

УДК. 661.63

Н.Волікова, канд.техн.наук

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

АЗОТНОКИСЛОТНА ПЕРЕРОБКА ФОСФОРИТІВ РАТНІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Розробка технологій по виробництву на основі власної фосфатної сировини є одним із перспективних напрямків забезпечення України фосфатною сировиною. Проведені аналіз хімічного та мінерального складів фосфоритів Ратнівського родовища, а також дослідження по азотнокислотному розкладу даної сировини показали доцільність її кислотної переробки. На основі проведених досліджень запропоновано технологію переробки фосфоритів Ратнівського родовища на складні фосфорні добрива – нітрофос та нітрофоску.

Сільськогосподарські землі України становлять 41,9 млн.га, у тому числі 31,2 млн.га ріллі. Для вирощування стабільних врожаїв сільськогосподарських культур в Україні необхідно забезпечити згідно з нормативами, розробленими інститутом ґрунтознавства і агрохімії ім. О.Н.Соколовського Української академії аграрних наук, внесення в орні землі таку кількість фосфорних добрив: 2,2млн.т (70 кг P_2O_5 /га) у 1995р., 2,6млн.т (82 кг P_2O_5 /га) у 2000р. і 2,8млн.т (89 кг P_2O_5 /га) у 2005р. [1]. Слід зазначити, що при відсутності або нестачі в ґрунті фосфору значно знижується ефективність калійних та азотних добрив.

Потужності заводів–виробників фосфорних добрив в Україні становлять 1,504млн.т. і до 1991р. були повністю завантажені. Зменшення щорічного виробництва і постачання фосфорних добрив протягом 1990-1995 років у 5,7 разів привело до зниження середньої кількості внесення P_2O_5 до 6 кг/га. За умови повного завантаження наявних потужностей виробництва твердих фосфорних добрив (1,2–1,3 млн. т P_2O_5) потрібно завозити 1,4 млн. т з апатитом або фосфоритами [2]. Досі потреба у фосфатній сировині в Україні забезпечувалася за рахунок поставок апатитового концентрату з Хібінських родовищ апатиту на Кольському півострові, які з 1991р. значно зменшилися.

Таким чином, перед Україною постала проблема забезпечення сільського господарства фосфорними добривами. Можливих джерел забезпечення України фосфатною сировиною є три: родовища апатитів та фосфоритів країн СНД, Аравійсько-Африканські родовища фосфоритів і власні, українські, родовища апатитів та фосфоритів. Розвиток власної фосфатної сировинної бази і розробка перспективних технологій для переробки та застосування добрив на основі власної фосфатної сировини є одним із стратегічно найперспективніших напрямків забезпечення України фосфатною сировиною.

До останнього часу в Україні фосфатна сировина не видобувалася, за винятком незначного попутного видобутку. В останні роки інститут ГРХІМПРОМ (м. Львів) за завданням Мінпрому України виконав аналіз сировинної бази України. Виявлено значні запаси зернистих фосфоритних руд у Рівненській та Тернопільській областях

(Маневич-Клеванська площа). У Рівненській області виділено дві ділянки мілкозалеглих покладів, придатних до відкритої розробки: Копиткове та Івачкове. Є запаси жовнових фосфоритів також у Волинській, Донецькій, Луганській, Сумській та інших областях.

Хоча фосфатні родовища України бідні за вмістом фосфору, але наявність у рудах титану, рідкісноземельних металів та економія на транспортних витратах при перевезенні сировини до переробних заводів забезпечують економічну доцільність їх розробки.

Одним з українських родовищ з найбільшим (в Україні) вмістом у руді P_2O_5 є Ратнівське родовище жовнівських фосфоритів, розташоване у Камінь-Каширському районі Волинської області. Фосфатна руда Ратнівського родовища представлена палеогеновими фосфоритами, четвертичними фосфоритами та желваками фосфоритів. Кількість желваків фосфоритів незначна, тому розглядати можливість їх промислової переробки недоцільно.

