний склад, % мас.	16,4	7,76	2,2	25,9	1,83	4,1	30,1

Кислотне розкладання фосфоритів проводили у термостатованій склянці, що з мішалкою. У склянку заливали розраховану кількість кислого розчину, ідентичного розчину розбавлення у виробництві ЕФК. По досягненні заданої температури дозували 100 г фосфориту та перемішували протягом 30 хвилин. Після цього обережно по краплях додавали 93%-ву сульфатну кислоту для підтримання заданого надлишку SO_3 у рідкій фазі і продовжували перемішувати пульпу протягом 3-4 годин. Після закінчення розкладання пульпу фільтрували за допомогою вакуум-фільтра. Осад промивали водою (температура води 40-50°С).

Дана установка з достатнім ступенем наближення моделювала безперервний процес отримання ЕФК, оскільки на розкладання подавався розчин розбавлення, який складався з частини продукційної фосфатної кислоти та першого промивного розчину, 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 [2]. Коефіцієнт вилучення ($K_{вилуч}$) P_2O_5 розраховували за формулою:

$$K_{вилуч} = 100 - \frac{\left(P_2O_{5заг} - P_2O_{5вод}\right) \cdot Г}{P_2O_{5фосф}} \cdot 100,$$

де $P_2O_{5заг}$ – загальний вміст P_2O_5 у фосфогіпсі, % (по масі);

$P_2O_{5вод}$ – вміст водорозчинного P_2O_5 у фосфогіпсі, % (по масі);

$P_2O_{5фосф}$ – вміст P_2O_5 в сухому фосфаті, % (по масі);

$Г$ – гіпсове число, тобто вихід сухого фосфогіпсу на одиницю фосфату, частин (по масі).

Дослідним шляхом встановлено, що при безперервному процесі відбувалося накопичення домішок фосфатів заліза та алюмінію у розчині розбавлення. Однак, через 3-4 цикли кількість домішок у рідинній фазі стабілізувалася, і коефіцієнт вилучення залишався приблизно постійним.

Збільшенням вмісту SO_3 у рідкій фазі пульпи з 1,5 до 4,0% (по масі) вдавалося збільшити $K_{вилуч}$ з 50 до 90%. Це пов'язано з тим, що зі зростанням концентрації SO_3 стабільність пересичених по фосфатах заліза і алюмінію фосфатнокислих розчинів зростала, а ступінь соосаджування іонів HPO_4^{2-} з дигідратом сульфату кальцію, що кристалізувався, зменшувався. Подальше підвищення концентрації SO_3 не призводило до збільшення коефіцієнта вилучення P_2O_5.

Екстракція фосфатної кислоти з природних фосфатів та відділення її від сульфату кальцію – взаємопов'язані процеси. Порушення режиму одного з процесів призводить до погіршення показників іншого. Форма та розміри кристалів сульфату кальцію, що виділяються, залежать від структури останніх, розчинності, температури і концентрації кислоти, ступеня пересичення, умов зняття пересичення. Вказані параметри впливали також на інтенсивність процесів фільтрування фосфатної кислоти та промивки осаду сульфату кальцію, оскільки від них залежить в'язкість рідкої фази пульпи.

Дослідження впливу температури фільтрації та наявності затравочних кристалів на фільтрувальну здатність фосфогіпсу в умовах дигідратного режиму екстракції фосфатної кислоти проводили шляхом визначення часу проникання фільтрату через шар осаду на фільтрі Шота (пористість – 100) з площиною поверхні 8 $см^2$ при розрідженні 53,3 кПа. На основі отриманих даних розраховували умовну продуктивність першої зони наливних вакуум-фільтрів безперервної дії.

Встановлено, що з підвищенням температури процесу з 30 до 70°С відбувається цілком закономірне покращення технологічних показників фільтрації за рахунок покращення умов кристалізації дигідрату кальцію. При t > 70°С процес кристалізації фосфатів заліза та алюмінію починав переважати над розчиненням. Внаслідок високої дисперсності фосфатів заліза та алюмінію відбувалося забивання пор фільтра, і продуктивність фільтрації падала з 0,57 до 0,50 $т/м^2 \cdot год$.

З метою пошуку шляхів інтенсифікації процесу фільтрації фосфогіпсу була проведена серія дослідів з впливу затравки дрібних кристалів гіпсу на фільтрувальну здатність осаду. Встановлено, що введення затравочних кристалів у систему дозволяє поліпшити фільтруючі властивості фосфогіпсу. При кількості затравки приблизно 15 кг на 100 кг фосфориту продуктивність фільтрації зростала практично вдвічі у порівнянні з фільтрівністю без затравки, досягаючи величини 0,764 $т/м^2 \cdot год$. Подальше збільшення кількості затравочних кристалів призводило до зниження продуктивності фільтрації, оскільки розміри кристалів гіпсу зменшувалися внаслідок росту їх кількості.

