

## РОЗДІЛ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 631.632

ЛАРИЧЕВА Л.П., к. т.н., доцент  
ВОЛОШИН М.Д. д.т.н, професор  
ДУБИК О.С., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТОНИНИ ПОМЕЛУ НА ПРОЦЕС КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДАННЯ ФОСФОРИТІВ

**Вступ.** Фосфатні руди відрізняються умовами утворення і характеризуються великою різноманітністю хіміко-мінералогічного складу. Значна частина українських фосфоритів відноситься до «бідних» (6-12%  $P_2O_5$ ), що містять значну кількість домішок, які по-різному впливають на процес кислотного розкладання, а значить, і на умови переробки їх в добрива. Розмелювання вихідної руди дозволяє вивільнити з міцних конгломератів мінерали, що входять до її складу. Враховуючи слабку розкristалізованість фосфатної складової фосфориту і надзвичайну дисперсність його включень у породотворюючі мінерали, представляло інтерес дослідити вплив тонини помелу сировини на повноту її кислотного розкладання.

**Постановка задачі.** Метою експерименту стало дослідження процесу розкладання низькоякісних фосфоритів фосфатною та сульфатною кислотами в залежності від ступеня їх подрібнення.

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

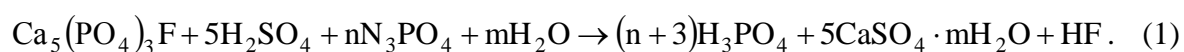
Таблиця 1 – Хімічний склад фосфориту

Хімічний склад, % мас.							
Компоненти	$P_2O_5$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$CO_2$	$SiO_2$
Зразок 1	14,9	1,75	1,36	34,9	2,99	18,4	13,5

Сульфатнокислотна екстракція у різних її варіантах є основним методом отримання фосфатної кислоти, яку використовують для виробництва концентрованих фосфорних та комплексних добрив.

Виробництво фосфатної кислоти методом сульфатнокислотної екстракції зводиться до розкладання природних фосфатів сульфатною кислотою з наступною фільтрацією отриманої пульпи для відділення фосфатної кислоти від осаду, який являє собою нерозчинний сульфат кальцію. Частина основного фільтрату та фільтрат, що утворюється при промивці осаду на фільтрі, повертають у екстрактор для забезпечення достатньої рухомості пульпи при її перемішуванні та транспортуванні. Масове відношення між фазами (P : T) підтримують у межах 1,7:1-2,5:1 [1].

Розкладання природного фосфату з метою отримання екстракційної фосфатної кислоти проводять сумішню водних розчинів сульфатної та фосфатної кислот за сумарним рівнянням [1]:

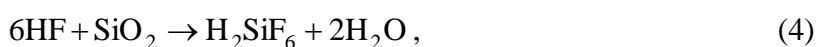


В залежності від температури та концентрації фосфатної кислоти сульфат кальцію осаджується у вигляді дигідрату ( $m=2$ ) –  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гіпс), напівгидрату ( $m=0,5$ ) –  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  або ангідриту ( $m=0$ ) –  $CaSO_4$ .

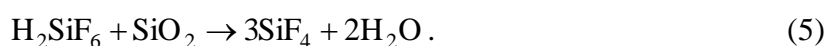
Домішки, які містяться в фосфоритах, також вступають в реакцію з кислотами. Сполуки заліза і алюмінію переходять у розчин, з якого повільно кристалізуються у вигляді комплексних солей. Алюміній утворює амоній фосфат, який перетворюється в комплексні фосфати кальцію і алюмінію ( $(\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{CaAl}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O})$ ). Аморфний фосфат заліза  $\text{FePO}_4$  утворюється тільки при високому вмісті  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у рідкій фазі [1].



Одночасно з реакціями (1)-(3) відбувається кислотне розкладання нефеліну, глауконіту, каоліну та інших мінералів, які містяться у фосфориті, з утворенням сульфатів та двооксиду кремнію. Двооксид кремнію реагує з фторидом водню, що утворився за реакцією (1), з утворенням кремнефтористоводневої кислоти:



яка частково виділяється у газову фазу у вигляді евімолекулярної суміші  $2\text{HF} + \text{SiF}_4$ . Ступінь виділення фтору у газову фазу збільшується з підвищенням температури. Тетрафторид утворюється також при взаємодії  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  з  $\text{SiO}_2$  (при надлишку  $\text{SiO}_2$ ):



Швидкість розкладання природних фосфатів мінеральними кислотами є функцією багатьох факторів, зокрема, хіміко-мінералогічного складу і фізичної структури фосфатної сировини.

