

Рыщенко И. М., канд. техн. наук, доц.,
Белогур И. С., канд. техн. наук, научн. сотр.,
Савенков А. С., д-р техн. наук, проф.,
Вещнер Ю. И., аспирант

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ТЕХНОЛОГИЯ NPCa – УДОБРЕНИЙ ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ФОСФОРИТОВ

savenkov@kpi.kharkov.ua

В статье кратко изложены проблемы использования обедненного фосфатного сырья в производстве минеральных удобрений. Проведенные исследования показывают возможность получения из фосфатного сырья Ново-Амвросиевского месторождения комплексных удобрений с положительными технологическими показателями. Изложены основные положения по оптимизации технологического процесса.

Ключевые слова: Обедненный фосфорит, азотная кислота, извлечения, кинетика, аммонизация, технология, удобрения, утилизация, шлам.

Производство фосфорных удобрений в агропромышленном комплексе занимает одно из ведущих мест в мире. Сокращение внесения фосфорных удобрений обуславливает не только снижение урожайности сельскохозяйственных культур, но и приводит к значительному снижению плодородия почв и уменьшению содержания в них подвижного фосфора [1].

Для сокращения дефицита P_2O_5 необходима разработка новых видов удобрений в том числе с использованием нетрадиционных видов сырья. В связи с этим становится актуальным проведение исследовательских работ по созданию новых технологий получения фосфорных удобрений с вовлечением в переработку обедненных фосфоритов, запасы которых имеются на Украине и в странах СНГ и является одним из стратегически направлений [2].

Для переработки низкосортных (с содержанием P_2O_5 меньше 23%) фосфатных руд необходимы теоретические и практические исследования: изучение физико-химических свойств сырья; расчет термодинамических и определение технологических параметров процессов азотно-кислотного разложения; изучение кинетических закономерностей синтеза удобрений и их влияние на продуктивность и качество сельскохозяйственных культур.

Исследования проводились с использованием обедненного фосфатного сырья, которое имеется в регионе Харьковско-Донецкой геологической свиты, залегающих на глубине от 15 до 120 метров. К их числу относится обогащенный глауконитовый фосфорит Ново-Амвросиевского рудника Донецкой области.

Для обедненных фосфоритов чаще всего применяется метод азотно-кислотного разложения. Перед исследованием был установлен: минералогический состав фосфат-глауконитового концентрата, (% масс.): $[Ca_6(PO_4)_2(CO_3)_2(OH)_2]$ 3,0-5,0; $[Ca_5(PO_4)_3F]$ 27,0-29,0; $[CaCO_3]$ 21,0-

23,0; $[MgCO_3]$ 0,5-0,9; $[K_2O \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O]$ 13,0-15,0; $[Fe_2(OH)_6 \cdot Fe_2O_3]$ 0,4-0,6; $[SiO_2]$ 26,0-28,0; $[(Na,K)AlSiO_4]$ 1,9-2,1; $[(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$ 0,8-1,0. Химический же состав сырья представлен следующими оксидами (% масс.): $[CaO]$ – 30,55-30,94; $[P_2O_5]$ – 13,0-13,3; $[SiO_2]$ – 21,1-28,5; $[Al_2O_3]$ – 2,79-2,87; $[Fe_2O_3]$ – 3,5-3,55; $[MgO]$ – 1,2-1,25; $[K_2O]$ – 3,2-3,26; $[Na_2O]$ – 0,35-0,40; $[CO_2]$ – 3,59-10,73; $[F]$ – 1,10-1,13 [3].

При проведении исследований были установлены следующие технологические параметры:

– оптимальная температура при азотно-кислотном разложении лежит в интервале 40-60 °С. При более низких температурах скорость разложения заметно уменьшается, а повышение температуры сверх оптимальной нецелесообразна из-за увеличение потерь азотной кислоты за счет выделения окислов азота в газовую фазу и увеличения коррозионной активности среды. Для Ново-Амвросиевского сырья в интервале температур 40–60 °С достигнута степень извлечения – до 98 % P_2O_5 .