Таким чином, для забезпечення можливості переробки фосфатної сировини зі співвідношенням R_2O_3: P_2O_5 >> 0,08 в ЕФК розкладання фосфоритів сульфатною кислотою вели при температурі 50-60°С з вмістом надлишкового SO_3 у продукційній кис-

лоті 3-4% (по масі). При цьому зменшувався ступінь переходу полуторних оксидів в рідку фазу в порівнянні з більш високою температурою, створювалися умови для збереження системи в метастабільному стані протягом тривалішого часу і скорочувалися втрати P_2O_5 з фосфогіпсом.

Це дозволило отримати без витрат на збагачення сировини фосфатну кислоту концентрацією 18-20% при ступені вилучення P_2O_5 89-92% (табл.2). Отриману кислоту можна переробляти в добриво амонізацією.

Таблиця 2 – Показники отримання ЕФК з фосфоритів

Параметри процесу	Показники
Температура процесу,˚С	50-60
Коефіцієнт, % вилучення відмивки виходу	 89-93 98-99 87-92
Витратні коефіцієнти на 1т P_2O_5 ЕФК, т фосфориту (P_2O_5) фосфориту у натурі сульфатної кислоти (мнг)	 1,12 6,8 3,2
Склад ЕФК, % P_2O_5 SO_3 Fe_2O_3 Al_2O_3 F	 18-20 3,5-4,5 1,4-1,6 1,0-1,2 1,3-1,6

Матеріальний баланс отримання ЕФК з досліджуваного фосфориту представлено на рис.1.

Баланс по полуторних оксидах (табл.3) свідчить про те, що при проведенні процесу екстракції фосфатної кислоти з дослідженого фосфориту основна частина полуторних оксидів, які перейшли у розчин, залишається у рідкій фазі у вигляді пересичених розчинів, і лише незначна їх частина (2,5-3,0% від кількості, що перейшла у рідинну фазу) втрачається у вигляді $RPO_4 \cdot 2H_2O$ (R= Fe, Al).

Таблиця 3 – Баланс по полуторних оксидах у процесі отримання ЕФК

Введено Fe_2O_3 на 100 г фосфориту	Виводиться Fe_2O_3, г			Розподілення Fe_2O_3, %		
	з ЕФК	з фосфогіпсом		ЕФК	фосфогіпс	
		нерозчинені мінерали	у вигляді фосфатів		нерозчинені мінерали	у вигляді фосфатів
7,76	3,23	4,41	0,12	41,6	56,8	1,6

Основна частина полуторних оксидів у фосфогіпсі – це нерозкладені залізо- та алюмовмісні мінерали. Внаслідок меншої розчинності фосфатів заліза у порівнянні з фосфатами алюмінію останні практично не кристалізуються в умовах отримання ЕФК з бідних фосфоритів, і основні втрати P_2O_5 виникають із-за полуторних оксидів заліза.

Отриману ЕФК досліджено на випаровування та перетворення в умовах зберігання. Для цього частина попередньо отриманої кислоти піддавалася упарюванню, інша – протягом місяця зберігалася у закритій ємності.

