

ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

УДК 631.857(088.8)

Ковальчук О.В., Буклів Р.Л., Стень Л.Г.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТР

ТВЕРДОФАЗНЕ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОФОСФАТІВ У СИСТЕМІ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -С-СУЛЬФАТВМІСНІ ДОБАВКИ

© Ковальчук О.В., Буклів Р.Л., Стень Л.Г., 2000

Досліджено вплив сульфатвмісних добавок відходів НПЗ та відмитої від хлоридів полімінеральної руди на повноту перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у засвоювану рослинами форму, визначено їх оптимальний вміст. Наведено дані про якісний і кількісний склад твердих та газових продуктів.

Influence of sulphates containing waste and washed from chloride polimineral ore on degree of transforming $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ into assimilation form were investigated and their optimal compositions were determined. The data of the qualitative and quantitative contents of the solid and gas products were described.

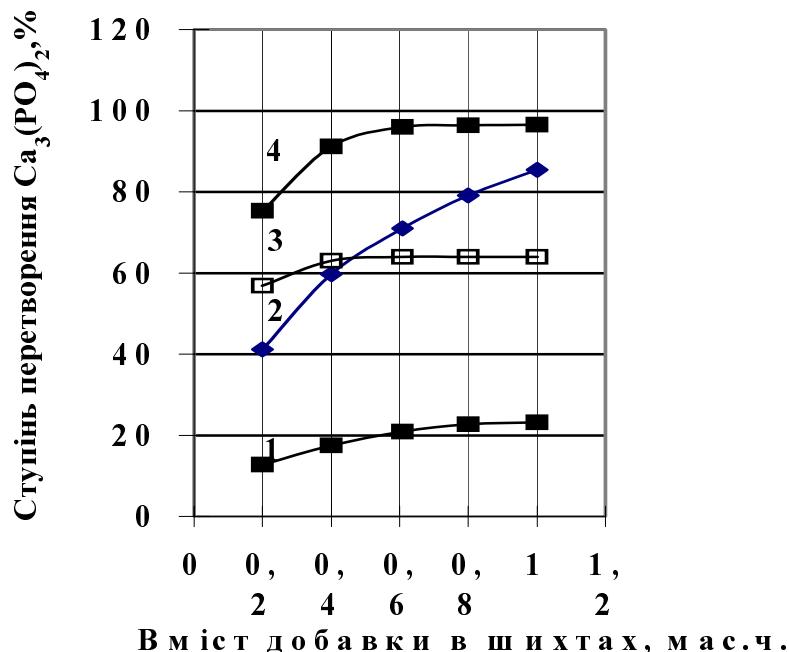
Останнім часом все більший інтерес викликають фізико-хімічні основи твердофазного одержання сполук типу ренанітів [1-6] – основних компонентів фосфорних добрив різнобічної пролонгованої дії. Це відкриває шлях до використання у промисловості нетрадиційної фосфатної сировини, яка не відповідає вимогам традиційного виробництва.

Мета роботи полягала у визначенні можливості, ефективності та оптимальних умов твердофазного синтезу розчинних фосфатвмісних сполук типу ренанітів у маловивчених системах: фосфат кальцію-відновник (вуглець)-сульфатвмісні добавки природного та техногенного походження. Серед поширених природних сульфатних добавок великий практичний інтерес викликають полімінеральні руди Прикарпаття, запаси яких становлять понад 10 млрд.т, а серед техногенних – сульфат натрію як побічний продукт нафтопереробних заводів (НПЗ) та інших виробництв [1,7].

Досліди проводили на лабораторній установці проточного типу в атмосфері інертного середовища (аргон). Визначали вплив сульфатвмісних добавок відходів Надвірнянського НПЗ та відмитої від хлоридів полімінеральної руди Прикарпаття (Калуське родовище) на ступінь перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у засвоювану рослинами форму. Експерименти проводили при сталому вмісті в складі вихідної шихти фосфату кальцію (1 мас.ч.) і відновника-вуглецю (0,2 мас.ч.), температурі 1 100 °С і тривалості процесу 30 хв [5, 6]. Вміст добавок у шихтах змінювали в межах від 0,2 до 1,0 мас. ч. на 1 мас.ч. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. За існуючими методиками в одержаних твердих продуктах визначали загальну, водно-, цитратно- та лимоннорозчинні форми P_2O_5 , а також сульфатну і сульфідну сірку.

Газоподібні продукти процесу аналізували на вміст сірководню, двооксиду сірки, елементної та сульфатної форм сірки. Узагальнені результати досліджень подані на рисунку і в таблиці.

З наведених даних (рисунок, криві 1-4) видно, що збільшення вмісту досліджуваних сульфатвмісних добавок у вихідних сумішах сприяє перетворенню нерозчинного P_2O_5 вихідного фосфату кальцію в засвоювану рослинами форму.



Залежність ступеня перетворення $Ca_3(PO_4)_2$ у цитратну (криві 1,2) та лимонну (криві 3,4) форму P_2O_5 від вмісту сульфатних відходів НПЗ (криві 2,4) та відмітої від хлоридів полімінеральної руди (криві 1,3).

