РОЗДІЛ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 631.632

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н., доцент
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
ГУШУЛЕЙ Г.О., здобувач вищої освіти

Дніпровський державний технічний університет

ПРОЦЕС РОЗКЛАДАННЯ АЛЖИРСЬКИХ ФОСФОРИТІВ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Вступ. В Україні на підприємствах, що виготовляють мінеральні добрива, в основному застосовують сульфатно-кислотний метод переробки фосфоритів. Даний метод має суттєвий недолік – значні відходи у вигляді фосфогіпсу, який складається у відвали і забруднює навколишнє середовище.

Перспективним напрямком переробки фосфоритів є нітратно-кислотне розкладання з отриманням мінеральних добрив. Нітратно-кислотна переробка фосфоритів полягає в розкладанні фосфатної сировини нітратною кислотою з подальшою переробкою утвореного розчину (витягу), який містить нітрат кальцію і вільну фосфатну кислоту. Залежно від методу переробки витягу можна отримувати як прості нітратні і фосфатні добрива, так і складні подвійні або потрійні добрива з найширшим діапазоном співвідношення поживних речовин.

Розкладання фосфоритів нітратною кислотою є складним процесом, який відноситься до категорії гетерогенних процесів розчинення твердих тіл в рідині, що відбуваються на поверхні розділу твердої і рідкої фаз. Процес протікає згідно з наступним основним рівнянням [1]:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HNO_3 = 3H_3PO_4 + 5Ca(NO_3)_2 + HF. \quad (1)$$

Розкладання домішок нітратною кислотою здійснюється за рівняннями (2)-(4):

$$(Mg,Ca)CO_3 + 2HNO_3 = (Mg,Ca)(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O, \quad (2)$$

$$R_2O_3 + 6HNO_3 = 2R(NO_3)_3 + 3H_2O, \quad (3)$$

$$CaF_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HF, \quad (4)$$

де $R - Fe$, Al.

У результаті утворюється нітратно-кислотний витяг – складна багатокомпонентна система, до складу якої входять: фосфатна кислота, вода, нітрати кальцію і магнію, надлишок нітратної кислоти. Окрім цього, в розчині можуть бути присутніми нітрати і карбонати магнію, заліза, алюмінію і рідкоземельних металів, сполуки стронцію і натрію. При цьому вміст полуторних оксидів заліза та алюмінію в фосфатах, які застосовуються для нітратно-кислотної переробки, має значно менше значення, ніж для сульфатно-кислотної, внаслідок більш низької їх розчинності в нітратній кислоті [2].

Природні фосфати різних родовищ різняться за своїми фізичними й хімічними властивостями в залежності від мінералогічного складу, структури, вмісту домішок. Відповідно і кислотне розкладання фосфатів має свої особливості в залежності від мінералогічного складу сировини. Перехід на нові види сировини потребує додаткових досліджень хімізму та кінетики процесів, що відбуваються.

В останній час дещо змінилася сировинна база для виробництва мінеральних добрив. Алжирські фосфорити все частіше використовуються вітчизняними підприємствами для отримання екстракційної фосфатної кислоти та добрив. Знання оптимальних

технологічних умов та особливостей здійснення процесу сприяє отриманню більш якісної продукції з найменшими матеріальними та енергетичними витратами, тому дослідження нітратно-кислотного розкладання алжирських фосфоритів у залежності від технологічних умов є актуальними.

Постановка задачі. Метою роботи стало дослідження процесу розкладання алжирських фосфоритів нітратною кислотою у залежності від технологічних параметрів – температури, концентрації нітратної кислоти, тривалості процесу.

Результати роботи. Дослідження проводилися на зразках фосфоритної руди наступного хімічного складу, % мас.: P_2O_5 – 29,40; Fe_2O_3 – 0,21; Al_2O_3 – 0,22; CaO – 48,17; MgO – 0,69; CO_2 – 7,19; SiO_2 – 7,82.

Кислотне розкладання фосфориту здійснювали на установці, яка складалася з термостатованого реактора ємністю 500 см^3, обладнаного мішалкою. Температура процесу підтримувалася за допомогою електричного нагрівального елемента та контактного термометра. Відбір проб для аналізу здійснювався у перші 30 хв. через кожні 5 хв., потім – через кожні 30 хв.

