

УДК 631.857(088.8)

В.Т. Яворський, Г.І. Зозуля, Р.Л. Буклів, З.П. Лазурко

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНИХ ДОБРИВ ІЗ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ ОСИКІВСЬКОГО ТА СТРЕМИГОРОДСЬКОГО РОДОВИЩ

© Яворський В.Т., Зозуля Г.І., Буклів Р.Л., Лазурко З.П., 2002

Встановлено оптимальні умови переробки фосфатної сировини піщанистого і глинистого типу відновлювальним термічним методом з використанням природної та вторинної сульфатвмісної сировини в середовищі димових газів. Наведено дані про якісний і кількісний склад добрив, одержаних на основі фосфоритового концентрату Осиківського та апатитового концентрату Стремигородського родовищ.

The optimum conditions of the phosphate raw material of sandy and clay type processing by reducing thermal method in the environment of the smoke gases using natural and waste sulphate containing raw materials have been determined. The qualitative and quantitative contents data of fertilizers obtaining on the base of phosphoryte concentrate of Osyciv and apatyte concentrate of Stremygorod deposits have been presentech.

Проблема забезпечення вітчизняного аграрного сектора фосфорними добривами загальновідома. Вона може бути вирішена шляхом залучення в сферу промислового виробництва добрив, фосфорних руд України.

Аналіз проведених за останні роки досліджень показує, що одним із перспективних і технологічно доцільних шляхів переведення фосфату кальцію природних фосфатів у засвоювану рослинами форму є їх термовідновна обробка в суміші з сульфатами лужних і лужноземельних металів. Це дозволить залучити в промислову переробку сульфатвмісні викиди багатьох виробництв, одержувати сірчистий газ порівняно високої концентрації (5–6 об. %), що відкриває реальну можливість одержання, крім термофосфатів, ще сульфатної кислоти. Техніко-економічні розрахунки, виконані на основі проведених досліджень, свідчать про економічну доцільність такої технології переробки вітчизняних фосфатних руд всіх типів [1–4].

Серед вітчизняної фосфатної сировини найбільший практичний інтерес становлять фосфорити Осиківського та апатити Стремигородського родовищ. Так, сьогодні видано ТЕО відкритого видобування 100 тис. т фосфоборошна з фосфориту Осиківського родовища. На базі Стремигородського родовища можна створити підприємство з річним виробництвом 860 тис. т апатитового концентрату.

Сульфатвмісним компонентом можуть виступати натрій сульфатвмісні викиди нафтопереробних заводів, фосфогіпси, полімінеральні калійні руди Прикарпаття та продукти їх переробки.

З метою оптимізації складу шихт та технологічних умов їх термовідновної обробки були проведені лабораторні дослідження в реакторі проточного типу. Досліди проводили з використанням концентратів Осиківського (мас. %: CaO – 35,67, P₂O₅ – 19,33, SiO₂ – 14,31,

R_2O_3 – 2,3, інші – 28,39) і Стремигородського родовищ (мас. %: P_2O_5 – 20,21, CaO – 25,81, Al_2O_3 – 13,92, Fe_2O_3 – 4,82, SiO_2 – 16,04, F – 1,80, MgO – 0,62, інші – 16,78). Як сульфатвмісний компонент використовували натрійсульфатвмісні викиди Надвірнянського нафтопереробного заводу (мас. %: Na_2O – 41,92, SO_3 – 51,83, інші – 6,25), гіпс Артемівського родовища (мас. %: SO_3 – 44,91, CaO – 31,65, R_2O_5 – 2,01, інші – 21,43) та Новороздільський фосфогіпс (мас. %: SO_3 – 42,58, CaO – 32,60, P_2O_5 – 1,18, F – 0,24, інші – 23,40). Умови ведення дослідів ($T = 1100$ °С, $\tau = 30$ хв) вибирали, враховуючи результати досліджень, проведених на чистих компонентах в інертній атмосфері [2–4]. Однак, враховуючи те, що в промислових умовах для повного згорання палива використовують певний надлишок повітря (10–20 %), експерименти проводили в змодельованій атмосфері димових газів, які містили, об. % 80 N_2 , 16...17 CO_2 , 3...4 O_2 , у вертикальному реакторі проточного типу.