Згідно з даними інституту ГРХІМПРОМ хімічний склад палеогенових та четвертичних фосфоритів Ратнівського родовища такий: SiO_2 (79,02–84,20%), TiO_2 (0,10–0,17%), Al_2O_3 (1,08–2,03%), FeO (0,58–0,66%), Fe_2O_3 (0,41–0,54%), CaO (5,54–9,56%), MgO (0,21–0,28%), P_2O_5 (2,87–5,3%), Na_2O (0,24–0,51%), K_2O (0,51–0,7%), SO_3 (0,26–0,6%), S (0–0,26%), H_2O+ (0–0,5%), CO_2 (1,52–2,28%). Мінеральний склад представлений: кварцом, халцедоном (78,2–82,6%), карбонатами (2,6–4,5%), фосфатами (8,0–14,0%), польовими шпатами (1,2–1,6%), глауконітом (1,8–5,2%), піритом (до 0–0,3%).

Традиційним способом переробки фосфоритів є їх помел на фосфоритне борошно і внесення у такому вигляді до ґрунту. Фосфорити Ратнівського родовища використовувати таким способом не доцільно, оскільки:

- великий вміст SiO_2 може привести до значного погіршення якості ґрунтів вже через декілька років використання;
- P_2O_5 міститься у фосфоритах у цитраторозчинній формі, тобто застосовувати фосфоритне борошно як мінеральне добриво можна лише на кислих ґрунтах.

Промислова кислотна переробка передбачає розклад фосфатів кислотою (сірчаною або азотною) з подальшим отриманням фосфорної кислоти або фосфорних добрив. Якість кінцевого продукту, а також затрати на виробництво в значній мірі залежать від того, які компоненти сировини вступають у реакцію.

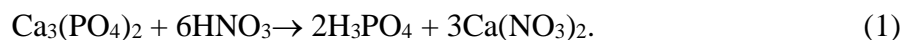
Тому проаналізовано хімічний та мінеральний склад Ратнівських фосфоритів з точки зору взаємодії їх компонентів з кислотами та між собою. Основна частка в складі фосфориту – SiO_2 (близько 80%), що представлений кварцом та халцедоном. Кварц – різновид кремнезему, який частково розкладається у HF . Халцедон – приховано-кристалічна форма кремнезему. Він взаємодіє з плавиковою кислотою та газоподібним HF , розчинний в лужних розчинах, реагує з багатьма оксидами (у твердій фазі) з утворенням силікатів. Карбонати ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$) розчиняються в кислотах з утворенням CO_2 . Польові шпати ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) в кислотах не розчинні. Глауконіт ($KFe(SiO_2)_3 \cdot H_2O$ або $(K_2O + MgO) \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) частково розчинний у соляній кислоті, повністю – у сірчаній та фосфорній кислотах. Але азотна кислота є пасивуючим агентом при розкладі залізомістких мінералів, складовою частиною яких є кремній. Це пояснюється тим, що при взаємодії азотної кислоти з глауконітом, утворюється щільна склоподібна плівка SiO_2 , яка зменшує як доступ кислоти до мінералу, так і зворотну дифузію продуктів реакції. Ця дія зберігається і при взаємодії мінералу в присутності іншого, більш активного розчинника (фосфорної та інших кислот) [3]. Пірит (FeS_2) розчинний в азотній кислоті при тонкому подрібненні, але його є дуже мало. Решту становлять фосфати.

У результаті проведеного аналізу Ратнівських фосфоритів встановлено, що основна частка домішок (80%) у цих фосфоритах не взаємодіє з кислотами, залишаючись

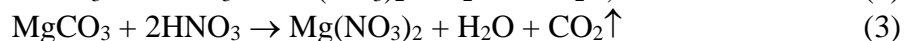
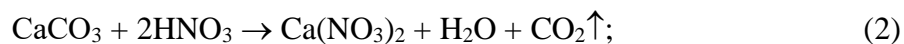
баластом. Склад розчинної у кислотах частини руди Ратнівського родовища такий: TiO_2 (0,63–0,81%), Al_2O_3 (5,16–12,86%), FeO (3,15–3,68%), Fe_2O_3 (1,96–3,42%), CaO (35,11–45,65%), MgO (1,0–1,77%), P_2O_5 (18,19–25,31%), Na_2O (1,15–3,23%), K_2O (2,44–4,50%), SO_3 (1,24–3,80%), S (0–1,24%), H_2O^+ (0–3,17%), CO_2 (9,63–10,89%). Вміст P_2O_5 у розчинній частині руди становить 18–25%, що відповідає його вмістові у традиційній фосфоритній сировині, яка використовується для кислотної переробки, і фосфорити Ратнівського родовища можна використати для виробництва фосфорної кислоти і фосфорних добрив.