При кислотному розкладанні фосфоритів відбуваються наступні процеси: дифузія іонів кислоти до поверхні часток природного фосфату; взаємодія природних фосфатів з кислотою; дифузія продуктів реакції у рідку фазу; утворення кристалів нової фази; осадження нової фази на поверхні фосфату, що не прореагував. Характер протікання вказаних процесів і швидкість розкладання природних фосфатів мінеральними кислотами є функцією багатьох факторів: концентрації кислоти, температури, співвідношення рідкої і твердої фаз, мінералогічного складу і фізичної структури фосфатної сировини. Тому представляло інтерес дослідити фізико-хімічні закономірності процесу розкладання алжирських фосфоритів нітратною кислотою.

Дослідження проводили при температурі 35-75°С, концентрації нітратної кислоти 35-70% при загальній тривалості процесу 90 хв.

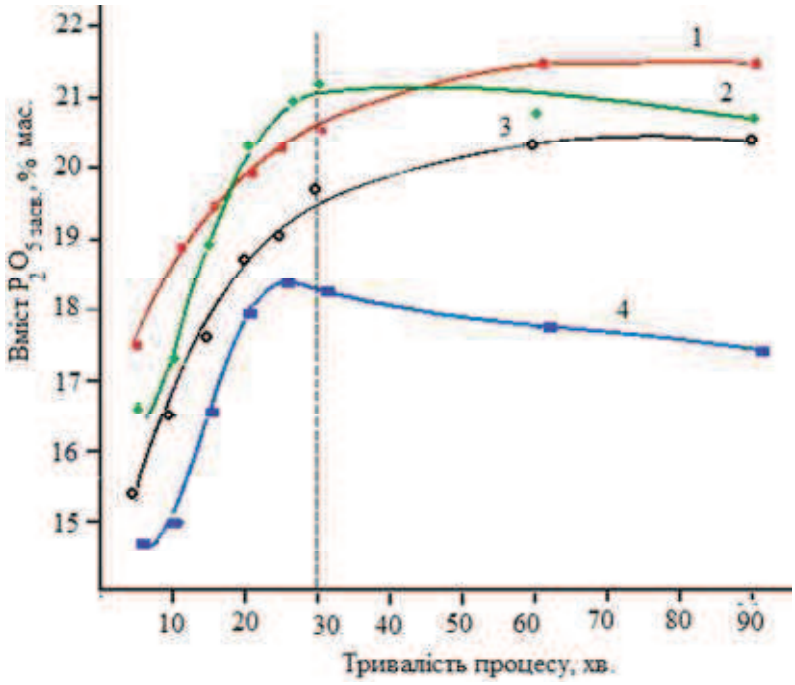
Кількість нітратної кислоти, що застосовується для обробки фосфоритів, суттєво впливає на швидкість реакції розкладання трикальційфосфату і ступінь вилучення P_2O_5 в розчин. Для переходу в розчин всієї кількості P_2O_5, що міститься у фосфаті, та протікання процесу з постійною швидкістю розкладання проводили в присутності 2-5% надлишку нітратної кислоти проти стехіометричної кількості ($HNO_3 : CaO$ = 2:1).

Експериментальні дані залежності вмісту засвоюваної P_2O_5 від тривалості процесу при різних температурах (t = 35, 55, 75°С) та концентраціях нітратної кислоти (45, 55, 60, 70% мас.) наведено на рис.1-3.

Процес розкладання алжирського фосфориту нітратною кислотою відбувається дуже швидко. Головна частина фосфориту розкладається в перші 30 хв., а потім процес йде доволі повільно. У дослідженому інтервалі концентрацій збільшення вмісту HNO_3 веде до зменшення концентрації $P_2O_{5засв.}$. При концентрації нітратної кислоти 70% (рис.1) відбувається помітна кристалізація фосфатів з розчину, що призводить до значних втрат P_2O_5.

