

УДК 631.857(088.8)

Ковальчук О.В., Лазурко З.П.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНР

## ДО ПИТАННЯ ОДЕРЖАННЯ КАЛЬЦІЄВМІСНИХ ТЕРМОФОСФАТІВ

© Ковальчук О.В., Лазурко З.П., 2000

**Визначено закономірності впливу добавок полімінеральної руди, фосфогіпсу, цементного пилу на одержання кальцієвмісних термофосфатів. Розглянуто склад і властивості одержаних твердофазних та газоподібних продуктів процесу.**

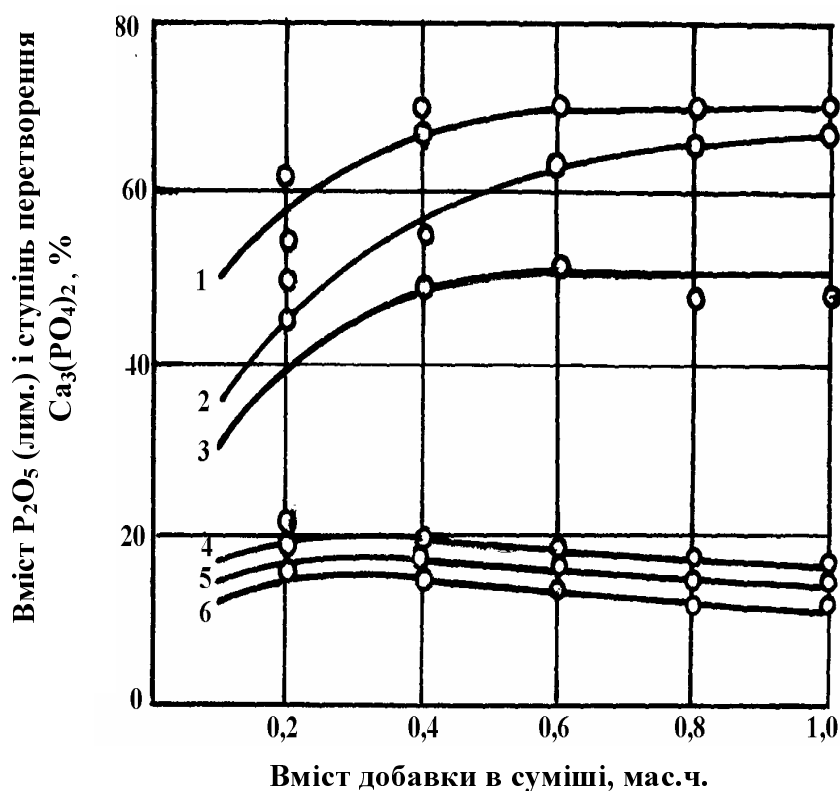
**Low influens of polimineral ore, phosphogypsum, cement dust on obtaining calcium contained thermophosphates were determined. Composition and properties of solid and gaseous products of process were considered.**

Найвні промислові потужності з виробництва фосфорних добрив в Україні забезпечуються переважно імпортною сировиною (апатитовий концентрат Хібінського та Ковдорського родовищ, елементний фосфор, суперфосфорна кислота). Відсутність власної фосфорвмісної сировини та складність з її постачанням зумовлюють економічну залежність нашої країни і гострий дефіцит фосфорних добрив, фосфору та його сполук. Вітчизняні фосфатвмісні руди характеризуються невисоким вмістом  $P_2O_5$  (4...10 %) та різноманітним хіміко-мінералогічним складом (карбонати кальцію і магнію, кислотнорозчинні мінерали, оксиди заліза, силіцію та алюмінію), що зумовлює труднощі при їх переробленні існуючими способами [1-6]. Тому зростає актуальність і народногосподарське значення пошуку нових, нетрадиційних джерел регіональної агрохімічної сировини та розробки основ синтезу розчинних і засвоюваних рослинами фосфатвмісних сполук.

У даній роботі визначали основні характеристики процесу перетворення фосфату кальцію у розчинну форму з різними сульфатвмісними добавками у присутності відновника-вуглецю і без нього. Вивчали вплив добавок: полімінеральної руди Стебницького родовища, відходів фосфогіпсу (Новороздольського ДГХВ “Сірка”) та цементного пилу (Миколаївського цементного заводу) на ступінь перетворення фосфату кальцію у засвоювану рослинами форму, на склад і властивості всіх одержаних твердофазних і газоподібних продуктів процесу.

Дослідження проводили на лабораторній установці проточного типу в атмосфері інертного газу-аргону ( $w=3,82 \cdot 10^{-2}$  м/хв); використовували суміш фосфату кальцію (1 мас.ч.) і вуглецю (0,2 мас.ч.). Вміст добавки в суміші змінювали в межах від 0,2 до 1,2 мас.ч. На основі попередніх термодинамічних [7] та експериментальних досліджень вибрано оптимальні параметри процесу: температура – 1 100 °С, час – 30 хв. Одержані твердофазні продукти аналізували на загальний вміст  $P_2O_5$ , засвоювану лимонно- та цитратнорозчинну форму  $P_2O_5$  згідно з діючими стандартами. Газоподібні продукти процесу ідентифікували

на вміст сульфитної, елементної та сульфідної ( $H_2S$ ) форм сірки. Результати проведених досліджень подано на рисунку і в таблиці.