Досліди по розкладанню фосфориту проводилися у термостатованому стакані ємністю  $500 \text{ см}^3$ , обладнаному мішалкою. Необхідна температура процесу підтримувалася за допомогою електричного нагрівального елементу. Контроль температури в реакційній зоні здійснювався за допомогою контактного та контрольного термометрів.

Методика проведення експерименту полягає в наступному. У термостатований стакан заливали наважку кислоти, нагрівали до заданої температури і при перемішуванні вводили 50 г досліджуваного зразка руди, отриманого шляхом розсіювання фосфориту на ситах.

Для визначення тонини помелу використовувалися сита з номерами: №1; №3; №3,5; №4,5; №5,5. Номер сита означає діаметр отворів сита. Фракція фосфориту, крупніша за номер сита, залишалася на ситі; більш дрібна – просіювалася скрізь отвори. Таким чином утворювалися фракції, тонина помелу яких відповідала номеру сита.

Протягом всього часу розкладання фосфориту періодично проводили відбір проб для аналізу рідкої фази на вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за відомими методиками [2].

Вивчення впливу тонини помелу на процес кислотного розкладання фосфоритів проводили при температурі  $40\text{-}80^\circ\text{C}$ , концентрації фосфатної кислоти 10-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , концентрації сульфатної кислоти 1-6% (в перерахунку на  $\text{SO}_3$ ), тривалості процесу 10-300 хвилин.

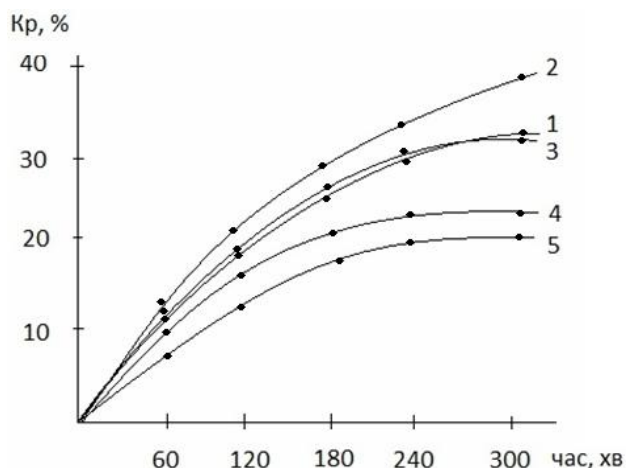
Досліди показали, що із збільшенням тонини помелу ступінь вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$  фосфатною кислотою з домішкою 1-4%  $\text{SO}_3$  (рис.1) зростає, як і у випадку застосування тільки сульфатної кислоти. Це є цілком логічним, тому що зі збільшенням ступеня подрібнення відбувається вивільнення фосфатовмісних мінералів, які представлені у фосфориті, в основному, фторгідроксидкарбонатапатитом та трикальцієвою сіллю фос-



Рисунок 1 – Залежність ступеня вилучення (Кр)  $P_2O_5$  фосфориту від тонины помелу

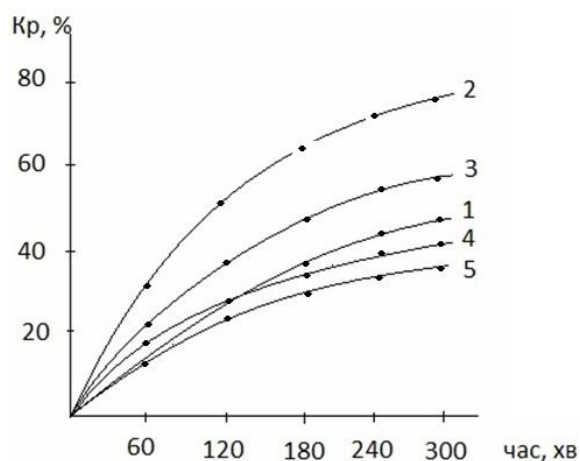
30 хвилин від тонины помелу представлена на рис.2-3.

У випадку розкладання домішкових мінералів, які містять залізо та алюміній у вигляді полоторних оксидів  $R_2O_3$ , сумішшю фосфатної та сульфатної кислот результати не є однозначними. При розмелюванні зразка руди ступінь розкладання зростає тільки для зразка 2 (-0,25 + 0,16 см) при дослідженні ступеня вилучення  $Fe_2O_3$  (рис.2) та зразків 2 (-0,25 + 0,16 см) і 3 (-0,16 + 0,10 см) при дослідженні ступеня вилучення  $Al_2O_3$  (рис.3). Для зразків 4, 5 з тониною помелу менше ніж 0,10 мм ступінь розкладання зменшується.