Позитивним аргументом також є відсутність у складі Ратнівського фосфориту фтору F , який є дуже небезпечним забруднювачем. Внаслідок цього, по-перше, у пульпі не утворюється HF , єдина речовина, що при виробництві фосфорної кислоти взаємодіє з SiO_2 , і весь SiO_2 відходить у вигляді осаду із пульпи. По-друге, спрощується технологічна схема за рахунок вилучення обладнання для вловлювання та абсорбції фтору. По-третє, виключається можливість потрапляння фтору в атмосферу, стічні води та ґрунти (разом з добривами).

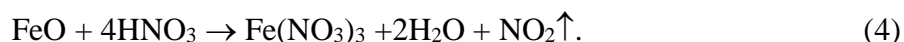
Як сировину для кислотно розкладу краще використовувати палеогенові фосфорити, у яких вміст P_2O_5 більший, ніж у четвертичних фосфоритів. Для цих фосфоритів частка нерозчинних мінералів становить 79,4% (кварц, халцедон, польові шпати). Решту (20,6%) становлять фосфат, розчинні (карбонати, пірит, оксиди та гідрооксиди заліза) та частково розчинні (глауконіт) домішки. Як реагент краще використовувати азотну кислоту, при взаємодії з якою не утворюються тверді продукти реакції. Основне рівняння розкладу фосфоритів Ратнівського родовища буде таким:



У розчинній частині сировини досить великий вміст карбонатів (близько 25%). Вони взаємодіють з азотною кислотою за такими рівняннями:



Мінерали, що містять двовалентне залізо, окислюються азотною кислотою з утворенням оксиду азоту [4]:



Значне виділення газової фази CO_2 та NO_2 негативно впливає на процес розкладу, утворюючи шумовиння та погіршуючи масообмін між реагентом та фосфатною сировиною. Крім того, оксиди азоту є токсичними речовинами, що приводить до необхідності очищення газів, які виходять з екстрактора. Також їх утворення зумовлює невірні витрати азотної кислоти [3]. Запобігти утворенню оксидів азоту можна внесенням природного діоксиду марганцю - піролюзиту або карбаміду.

Для підтвердження можливості використання фосфоритів Ратнівського родовища для кислотної переробки були проведені дослідження по їх азотнокислотному розкладу.

Сировина була попередньо розділена на фракції 0–250 мкм, 250–500 мкм та 500–1000 мкм шляхом розсіву на стандартних ситах з метою встановлення з якої фракції

буде найбільший вихід фосфорної кислоти. Досліди виконувалися при постійній температурі 50°C та інтенсивному перемішуванні. Тривалість розкладу становила 10 хв та 60 хв. Аналізувався вміст вільної азотної та фосфорної кислот та ступінь розкладу фосфориту. Результати дослідів подані у таблиці 1.

Як видно з таблиці 1, для фракції 0–250 мкм властиві найбільший відсоток прореагованої сировини та найбільший кількісний вихід фосфорної кислоти. Ці параметри зменшуються із збільшенням фракції. У якісному плані картина інша. За кількістю прореагованої сировини згідно з стехіометрією та вмістом чистого фосфату, було розраховане значення теоретичної кінцевої концентрації фосфорної кислоти, яке б

мало місце при розкладі неподіленої на фракції сировини. При порівнянні розрахованих значень з дослідними даними розкладу окремих фракцій виявилось, що із збільшенням фракції кількість прореагованої сировини зменшується, але відношення дійсної концентрації фосфорної кислоти до її розрахункового значення збільшується. Це означає, що при поділі на фракції до дрібнішої фракції потрапляє менше нерозчинних мінералів, але поряд з цим у розчинній частині фосфатної сировини більший вміст домішок. До крупнішої фракції потрапляє більше нерозчинного баласту, але у розчинній частині сировини більший, порівняно з дрібнішою фракцією, вміст фосфату. Відповідно у рідкій фазі азотнофосфорнокислотної пульпи менший вміст сторонніх домішок. Із збільшенням тривалості розкладу спостерігається зменшення концентрації фосфорної кислоти, що пояснюється тим, що спочатку концентрація фосфорної кислоти збільшується, але в міру нагромадження її в розчині вона починає взаємодіяти з домішками з утворенням нерозчинних фосфатів (FePO_4 , AlPO_4), що спричиняє втрати P_2O_5 .