– концентрация азотной кислоты для разложения сырья составила 47-58% HNO_3 . Изменение концентрации в этих пределах мало влияет на степень извлечения P_2O_5 из фосфоритов. Результаты экспериментов показали, что избыток кислоты по сравнению с ее стехиометрическим количеством (10-20%) обеспечивает достижение полного разложения P_2O_5 , содержащегося в руде.

– время, необходимое для полного разложения фосфоритов зависит от содержания P_2O_5 в концентрате. При разложении исходного сырья 56%-ной азотной кислотой (норма расхода 110-120% от стехиометрического) полное извле-

чение P_2O_5 практически достигается в течении 30 мин. ($\alpha = 98\% P_2O_5$).

– при осуществлении азотнокислотного разложения благоприятным фактором является перемешивание реакционной массы и равно 80-250 об/мин.

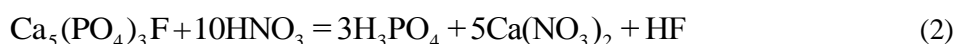
Полученные экспериментальные данные были обработаны методом математического моделирования: энергия активации реакции составила 6,23 кДж/моль и коэффициент массопередачи равен $8,15 \times 10^{-6}$ м/с. Анализ скорости реакции показал, что процесс разложения концентрата протекает в диффузионной области [4]. Кинетическое уравнение для реакции нейтрали-

зации фосфорной кислоты аммиаком имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha)^n C_k^0 H, \quad (1)$$

где C_k^0 – исходная концентрация кислоты, д.ед.; T – температура, К; α – степень нейтрализации, д.ед.; H – соотношения $NH_3 : P_2O_5$, д.ед.; E – энергия активации, Дж/моль; K – константа скорости реакции [5].

Разложение фосфатов азотной кислотой является сложным процессом, который протекает по следующей основной реакции:



В результате исследований получена азотнокислотная вытяжка (АКВ) следующего состава, (% масс.): $[HNO_3] - 4,5-5,0$; $[H_3PO_4] - 8,0-9,0$; $[Ca(NO_3)_2] - 37,5-40,0$; $[Mg(NO_3)_2] - 2,0-3,0$; $[(Fe,Al)(NO_3)_3] - 3,3-4,0$; $[(K,Na)NO_3] - 0,05-1,0$, а также твердая фаза $[SiO_2]$ в пересчете на оксид 10-15% и выделяется CO_2 , HF , $NO_x - 3-5\%$ [6].

Для разработки технологии азотнофосфорнокальциевой селитры были проведены исследования по нейтрализации полученной азотнокислотной вытяжки аммиачной водой.

Методика эксперимента включала введение дозированного количества $NH_3 \cdot H_2O$ в АКВ при интенсивном перемешивании. Результаты исследований многокомпонентной системы в растворе при влиянии рН, температуры и концентрации приведены в табл. 1. Аммонизация АКВ в интервале рН 5-6 приводит к получению интересного продукта – гидроксилapatита, который в свою очередь удобрением не является, но может иметь применение в различных областях промышленности – металлургии, строительстве, медицине.

Как видно из табл. 1 в виде твердой фазы из раствора при рН 2-3 осаждаются $CaHPO_4$, а при увеличении рН более 4-5 $Ca_5(OH)(PO_4)_3$. При рН 1-3 образуется нерастворимый и не усвояемый кристаллогидрат фосфата железа (III) – $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Анализ состава раствора после реакции показал, что основными его компонентами являются NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 и $Ca(Mg)(H_2PO_4)_2$ [7].

Влияние температуры в интервале 50-90 °С и интенсивность перемешивания не существенно изменяет состав компонентов реакционной смеси. Для получения удобрения нами была предложена технологическая схема, приведенная на рис.1.