Вплив сульфатвмісних добавок на розподіл сірки в одержаних продуктах

№ п/п	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
СУЛЬФАТВМІСНІ ВІДХОДИ НПЗ									
1	7,0311	0,2092	0.2	6,4288	76,51	1,45	4,59	14,53	2,92
2	6,9060	0,3596	0.4	5,8640	80,98	1,50	2,49	9,52	5,51
3	8,1283	0,5644	0.6	6,5619	82,42	1,69	1,79	8,16	5,94
4	8,6797	0,7232	0.8	6,7015	84,96	1,73	0,77	6,42	6,12
5	8,4076	0,7961	1.0	6,1535	87,33	1,90	0,61	3,83	6,33
ВІДМИТА ВІД ХЛОРИДІВ ПОЛІМІНЕРАЛЬНА РУДА									
1	6,7501	0,1509	0.2	6,1426	17,09	5,13	-	23,33	54,45
2	7,8838	0,3084	0.4	6,9612	14,68	7,19	-	26,39	51,74
3	8,5946	0,4844	0.6	7,4472	10,60	10,04	4,10	29,93	45,33
4	9,8299	0,6149	0.8	8,4050	7,78	14,09	4,48	32,95	40,70
5	10,7669	0,7661	1.0	9,1131	5,83	15,38	4,68	37,09	37,02

Так, при складі шихти: 1 мас.ч. трикальційфосфату, 0,2 мас.ч. відновника-вуглецю та 0.2 мас.ч. сульфатвмісних відходів НПЗ ступінь перетворення $Ca_3(PO_4)_2$ в зазначених умовах у засвоювану цитратнорозчинну форму становить 44 %, а у лимоннорозчинну – 75 %. При подальшому збільшенні сульфатвмісних відходів НПЗ у складі вихідної шихти

від 0,4 до 1,0 мас.ч. на 1 мас.ч. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ступінь перетворення трикальційфосфату у засвоювану форму значно зростає: цитратнорозчинна форма становить 57...86 %, а лимоннорозчинна – 90...97 %.

Отже, оптимальним складом шихти, при якому досягається найвищий ступінь перетворення трикальційфосфату у розчинну форму, слід вважати 1 мас.ч. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і 0,6 мас.ч. сульфатвмісних відходів НПЗ при 0.2 мас.ч. відновника-вуглецю.

Як видно з наведених даних таблиці, збільшення маси сульфатвмісних відходів НПЗ в складі шихти (в умовах проведених досліджень) призводить до зростання в продуктах виходу сульфідної (від 77 до 87 %) та елементної сірки (від 3 до 6 %). Вміст двооксиду сірки і сірководню в газовій фазі зменшується, відповідно, від 15 до 4 % та від 5 до 1 %.

Дослідження впливу добавок відмітої від хлоридів полімінеральної руди від 0,2 до 0,4 мас.ч. на 1.0 мас.ч. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ показують (рисунок, криві 1,3) що ступінь перетворення P_2O_5 у лимоннорозчинну форму зростає і досягає 58...62 %, а у цитратнорозчинну – 14...17 %.

При внесенні до складу шихти 0,4...0,6 мас. ч. добавки, відмітої від хлоридів полімінеральної руди, на 1 мас.ч. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ повнота перетворення P_2O_5 у засвоювану рослинами лимонну форму становить 62 %, а у цитратну – 17...20 %. Подальше збільшення вмісту цієї добавки від 0,6 до 1,0 мас.ч. також призводить до зростання ступеня перетворення фосфату кальцію у лимонну (63 %) та цитратнорозчинну форму (20...24 %).

Аналіз розподілу сірки в процесі спікання фосфату кальцію і відмітої від хлоридів полімінеральної руди (див. рисунок) показав, що вихід елементної сірки значно зростає порівняно з добавками сульфатвмісних відходів НПЗ, вміст сульфідної – зменшується, а сульфатної – досягає 16 %.

Отже, одержані результати експериментальних досліджень однозначно свідчать про те, що сульфатвмісні добавки відходів НПЗ та відмітої від хлоридів полімінеральної руди Прикарпаття можуть бути використані як шихтуючі компоненти при переробленні фосфатних руд на термофосфати.

1. Мулярчук І.Ф., Вовкотруб М.П. Твердофазні виробництва мінеральних солей. К., 1998. 2. Мулярчук І.Ф. Нове покоління хімічних комплексів з переробки апатитів та фосфоритів. К., 1998. 3. Лазорьяк Б.И. Дизайн, строение и свойства фосфатов и силикофосфатов с тетраэдрическими анионами: Автореф. дис. ... д-р хим. наук. М., 1992. 4. А. с. 1087499 СССР. Способ получения щелочных термофосфатов / Д.З.Крикливый // Открытия. Изобрет. 1984. № 15. 5. Ковальчук О.В., Зозуля Г.І. Одержання термофосфатів у системі фосфат-відновник-калійна руда // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1998. № 339 С.151-152. 6. Ковальчук О.В., Буклів Р.Л. Одержання термофосфату натрію // Придніпровський науковий вісн. 1998. № 129 (196). С.21-22. 7. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. К., 1980.