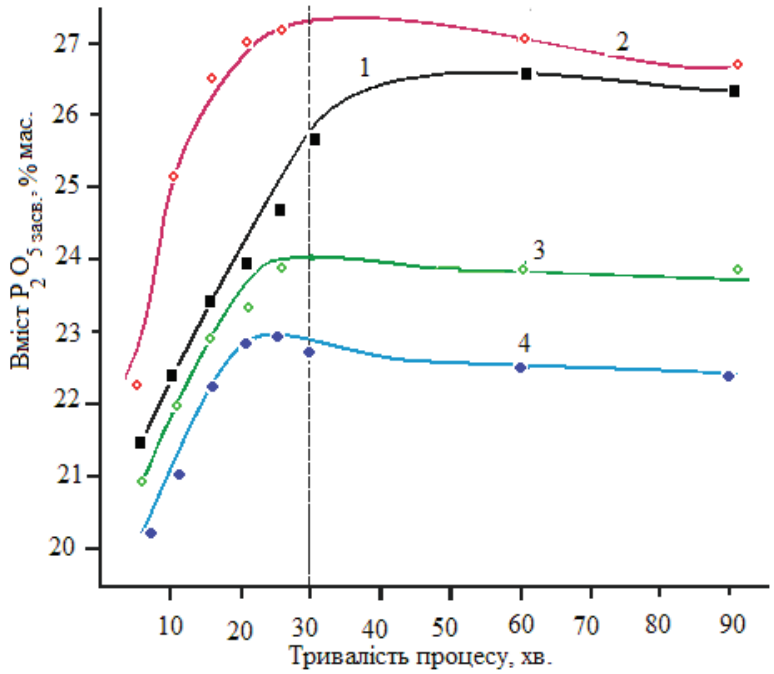
Залежність вмісту засвоюваної P_2O_5 від тривалості процесу при температурі 55°С і різній концентрації нітратної кислоти зображено на рис.2. Процес розкладання фосфориту нітратною кислотою при t = 55°С також, як і при 35°С, відбувається в перші 30 хв. екстракції. При подальшому веденні процесу приросту вмісту $P_2O_{5засв.}$ не відбувається. На відміну від даних, наведених на рис.1, при температурі 55°С ступінь вилучення P_2O_5 значно вищий, і $P_2O_{5засв.}$ складає від 22,5 до 27% мас. При цьому найкращі

результати отримано при концентрації HNO_3, що дорівнює 55% мас. Аналогічні залежності отримано і для температури 75°С (рис.3).



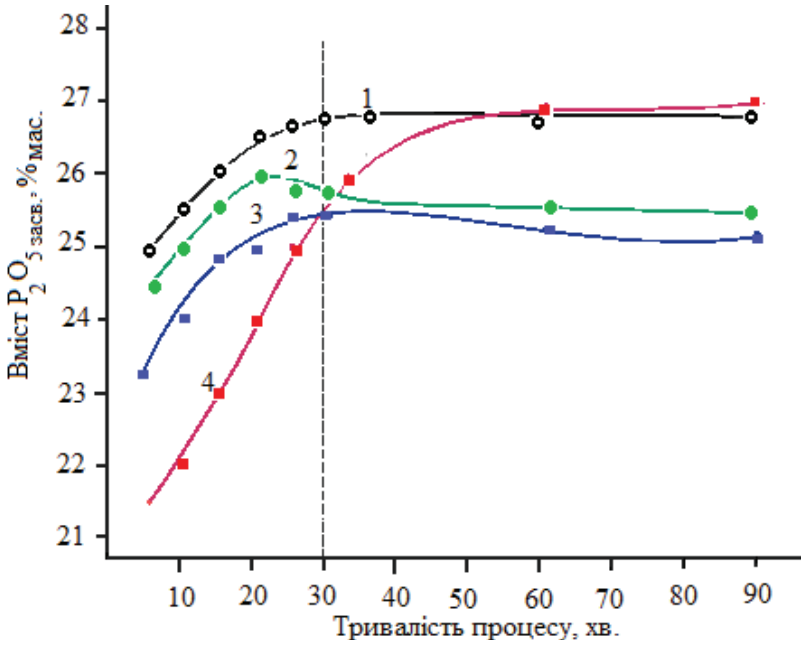
1 – 45 % HNO_3, 2 – 55 % HNO_3, 3 – 60 % HNO_3, 4 – 70 % HNO_3

Рисунок 1 – Залежність вмісту $P_2O_{5\,засв.}$ від тривалості процесу при різних концентраціях HNO_3 при температурі t = 35°С



1 – 45 % HNO_3, 2 – 55 % HNO_3, 3 – 60 % HNO_3, 4 – 70 % HNO_3

Рисунок 2 – Залежність вмісту $P_2O_{5\,засв.}$ від тривалості процесу при різних концентраціях HNO_3 при температурі t = 55°С



1 – 45 % HNO_3, 2 – 55 % HNO_3, 3 – 60 % HNO_3, 4 – 70 % HNO_3

Рисунок 3 – Залежність вмісту $P_2O_{5\,засв.}$ від тривалості процесу при різних концентраціях HNO_3 при температурі t = 75°С

Дослідження залежності ступеня вилучення P_2O_5 від концентрації нітратної кислоти при різних температурах показали, що оптимальна концентрація нітратної кислоти при розкладанні фосфоритів складає 50-55% мас. При цій концентрації найбільший ступінь вилучення P_2O_5 (92,45% мас.) відбувається при температурі процесу 55-60°С, яка є оптимальною для нітратно-кислотного розкладання алжирських фосфоритів, і тривалості процесу 30 хв.