Залежність ступеня перетворення  $Ca_3(PO_4)_2$  (криві 1,2,3) та вмісту  $P_2O_5$  лім.ф. (4,5,6) від норми добавок відповідно для полімінеральної руди, цементного пилу та фосфогіпсу.

#### Вплив вмісту добавок на розподіл сірки в одержаних продуктах

Наважка шихти		Добавка, мас.ч.	Маса продукту, г	Розподіл сірки в продуктах, %				
Маса, г	Вміст S, г			$S^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$H_2S$	$SO_2$	S
<i>Полімінеральна руда Стебницького родовища</i>								
9.4606	0.1143	0.2	8.6544	60.13	1.05	18.48	-	20.34
9.6878	0.2055	0.4	8.7814	48.08	1.18	16.97	0.93	32.84
10.9835	0.3114	0.6	9.6815	38.37	1.34	15.28	5.78	39.23
9.0787	0.3094	0.8	7.8091	26.00	1.92	17.56	12.95	41.57
9.7249	0.3772	1.0	8.2656	18.26	2.3	16.37	18.41	44.66
<i>Фосфогіпс</i>								
7.7093	0.2438	0.2	6.5978	96.08	2.77	-	1.19	-
7.4432	0.4026	0.4	5.7082	94.21	3.42	-	1.97	0.4
7.6309	0.5414	0.6	5.4065	93.51	3.49	1.18	2.95	1.13
8.5647	0.7197	0.8	5.7599	90.08	3.62	3.11	7.56	4.37
7.3588	0.6954	1.0	4.6974	87.11	3.45	4.60	11.96	7.12

Аналізуючи одержані дані (рисунок, криві 1-4), бачимо, що збільшення вмісту полімінеральної сульфатвмісної руди від 0,2 до 0,6 мас.ч. на 1 мас.ч.  $Ca_3(PO_4)_2$  призводить до зростання ступеня перетворення трикальційфосфату в розчинну форму (до 70 %). Засво-

ювана лимоннорозчинна форма  $P_2O_5$  при цьому становить 18...21 %. Отже, сполуки калію, натрію, магнію, кальцію як складові полімінеральних руд інтенсифікують синтез розчинних фосфатвмісних сполук.

При використанні цементного пилу як інтенсифікуючої добавки (рисунок, криві 2,5) також досягається достатньо високий ступінь перетворення  $Ca_3(PO_4)_2$  (~65 %) та вміст засвоюваної лимоннорозчинної форми  $P_2O_5$  (18-19 %).

Крім того, введення добавки фосфогіпсу до складу досліджуваної суміші (рисунок, криві 3,6) призводить до підвищення ступеня перетворення  $Ca_3(PO_4)_2$  (близько 52 %) та вмісту лимоннорозчинної форми  $P_2O_5$  (15...18 %).

Основними сірковмісними продуктами (таблиця) процесу одержання термофосфатів на основі фосфату кальцію та досліджуваних добавок (полімінеральної руди, фосфогіпсу) є сульфідна, сульфідна і елементна сірка. З наведених даних видно, що збільшення вмісту сульфатвмісних добавок у вихідній суміші (від 0,2 до 1,0 мас.ч.) призводить до підвищення виходу елементної ( відповідно до 20...45 та 0,4...7 %) та сульфідної форм сірки (до 1...18 та 1...12 % ). Сульфідна сірка подана переважно у вигляді  $CaS$  (відповідно на 60...18 та 96...87 % ).

Одержані результати експериментальних досліджень свідчать про можливість і ефективність використання сульфатвмісних добавок полімінеральної руди і фосфогіпсу та цементного пилу для твердофазного процесу одержання фосфорних добрив пролонгованої дії – кальцієвмісних термофосфатів.

1. Яворський В.Т., Ковальчук О.В., Крикливий Д.І. Про перспективи розвитку фосфорної промисловості України // Тез.доп. Укр. конф. з неорг. хімії. К., 1996. 2. Ковальчук О.В. Аналіз фосфатної сировини України, визначення та обґрунтування пріоритетних напрямків її використання // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1997. № 333. С.62-65. 3. Мулярчук І.Ф., Вовкотруб М.П. Твердофазні виробництва мінеральних солей. К., 1998. 4. Мулярчук І.Ф. Нове покоління хімічних комплексів з переробки апатитів та фосфоритів. К., 1998. 5. Яворський В.Т., Ковальчук О.В., Зозуля Г.І. Термофосфатні технології як перспективні напрями переробки фосфорної та калійної сировини України // Хімічна промисловість України. 1998. № 1. С.11-12. 6. Яворський В.Т., Ковальчук О.В. Науково-технічні основи переробки фосфатної сировини України // Хімічна промисловість України. 1998. № 1. С.7-8. 7. Ковальчук О., Зозуля Г., Лазурко З. та ін. Термодинамічний аналіз процесів з вуглецьвмісними відновниками у фосфатно-сульфатних системах // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1998. № 342. С.338-343.