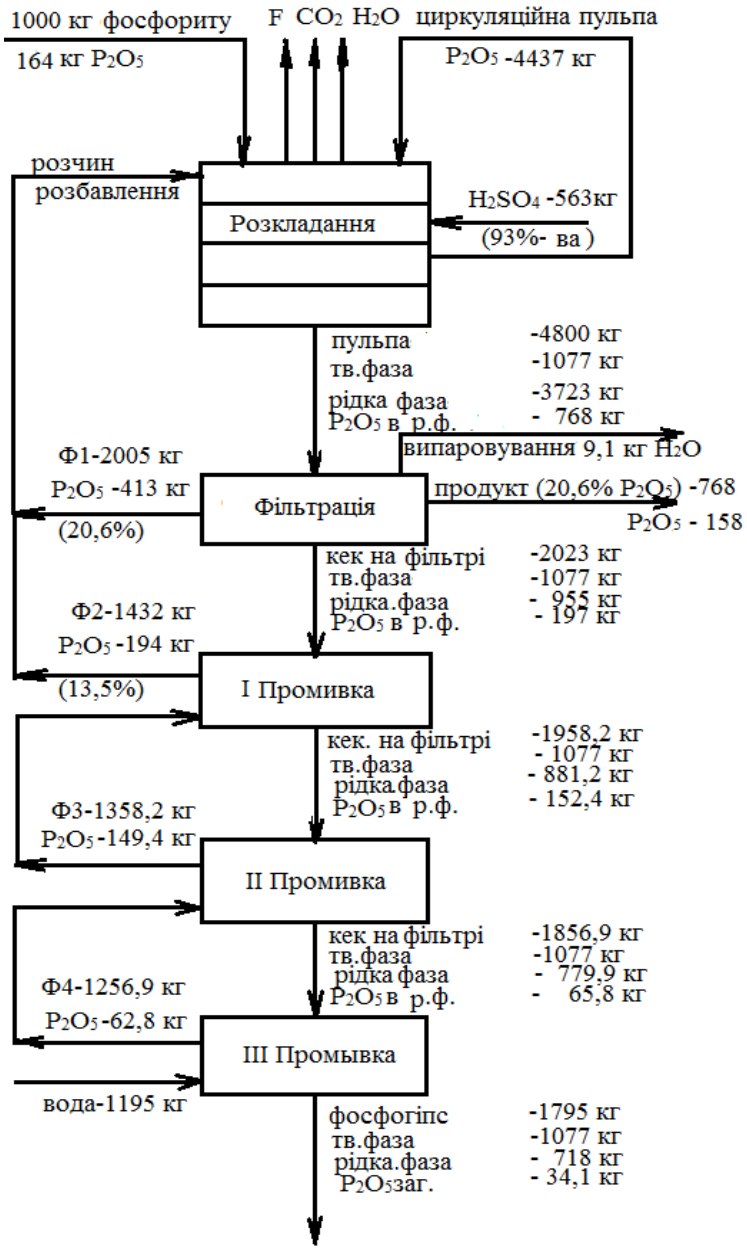

Рисунок 1 – Матеріальний баланс отримання ЕФК

При упарюванні екстракційної фосфатної кислоти кристалізація відбувалася відразу у процесі кипіння. Кількість осаду, склад якого наведено у табл.4, складала 1,6% від загальної маси упареної кислоти.

Таблиця 4 – Хімічний склад осаду, який виділився з упареної ЕФК

Кислота	Вміст в осаді, % (по масі)			
	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
Неупарена, після зберігання	11,3	5,48	1,16	24,5
Упарена (42,8% P_2O_5)	47,6	14,3	3,12	1,62

По мірі охолодження з кислоти виділявся білий кристалічний осад, який складався, головним чином, з суміші ізоморфних однозаміщених ортофосфатів заліза, алюмінію та кальцію, а також незначної кількості фосфатного ангідриду та напівгідрату. Піс-

ля відділення осаду кислота перетворювалася в дуже в'язку масу, втрачала текучість та ставала непридатною для подальшої переробки.

Висновки. Дослідження кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів зі співвідношенням R_2O_3: P_2O_5 >> 0,08 в ЕФК проводили в умовах, наближених до умов безперервного процесу розкладання в промислових умовах.

Встановлено, що при безперервному процесі екстракції відбуваються накопичення домішок фосфатів заліза та алюмінію у розчині розбавлення і падіння коефіцієнта вилучення P_2O_5 лише до 3-4 циклу, після чого концентрація фосфатів полуторних оксидів і коефіцієнт вилучення стабілізуються. Збільшенням вмісту SO_3 у рідкій фазі пульпи з 1,5 до 4,0% (по масі) можливо збільшити $K_{вилуч}$ P_2O_5 з 50 до 90%, що пов'язано з тим, що зі зростанням концентрації SO_3 стабільність пересичених по фосфатах заліза і алюмінію фосфатнокислих розчинів зростає, а ступінь співосаджування іонів HPO_4^{2-} з дигідратом сульфату кальцію, що кристалізується, зменшується.

Здійснення процесу екстракції при температурі 50-60°С з підтриманням надлишкового SO_3 у продукційній кислоті 3-4% (по масі) дозволяє отримати фосфатну кислоту концентрацією 18-20% при ступені вилучення P_2O_5 89-92%. Внесення затравочних кристалів в кількості 15:100 сприяє покращенню умов кристалізації та фільтрівності сульфату кальцію.

Отриману фосфатну кислоту слід переробляти у мінеральні добрива без попереднього упарювання та зберігання, оскільки перший процес веде до отримання дуже в'язкої маси, непридатної для подальшої переробки, другий – до значних втрат корисних речовин внаслідок випадіння значної кількості осаду, який складається, в основному, з суміші ізоморфних однозаміщених ортофосфатів заліза, алюмінію та кальцію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ларичева Л.П. Перспективні хімічні технології переробки природних фосфатів / Л.П.Ларичева, Л.В.Осіпова //Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2011. – Вип. 1 (16). – С.168-173.
2. Кельман Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений / Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. – М.: Химия, 1965. – 392с.

Надійшла до редколегії 18.03.2016.

УДК 628.16

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент
ЄЛАТОНЦЕВ Д.О., аспірант

Дніпродзержинський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ ЗВАЖЕНИХ РЕЧОВИН З МІСЬКИХ ТА ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦІЇ

Вступ. Зважені або завислі речовини (ЗР) є одними з найбільш розповсюджених забруднень як побутових, так і промислових стічних вод. У випадку міських стічних вод ЗР більшою частиною складаються з мінеральних домішок різноманітного походження дуже малого діаметра (близько 1-100 мкм). У промислових стоках (наприклад, фенольних) ЗР являють собою суміш мікроскопічних часточок коксу з мінеральними включеннями.

Дієвим методом доведення вмісту ЗР до чинних нормативів є використання неорганічних електролітів – коагулянтів [1-3].