Зазвичай при нітратно-кислотному розкладанні фосфоритів в концентраційному інтервалі, що застосований у експерименті, ступінь вилучення P_2O_5 в розчин залежить від концентрації нітратної кислоти несуттєво. Зменшення ступеня вилучення P_2O_5 з алжирського фосфориту при збільшенні концентрації HNO_3 з 45 до 70% мас. може бути пояснене підвищенням в'язкості розчину, що погіршує умови протікання технологічного процесу.

Висновки. Дослідження процесу нітратно-кислотного розкладання алжирського фосфориту від технологічних параметрів показали принципову можливість застосування вказаного процесу для отримання нітратно-фосфатних добрив за більш економічною, практично безвідходною технологією. Оптимальними технологічними параметрами процесу є: концентрація нітратної кислоти 50-55% мас., температура 55-60°С при тривалості процесу 30 хв. При цих умовах, а також у присутності 2-5% надлишку нітратної кислоти проти стехіометричної кількості ($HNO_3 : CaO$ = 2:1) досягається найбільший ступінь вилучення P_2O_5 – 92,45% мас.

Перспективність нітратно-кислотного методу полягає також в можливості комплексної переробки фосфатної сировини незалежно від якості вихідного фосфориту.

Домішки, присутні у фосфориті, зокрема полуторні оксиди заліза та алюмінію, гірше розчиняються у нітратній кислоті, ніж у сульфатній і не впливають суттєво на процес.

ЛІТЕРАТУРА

1. О переработке сирийских фосфоритов азотнокислотным методом / Б.А.Дмитревский, Е.Б.Ярош, А.Дахил, С.К.Цветков // Известия. – 2007. – №2. – С.30-32.
2. Кононов А.В. Основы технологии комплексных удобрений / А.В.Кононов, В.Н.Стерлин, Л.И.Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320с.

Надійшла до редколегії 28.12.2017.

УДК 604.4+547.455.633

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ЧЕТВЕРИКОВА К.С., магістр
ТРІШИНА В.Ю., магістр
ШКВИРЕНКО Л.А., магістр

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНИХ ОРГАНОЛЕПТИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ФРУКТОВОЇ ПАСТИЛИ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ВІТАМІНІВ

Вступ. Виробництво збивних кондитерських виробів є складним, важким для управління процесом. Розширення й удосконалення їх виробництва вимагає пошуку спрощеної технології: скорочення тривалості технологічних стадій, у тому числі підготовчих операцій і структуроутворення збивних кондитерських виробів, скорочення виробничих площ і енергоресурсів, підвищення стабільності системи і поліпшення якості готової продукції [1].

Вміст найважливіших нутрієнтів в них незначний, що суттєво знижує їх харчову цінність. Нові технології, засновані на застосуванні фізіологічно функціональних інгредієнтів природного походження, дозволяють заповнити дефіцит незамінних харчових речовин і розширити асортимент продуктів функціонального призначення.

На сьогоднішній день представляє інтерес фруктова пастила з додаванням вітамінів та додаткової клітковини. Клітковина є одним з компонентів сировини даного продукту, яка є відходами від зброджуваної рослинної сировини виробництва напоїв [2].

Постановка задачі. Метою роботи є розробка покращеної технології виробництва пастили за допомогою додавання до її складу вітамінів; вдосконалення рецептури дієтологічної пастили; визначення оптимальних технологічних параметрів процесу приготування продукту; збагачення продукту важкозасвоюваними вуглеводами зі зменшенням калорійності; зменшення собівартості продукту та розширення асортименту виробів за рахунок сировинної бази України.

Результати роботи. У ході роботи проведено ряд фізико-хімічних досліджень удосконаленої рецептури фруктової пастили шляхом введення до її складу жиророзчинних вітамінів А, Е та вітаміну С: кислотність, вологість, вміст цукру. Дослідження направлені на визначення строку реалізації продукту та його властивостей.

1. Визначення кислотності в пастильних виробах.

Визначення кислотності проводили титрометричним методом. Для цього було відібрано 20-25 мл фільтрату з кожного зразка фруктової пастили та проведено титрування розчином гідроксид натрію в присутності 3-5 крапель фенолфталеїну. Результати зведено у табл.1.