Фосфат-глауконитовый концентрат из бункера шнековым дозатором подают в реактор (1),

куда одновременно поступает азотная кислота. Разложение фосфорита ведется 56% азотной кислотой при температуре 55-60 °С, вследствие чего образуется азотнокислотная вытяжка, которая дальше направляется на фильтрацию, где выделяется твердая фаза.

Твердая фаза в соотношении Т : Ж=1 : 4,5, поступает на барабанный вакуумный фильтр (2) и далее на переработку [8]. Осветленный раствор поступает в сборник (3), откуда подается на аммонизацию в реактор (4). Аммонизацию проводят гидратом аммония с концентрацией 20-25%. При достижении рН = 3 процесс останавливается и суспензия подается на фильтр (5), откуда маточный раствор далее направляется в реактор-донейтрализатор (6). По завершению аммонизации рН пульпы растет до 6,0-6,5, и она подогревается паром до 130-140 °С. Двухступенчатый процесс аммонизации азотнокислотной вытяжки позволяет уменьшить ретроградацию усвоенной формы P_2O_5 за счет исключения из технологической схемы целевого получения гидроксилapatита. В процессе аммонизации из пульпы выпаривается часть воды. После аммонизации пульпа поступает в выпарной аппарат (7). Далее упаренный концентрированный раствор смешивают с твердой фазой, полученной фильтрацией на барабанном фильтре (5), после чего смесь направляется на гранулирования в барабанный гранулятор-сушилку (8).

При исключении из технологической схемы выпарки и БГС получаем жидкое комплексное удобрения состава, который широко применяется в тепличном хозяйстве.

Выходя из БГС продукт элеватором направляют на классификацию в двухситчатый грохот. Крупную фракцию, больше 4 мм, раздробляют на дробилке, после которой материал снова направляют на грохот. Фракцию с размером меньше 1 мм подают в виде ретура в БГС, а

товарную фракцию, которая содержит гранулы размером 1-4 мм, охлаждают воздухом в бара-

банном холодильнике и транспортером передают на затаривание готового продукта.

Таблица 1

Взаимодействие в системе азотнокислотная вытяжка – гидрат аммиака. T=70 °C

Составы	1	2	3	4	5
Компонент	Исходные реагенты, % масс.				
Ca(NO ₃) ₂	37,8	37,8	37,8	37,8	37,8
H ₃ PO ₄	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
HNO ₃	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Fe(NO ₃) ₃	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Mg(NO ₃) ₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
H ₂ SiF ₆	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
NaNO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
KNO ₃	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
NH ₃ · H ₂ O	7,71	9,78	16,0	16,22	19,05
H ₂ O	31,19	29,12	22,6	22,68	19,85
Сумма	100	100	100	100	100
Компонент	Реактанты, твердая фаза, % масс.				
CaF ₂	0,65	0,31	0,3	0,53	0,65
FePO ₄ · 2H ₂ O	5,56	5,56	-	-	-
SiO ₂	0,17	0,17	0,22	-	-
CaHPO ₄	-	6,13	-	-	-
MgF ₂	-	0,17	0,27	0,1	-
Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	-	-	13,67	13,67	13,67
Fe ₂ O ₃	-	-	2,38	2,38	2,38
Mg(OH) ₂	-	-	-	0,37	0,93
Компонент	Реактанты, раствор, % масс.				
NH ₄ NO ₃	19,94	22,78	36,47	37,05	39,99
Ca(NO ₃) ₂	32,21	29,38	15,00	14,4	14,16
H ₂ O	33,96	32,98	29,7	29,51	27,4
KNO ₃	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mg(NO ₃) ₂	0,24	0,8	1,17	1,17	-
NaNO ₃	0,06	0,05	0,02	0,02	0,02
Ca(Mg)(H ₂ PO ₄) ₂	5,01	0,87	-	-	-
H ₃ PO ₄	1,36	-	-	-	-
HNO ₃	0,04	-	-	-	-
Сумма	100	100	100	100	100
pH	1,0	3,0	5,5	7,0	9,1