Таблиця 1

Результати азотнокислотного розкладу фосфориту Ратнівського родовища

Фракція, мкм	0–250		250–500		500–1000	
	10	60	10	60	10	60
Час розкладу, хв.	10	60	10	60	10	60
Початкова концентрація HNO_3 , кг/м ³	82,08					
Початкова маса фосфориту	29,47	30,68	30,78	30,75	30,51	30,28
Кількість прореагованого фосфориту, % від початкової маси	20,88	20,34	10,14	11,06	9,34	9,36
Кінцева концентрація HNO_3 , кг/м ³	47,79	47,21	57,70	60,61	60,90	62,94
Кінцева концентрація H_3PO_4 , кг/м ³	8,61	8,16	6,8	5,89	6,35	5,90
Теоретична кінцева концентрація H_3PO_4 , кг/м ³	11,69	12,32	6,16	6,71	5,63	5,78
Ступінь розкладу фосфориту, %	73,65	66,23	110,38	87,78	112,79	102,8

При розкладі природного фосфату азотною кислотою утворюється розчин, який містить нітрат кальцію та вільну фосфорну кислоту. Залежно від методу подальшої переробки можна отримувати як однокомпонентні азотні та фосфорні, так і складні подвійні (N–P) або потрійні (N–P–K) добрива з широким діапазоном співвідношення живильних речовин. У цьому випадку азотна кислота використовується двохсторонньо: як джерело активного іону водню, і як носій азоту – один з елементів складного добрива. Проведені дослідження показали, що фосфорит Ратнівського родовища можна використати для комплексної переробки на складні добрива: нітрофос (азотно-фосфорне добриво) та нітрофоску (азотно-фосфорно-калійне добриво). Співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в розчинах після розкладу природних фосфатів азотною кислотою приблизно таке ж, як і у вихідній сировині [4], і для фосфориту Ратнівського родовища дорівнює: 1,8:1, тобто необхідно виводити з азотнокислотної витяжки частину кальцію або зв'язувати його в нерозчинні солі.