Проведені дослідження для шихт складу, мас. ч.: Осиківський фосфоритовий концентрат : натрійсульфатвмісні викиди : гіпс : кокс = 1,0 : 0,6 : 0,2 : 0,2 і Стремигородський апатитовий концентрат : натрійсульфатвмісні викиди : фосфогіпс : вугілля = 1,0 : 0,15 : 0,19 : 0,13 показали, що наявність кисню в димових газах забезпечує повне окиснення сірководню та елементної сірки в газовій і сульфідній у твердій фазі. Відхідні гази містять сірки (IV) оксид – 3,30–4,35 об. %, що зумовлює економічну доцільність його використання для виробництва сульфатної кислоти або рідкого сірки (IV) оксиду. При цьому загальний вміст P_2O_5 в продуктах зростає на 0,5–1,3 % (абс.), а ступінь перетворення P_2O_5 фосфатної сировини в засвоювану форму становить в середньому 75 %, що на 5–6 % більше, порівняно з результатами, одержаними в атмосфері $N_2 + CO_2$. Це зумовлено, очевидно, появою в складі шихти активного кальцію оксиду, який утворюється в момент обпалювання кальцію сульфіду.

Кальцію оксид вступає у взаємодію з фосфатним мінералом, забезпечуючи повніше переведення його нерозчинних форм P_2O_5 у засвоювану. Вигорання кальцію сульфіду призводить також до підвищення лужності добрива, що є доцільним, оскільки в Україні більше ніж 10 млн. га орних земель є кислими. Склад термофосфатів на основі піщанистого фосфоритового концентрату Осиківського та глинистого апатитового концентрату Стремигородського родовищ наведено у таблиці.

Склад одержуваного добрива

Компоненти	Склад компонентів шихти, мас. %							Склад добрива мас. % на основі	
	Осиківський фосфоритовий концентрат	Стремигородський апатитовий концентрат	Натрійсульфатвмісні викиди	Гіпс	Фосфогіпс	Кокс	Вугілля	фосфоритового концентрату, натрійсульфатвмісних викидів, гіпсу і коксу	apatитового концентрату, натрійсульфатвмісних викидів, гіпсу і вугілля
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_2O_5	19,33	20,21	–	–	1,18	–	–	13,52 *11,10	17,66 *13,16
MgO	–	0,62	–	–	–	–	–	–	–
CaO	35,67	25,81	–	31,65	32,60	–	–	29,39	28,40
Na_2O	–	–	41,92	–	–	–	–	17,60	5,43
SO_3	–	–	51,83	44,91	42,58	–	–	–	–
SiO_2	14,31	16,04	–	–	–	–	–	10,02	13,86

Продовження табл.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R ₂ O ₃	2,30		–	2,01	–	–	–	1,89	
Al ₂ O ₃		13,92			–		–		12,02
Fe ₂ O ₃		4,82			–		–		4,16
F		1,80			0,24		–		1,58
C	–	–	–	–	–	85,00	69,96	–	–
інші	28,39	16,78	6,25	21,43	23,40	15,00	30,04	27,58	16,36

* Засвоювана форма P₂O₅ у продукті.

Як видно з таблиці, в термофосфатах, одержаних на основі фосфоритового концентрату Осиківського родовища, загальний вміст P₂O₅ становить 13,52 %, в засвоюваній формі знаходиться 11,10 %. Крім цього, таке добриво містить 17,60 % Na₂O, 29,39 % – CaO, що робить його придатним для використання на кислих ґрунтах.

Фосфорне добриво, одержане на основі Стремигородського апатитового концентрату, містить 17,66 % P₂O₅, з яких 13,16 % знаходиться у засвоюваній формі. До складу добрива входять необхідні для розвитку рослин компоненти (CaO, Na₂O, Fe₂O₃), які підвищують його лужність.

Порівняння отриманих результатів переробки фосфатної сировини піщанистого і глинистого типу з даними, одержаними при дослідженні фосфатів карбонатного типу, свідчить про значну подібність характеру отриманих залежностей та оптимальних технологічних умов ведення процесу.

Отже, вказане дає підстави вважати, що відновлювальний термічний метод переробки концентратів вітчизняних фосфатних руд і сульфатвмісних викидів різних виробництв є комплексним і дає змогу одержувати фосфорні добрива та сірки (IV) оксид.

1. Мулярчук І.Ф. Нове покоління хімічних комплексів з переробки апатитів та фосфоритів. – К., 1998. – 82 с. 2. Яворський В.Т., Ковальчук О.В., Зозуля Г.І. Дослідження процесу одержання калійвмісного термофосфату в системі Ca₃(PO₄)₂ – K₂SO₄ – С // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 5. – С. 18–23. 3. Ковальчук О.В., Яворський В.Т., Буклів Р.Л. Дослідження процесу одержання лужних термофосфатів // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 2. – С. 49–54. 4. Яворський В.Т., Ковальчук О.В., Лазурко З.П. Вплив різних факторів на одержання кальційвмісного термофосфату в системі Ca₃(PO₄)₂ – CaSO₄ – С // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 4. – С. 12–16.