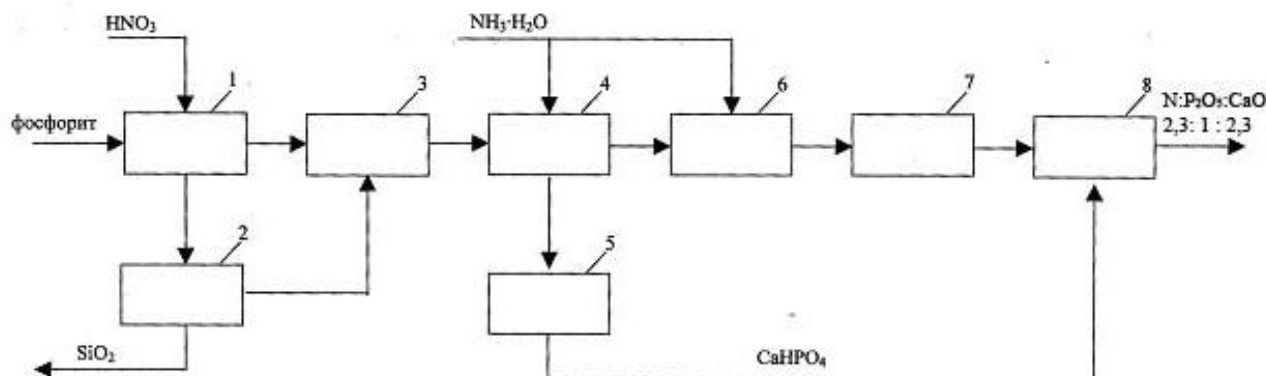


Рис. 1. Технологическая схема получения NPCa – удобрений:

- 1 – реактор разложения; 2, 5 – барабанный фильтр; 3 - сборник АКВ;
- 4 – реактор – нейтрализатор; 6 – реактор донейтрализатор; 7 – выпарка; 8 – БГС

Для утилизации твердой фазы в виде SiO₂ были выполнены экспериментальные исследо-

вания по фильтрации низкоконцентрированного азотнокислотного шлама, получаемого после

разложения кислотой. Большую часть нерастворимого остатка, получаемого при разложении фосфоритов азотной кислотой, составляют частицы меньше 10 мкм.

Как показали исследования, нерастворимый остаток при разложении сырья азотной кислотой, получается двух видов, резко отличных друг от друга. Первый – сравнительно крупные частицы ($d = 200-500$ мкм), состоящие из SiO_2 , P_2O_5 , CaO , остальное MgO , Fe_2O_3 и другие. Осаждения происходит в течение 20 - 30 мин.

Второй – мелкодисперсный, илистый осадок – трудно поддающийся осаждению ($d = 10-60$ мкм). Скорость осаждения составляет от 0,01 до 0,3 м/час. Полное осветление жидкой фазы наступает через 15-20 час.

Исследования показали, что декантированный илистый остаток при малейшем движении легко взмучивается, фильтрация такого остатка чрезвычайно затруднительна, так как он быстро забивает поры фильтрующего материала, в силу чего процесс фильтрования практически прекращается. Исследования скорости седиментации нерастворимого остатка особенно важны при переработке низкосортных фосфоритов с целью подбора фильтрующих материалов и конструкции аппаратов. Полученный осадок проходит стадию промывки слабым раствором азотной кислоты, с образованием осветленного раствора, направляющегося на стадию аммонизации. Это позволяет дополнительно извлекать P_2O_5 . Наиболее полное разделение слоев происходит при центрифугировании.

Получаемый шлам имеет следующий состав (в % масс): $[\text{NO}_3]$ – 1,1; $[\text{P}_2\text{O}_5]$ – 0,1; $[\text{SiO}_2]$ – 98,6-98,8. Разработано несколько проектов:

– применение их в качестве активаторов твердения и наполнителей цементных композиций. Высокая дисперсность шламов и присутствие в них неорганических солей является одной из причин активации процессов гидратации цемента, поскольку частицы шлама выполняют роль не только наполнителя, но и активного компонента системы, оказывающего существенное влияние на формирование активных центров кристаллизации.