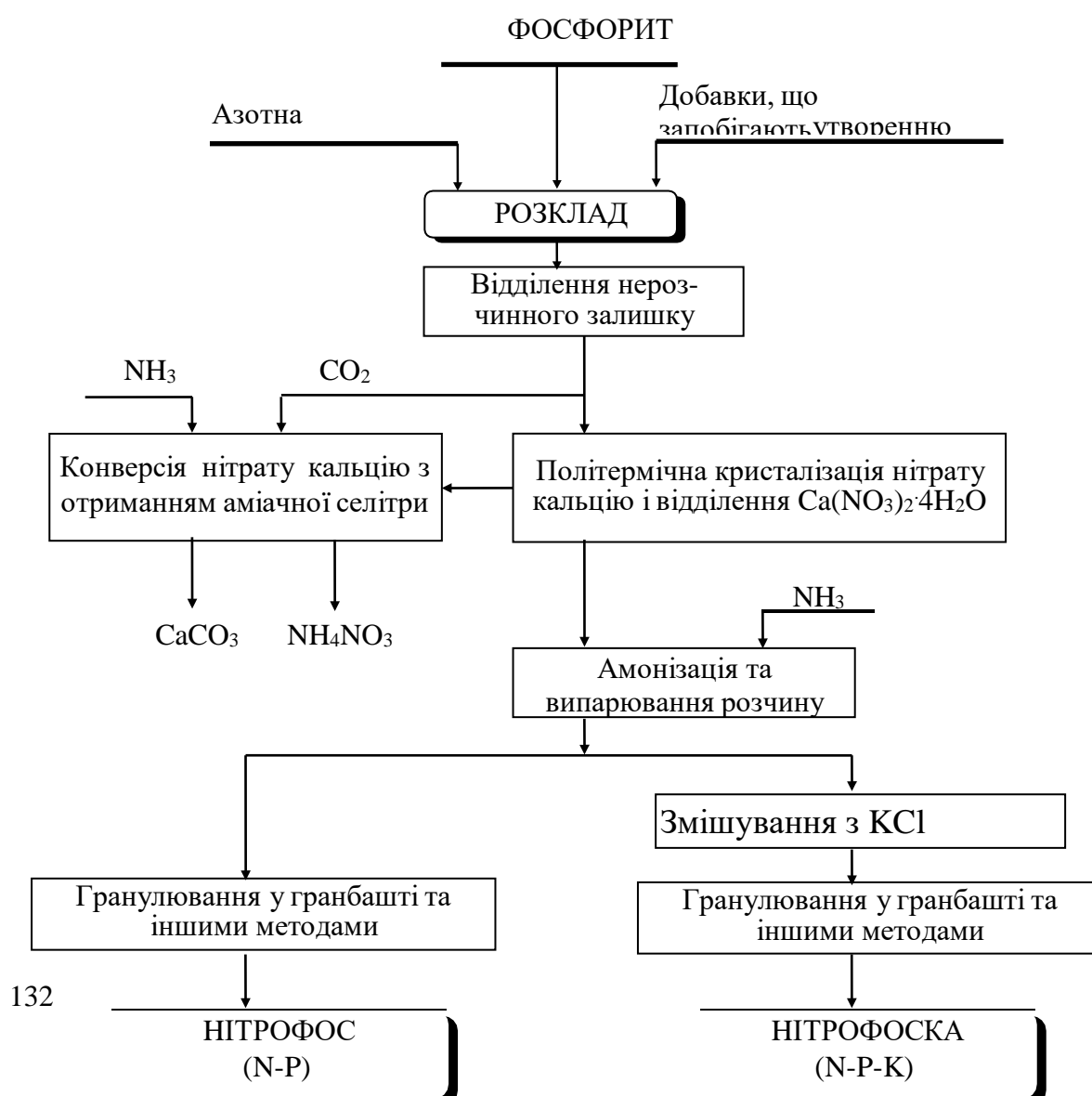
Традиційний технологічний процес [4] азотнокислотної комплексної переробки фосфатів має такі основні стадії:

- 1) розклад фосфориту азотною кислотою;
- 2) відділення кальцію з отриманого після розкладу фосфату розчину;
- 3) нейтралізація розчину аміаком (амонізація);

4) переробка нейтралізованого розчину на гранульоване добриво.

Азотнокислотний розклад рекомендується проводити з використанням 45–60% азотної кислоти.

Для фосфориту Ратнівського родовища при таких умовах внаслідок великої кількості нерозчинного баласту (у вигляді піску) утвориться малорухома суспензія, яку важко перемішувати і розділяти. Тому згідно з аналогією з сірчанокислотним процесом, при якому в пульпі присутня значна кількість твердої фази, запропоновано проводити розклад фосфориту реагентом слабшої концентрації при масовому співвідношенні між рідкою та твердою фазами: $P : T = 4 : 1$, нормі кислоти 120% від стехіометричної. При цьому масовий вміст у рідкій фазі азотної кислоти становитиме 7,5%, її концентрація $C = 77,92 \text{ кг/м}^3$. Запропонована схема комплексної переробки фосфориту Ратнівського родовища на складні добрива подана на рисунку 1.