1 – вихідна руда (-0,25 см),  
2 – (-0,25 + 0,16 см), 3 – (-0,16 + 0,10 см),  
4 – (-0,10 + 0,05 см), 5 – (-0,05 см)

Рисунок 2 – Залежність ступеня вилучення (Кр)  $Fe_2O_3$  фосфориту від його гранулометричного складу



1 – вихідна руда (-0,25 см),  
2 – (-0,25 + 0,16 см), 3 – (-0,16 + 0,10 см),  
4 – (-0,10 + 0,05 см), 5 – (-0,05 см)

Рисунок 3 – Залежність ступеня вилучення (Кр)  $Al_2O_3$  фосфориту від його гранулометричного складу

Зниження ступеня і швидкості розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів в міру зменшення розміру часток пояснюється тим, що при розсіюванні зразка руди стала класифікація його мінералогічного складу. У більш великі класи потрапили тверді мінерали, але ті, що легко розкладаються у суміші кислот, а в дрібні – досить крихкі, але ті, що повільно розкладаються. В зразках 2-3 із залізовмісних мінералів переважають кислоторозчинні гідроксиди заліза, в зразках 4-5 – менш розчинний гематит. Алюмовмісні мінерали фосфориту представлені, в основному, глинистими матеріалами з групи гідрослюд, які повільно розчиняються у фосфатній кислоті (зразки 4-5) на відмі-

фатної кислоти  $Ca_3(PO_4)_2$ , з міцно зцементованих конгломератів фосфатної складової з домішками, і збільшується їх доступність для кислот.

Залежність ступеня розкладання залізо- і алюмовмісних мінералів сумішшю фосфатної (17%  $P_2O_5$ ) і сульфатної (2%  $SO_3$ ) кислот при температурі  $60^{\circ}C$  і тривалості процесу екстракції

ну від ліпше розчинених монтморилониту та каолініту, що присутні поряд з гідрослюдами у зразках 2-3.

**Висновки.** Показано, що в процесі кислотного розкладання низькоякісних фосфоритів ступінь вилучення  $P_2O_5$  сумішшю фосфатної та сульфатної кислот зростає зі зменшенням тонины помелу, на відміну від характеру розкладання домішкових залізо- та алюмовмісних мінералів. При зменшенні тонины помелу нижче 1,6 мм відбувалося помітне зниження ступеня вилучення полуторних оксидів заліза та алюмінію в рідку фазу, що пояснюється тим, що при розсіюванні руди відбувалася класифікація мінералогічного складу останньої. У більш великі класи потрапили тверді мінерали, що легко розкладаються кислотами (гідроксиди заліза, монтморилонит, каолініт), в дрібні – крихкі, що розкладаються повільно (гематит, гідрослюди).

При створенні нових енергоефективних технологій переробки низькоякісних фосфоритів слід враховувати хіміко-мінералогічний склад руди для запобігання зайвих енергетичних втрат на її розмелювання.

#### 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., Ошерович Р.Х. – М.: Химия, 1965. – 392с.

*Надійшла до редколегії 31.10.2016.*

УДК 661.152.4

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент  
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор

Дніпровський державний технічний університет

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА З ВІДХОДІВ ОЧИСНИХ СПОРУД З ДОБАВКОЮ ОПАЛОГО ЛИСТЯ**

**Вступ.** Вирішення проблеми утилізації відходів та підвищення ефективності роботи міських очисних споруд є одним з першочергових завдань екологічної безпеки не тільки України, але й багатьох інших провідних країн світу, зокрема Євросоюзу. Світовий досвід використання технології анаеробної переробки осадів стічних вод та інших органічних відходів для одержання біогазу свідчить про рентабельність і перспективність її впровадження [1, 2]. Проте одним з невирішених питань застосування біогазових установок в Україні є інтенсифікація процесу зброджування та збільшення виходу біогазу.

Анаеробне зброджування – складний мікробіологічний процес мінералізації, в ході якого органічна речовина без доступу повітря трансформується в газоподібний метан ( $CH_4$ ) та діоксид вуглецю ( $CO_2$ ). Цей процес умовно можна поділити на три основні стадії: гідроліз, утворення кислот (кислотогенна стадія) і утворення метану (метаногенна стадія). Продукти метаболізму кожної стадії є субстратом для наступної стадії [3].

Використання методу диспергування вихідної сировини, тобто тонкого подрібнення, призведе до утворення гомогенізованої маси, що сприятиме безперешкодному обміну речовин на поверхні розділу рідкої та твердої фази, є запорукою високої актив-