Полученными экспериментальными данными, установлены: 10%-ная добавка в качестве активаторов затвердения вяжущего и 20%-ная – как наполнитель к цементным композициям [9];

– получение алюмосиликатного носителя (АСН) для серебряного катализатора окисления метанола в формальдегид. Для разработки этого носителя мольное соотношения $M = \text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ должно составлять 8,0 : 1, как в пемзе. Повышение величины M в АСН увеличивает кислот-

ность поверхности катализатора, и, соответственно, приводит к увеличению выхода CH_2O . Полученный катализатор характеризуется большей насыпной плотностью, высокой механической прочностью, имеет хорошие эксплуатационные данные.

– применение для очистки поверхности меди в технологии печатных плат вместо пемзы, отсутствующей в Украине. Предложен метод очистки, основанный на использовании суспензии шлама. Это позволяет модифицировать структуру медной поверхности, не разрушая ее. При этом значительно улучшается смачиваемость поверхности. Эффект очистки достигается благодаря тому, что малодеформируемый оксид меди разрушается под ударным воздействием суспензии. Благодаря абсорбирующим свойствам с поверхности заготовок легко удаляются жиры, масла и другие загрязнители.

Анализ проведенных в работе теоретических и экспериментальных исследований позволяют обосновать физико-химические основы технологии удобрений заданного состава из обедненных фосфорсодержащих руд и концентратов Украины.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Заречний В.Г. Виробництво фосфорів місних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві. Суми: ВТД «Університетська книга». 2004. №5. С. 189
2. Перспективи розвитку фосфорних добрив / Л.Н. Щеглов, В.П. Кухар, Н.М. Атрапцева, Ю.С. Рудой // Хімічна промисловість України. Київ. №2. 2001. С. 3–5.
3. Белогур И.С. Технология азотно-фосфорных удобрений из фосфат - глауконитового концентрату. Автореф....к.т.н. Харьков: Национальный технический университет «ХПИ». 2009. 19 с.
4. Cleaner production of fertilizers with low grade phosphates decomposition by nitric acid / A.S. Savenkov, I.M. Ryshchenko, I.S. Belogur, P.A. Kapustenko // 20th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA – 2012. (25-29 august 2012), Praga, Czech. Republik, P5 153, Serial number 0129.
5. Кінетика нейтралізації азотнокислотної витяжки аміаком / І.М. Рищенко, І.С. Білогур, А.С. Савенков, Ю.І. Вецнер // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-25: сборник трудов XXV Междунар. науч. конф.: в 10т. Т.10. Секція 12 / под общ. ред А.А. Большакова. – Волгоград: Волгогр. гос. техн. ун-т, 2012; Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. С. 101–103.

6. Кінетика нейтралізації NP-удобрения. Управление ионными равновесиями / И.М. Рыщенко, И.С. Белогур, А.С. Савенков, Ю.И. Вецнер // Хімічна промисловість України. № 1. 2012. С. 43–47.

7. Аммонизация продуктов азотно-кислотного разложения низкосортных фосфоритов. Физико-химические свойства растворов / И.М. Рыщенко, И.С. Белогур, А.С. Савенков, Г.Г. Асеев // Хімічна промисловість України. Київ: «ДІА». №1. 2011 С. 40–45.

8. Направление применения шлама в технологии переработки фосфатного сырья Ново-

Амвросиевского месторождения / И.С. Белогур, Ю.И. Вецнер, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков // Збірник наукових статей III – ого Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology 21-24 вересня 2011). Вінниця. Том 2. 2011, С. 560–562.

9. Исследование минеральных добавок к композициям на основе высокоглиноземистого цемента методом инфракрасной Фур'е – спектроскопии / И.М. Рыщенко, С.М. Логвинков, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, А.Н. Когородская // Огнеупоры и техническая керамика. №10 2012. С. 16–20.