132

Рис.1. Схема комплексної переробки фосфориту Ратнівського родовища

Дана схема відрізняється від традиційної зміною вузла розкладу фосфориту, яка викликана необхідністю переробки сировини, що містить велику кількість нерозчинного баласту, та вилученням обладнання для вловлювання та абсорбції фтору. Вузол розкладу фосфориту та відділення нерозчинного баласту складається з реактора, відстійника та фільтра. Розклад фосфориту здійснюють у реакторі, до якого завантажують фосфорит, азотну кислоту та оборотні технологічні розчини (з дільниці промивання піску). Також до реактора вносять добавки, які запобігають утворенню NO_2 : природний діоксид марганцю - піролюзит (1,5кг у перерахунку на MnO_2 на 1т фосфату) або карбаміду (2,5 кг на 1т сировини) [4]. Температуру процесу в реакторі підтримують на рівні 50–60°C. Час перебування пульпи у реакторі – 60хв при інтенсивному перемішуванні для забезпечення ступеню розкладу сировини не менше як 0.99. Більша тривалість розкладу недоцільна, оскільки фосфорна кислота починає взаємодіяти з домішками, і її вміст зменшується. Інтенсивне перемішування необхідне для підтримування високої швидкості реакції та запобігання осіданню піску на дно реактора. Азотну кислоту, що надходить для розкладу фосфориту попередньо доцільно використати для промивання кристалів тетрагідрата нітрату кальцію. З реактора азотнокислотна пульпа подається у відстійник, де відбувається осадження нерозчинного осаду. Освітлену рідину відбирають через верхній стік, а згущену суспензію видаляють з нижньої частини відстійника. Відстійник має конічне днище і обладнаний мішалкою з похилими скребками, що повільно обертається ($\approx 0,1$ об/хв), для неперервного переміщення осаду до центра днища (до розвантажувального отвору). Згущений осад направляється на фільтрування та промивання, а освітлений розчин – на кристалізацію нітрату кальцію.

Для вилучення з розчину надлишкового кальцію застосовується політермічна кристалізація нітрату кальцію, яка базується на зменшенні розчинності $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при зниженні температури до -10°C [4]. При цьому кристалізується тетрагідрат нітрату кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який після відділення та сушіння можна безпосередньо використати як добриво або переробити на аміачну селітру NH_4NO_3 . Така низька температура виморожування нітрату кальцію запропонована для того, щоб при подальшій обробці отримати у добриві P_2O_5 частково або повністю в водорозчинній формі. Це викликає додаткові енергетичні затрати, але дозволяє використовувати добрива на будь-яких ґрунтах та збільшити їх засвоюваність рослинами. Даліазотнофосфорнокислотний розчин нейтралізується аміаком NH_3 , випарюється, а при виробництві нітрофоски змішується з хлоридом калію. Потім розчин подається на гранулювання. Готові добрива відвантажуються споживачеві.

При потребі отримувати на одному підприємстві складні фосфорні добрива та фосфорну кислоту доцільно перед процесом розкладу розділити фосфорит на фракції: до 250 мкм і понад 250 мкм. Дрібнішу фракцію можна використати для виробництва добрив, крупнішу - для отримання фосфорної кислоти, тому що розчинна частина крупнішої фракції містить менше сторонніх домішок, а зменшення затрат на очищення

розчину від розчинних домішок компенсує витрати на його відділення від нерозчинного балансу.

Висновки

1. Аналіз хімічного та мінерального складів та дослідження по азотнокислотному розкладу фосфатної руди Ратнівського родовища виявили, що дану сировину доцільно використовувати для кислотної переробки на фосфорну кислоту та фосфорні добрива.
2. Розроблено схему комплексної азотнокислотної переробки фосфоритів Ратнівського родовища на комплексні добрива.

Development of technologies for fertilizer production from domestic phosphate stuff is one of the most perspective trends for providing Ukraine with phosphate stuff. Analysis of chemical and mineral composition of Ratno deposit phosphoritus is made and investigations conducted on decomposition of the given stuff by means of nitric acid showed the expediency of its acid processing. According to the investigations conducted the technology of processing of Ratno deposit phosphoritus into complex phosphorus fertilizers – nitrophos and nitrophoska is suggested.

Література

1. Астрелін І.М., Богачов В.Г., Гладушко В.І. Золотарьов О.Є., Маркелов І.С. Стан і перспективи розвитку виробництва фосформвмісних добрив в Україні // Хімічна промисловість України.- 1996. №3.- С.69-72.
2. Гладушко В.І., Астрелін І.М. Фосфорні добрива: Екологічні аспекти виробництва і використання в Україні // Хімічна промисловість України.- 1996. №6.- С.37-42.
3. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / Под ред. А.Л.Гольдинова и Б.А. Копылева. – Л.: Химия, 1982.– 207 с.
4. Соколовский А.А., Унаньянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1977.– 376 с.

Одержано 15.01.2002 р.