

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Харіков Анатолій Мусійович

УДК 661.855

**ПРОЦЕС РОЗКЛАДУ АЛЖИРСЬКИХ ФОСФОРИТІВ
У ВИРОБНИЦТВІ АМОНІЗОВАНОГО СУПЕРФОСФАТУ
НЕПЕРЕРВНИМ СПОСОБОМ**

Спеціальність 05. 17. 01 - Технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків 2005

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському Науково-дослідному інституті мінеральних добрив і пігментів, Міністерство промислової політики України та на кафедрі автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, Міністерство освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Тошинський Володимир Ілліч
Національний технічний університет “Харківський політехнічний університет”, завідувач кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу, м. Харків.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шапка Олексій Васильович
Українська державна академія залізничного транспорту, завідувач кафедри охорони праці та навколишнього середовища, м. Харків.

кандидат технічних наук, с.н.с.
Панасенко Володимир Олексійович
Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії, начальник науково-технічного відділу, м. Харків

Провідна установа: Національний університет "Львівська політехніка",
Міністерство освіти і науки України, м. Львів

Захист відбудеться: 19.01.2006 р. о 13-30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Харківському національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий 17.12.2005 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М. Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним з найважливіших напрямків забезпечення високого й сталого врожаю сільськогосподарських культур є застосування мінеральних добрив у необхідному обсязі й асортименті. Фосфоровмісні мінеральні добрива вважаються найбільш важливими. У випадку відсутності або нестачі фосфору в ґрунті істотно знижується ефективність застосування азотних і калійних добрив. Найбільшою мірою потребують фосфору соняшник і зернові культури – основна сільськогосподарська продукція агропромислового комплексу України. Вітчизняні підприємства з виробництва фосфорних добрив могли б задовольнити внутрішні потреби, однак, через неухильне зниження поставок хибінського апатитового концентрату з Росії, їхні потужності останнім часом використовуються лише на 50%. У зв'язку з цим урядом України було ухвалене рішення про залучення в переробку фосфоритів з Північної Африки, країн Близького й Середнього Сходу, у тому числі з Алжиру, як типового представника середземноморського регіону.

На Україні існують технології одержання простого (амонізованого) суперфосфату з використанням сировини – хибінського апатитового концентрату, що по фізичних властивостях і хімічному складу істотно відрізняються від алжирських фосфоритів. Необхідність диверсифікації сировинної бази і забезпечення на цій підставі незалежності фосфорної промисловості України від поставок російської сировини обумовлює актуальність рішення важливого наукового завдання – створення технології переробки алжирських фосфоритів з одержанням суперфосфату.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано у відповідності до Розпорядження Кабінету Міністрів України від 8 лютого 1997 р. № 80-р “Про заходи по забезпеченню виробництва мінеральних добрив”, у відповідності з п. 1.2 основних завдань “Заходів по реалізації Концепції розвитку хімічної промисловості України”, затвердженої 13 лютого 2001 року Урядовим комітетом економічного розвитку, а також у рамках господарського договору між ДержНДІ МінДіП і ВАТ “Суміхімпром” “Розробка технології виробництва фосфорних добрив марки суперфосфат амонізований з алжирських фосфоритів” №5-96 від 27.12.95 р., де здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка наукових основ і технології виробництва суперфосфату з алжирських фосфоритів неперервним способом.

Для досягнення цієї мети були сформульовані та вирішувались наступні завдання:

- отримання основних фізико-хімічних властивостей й реакційної здатності алжирських фосфоритів;
- встановлення впливу технологічних параметрів (концентрації й норми витрат кислоти, температури реакції, часу взаємодії реагентів, тонини млива фос-

- фориту) на коефіцієнт розкладу алжирських фосфоритів в умовах фосфорнокислотного розкладу;
- одержання математичного опису кінетики розкладу алжирських фосфоритів і на його основі розробка математичної моделі реактора для кислотного розкладу фосфоритів;
 - проведення промислових випробувань процесу одержання амонізованого суперфосфату з алжирських фосфоритів неперервним способом;
 - проведення дослідження впливу алжирських фосфоритів на навколишнє середовище з оцінкою можливості їх переробки в Україні з точки зору вимог екології;
 - здійснення комплексного екологічного аналізу виробництва суперфосфату амонізованого з алжирських фосфоритів неперервним способом та готового продукту;
 - визначення техніко-економічних показників розробленого процесу.

Об'єктом дослідження є виробництво амонізованого суперфосфату з алжирських фосфоритів в умовах ВАТ “Суміхімпром”.

Предмет дослідження – процес кислотного розкладу алжирських фосфоритів.

Методи дослідження. У роботі застосовувалися фізичні й фізико-хімічні методи дослідження, фізичне й математичне моделювання досліджуваного процесу. Хімічні аналізи виконувалися з використанням колориметричного, атомно-абсорбційного, полум'яно-фотометричного, полярографічного методів, а також об'ємного й потенціометричного титрування. Фазовий склад фосфориту визначався методом рентгеноструктурного аналізу. Для визначення загальної питомої поверхні фосфориту використовували метод адсорбції фенолу. Математична обробка результатів дослідів виконувалася із застосуванням стандартних методів математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- уперше здійснено комплексну оцінку реакційної здатності й встановлено вплив технологічних параметрів на ступінь розкладу алжирських фосфоритів у процесі фосфорнокислотного розкладу;
- отримали подальший розвиток уявлення про хімізм процесу одержання суперфосфату, засновані на аналізі мінералогічного складу алжирських фосфоритів;
- уперше виконано математичне моделювання кінетики процесу фосфорнокислотного розкладу алжирських фосфоритів;
- уперше отримано екологічні властивості алжирських фосфоритів і суперфосфатів на їхній основі;
- уперше на підставі польових випробувань отримана інформація, що дозволяє судити про накопичення важких металів у ґрунті і їхній міграції в рослини при внесенні різних доз амонізованого суперфосфату, отриманого з алжирських фосфоритів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в наступному:

- визначено технологічні параметри вузла розкладу в процесі отримання суперфосфату з алжирських фосфоритів;
- вирішено технологічне завдання, пов'язане з застосуванням алжирських фосфоритів на стадії розкладу;
- досягнуто проектної потужності у виробництві амонізованого суперфосфату на ВАТ “Сумхімпром” з алжирських фосфоритів;
- отримано готовий продукт – суперфосфат амонізований, що відповідає вимогам технічних умов ТУ У6-14005076.048-97.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні досліджень по переробці алжирських фосфоритів у мінеральні добрива, встановлення хімічного складу й фізико-хімічних властивостей алжирських фосфоритів і фосфоритів середземноморського регіону, отримання кінетики їхнього кислотного розкладу та розробки математичного опису, розроблення й затвердження технічних умов ТУ У6-14005076.048-97 “Суперфосфат гранульований з алжирських фосфоритів” і ТУ У6-14005076.052-98 “Фосфорити закордонні”. Здобувач брав участь у проведенні фізико-хімічних досліджень, дослідно-промислових випробуваннях і обробці одержаних експериментальних результатів.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на: Міжнародній науково-практичній конференції “Проблеми охорони навколишнього природного середовища при виробництві й застосуванні мінеральних добрив із північноафриканських фосфоритів” (Суми, 1997 р.); конференції міжнародної асоціації промисловості мінеральних добрив (IFA). (Новий Орлеан, США, 2000 р.); міжнародній конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” (Черкаси, 2004 р.); вченій раді Сумського ДержНДІ МінДіП, семінарах кафедри АХТС і ЕКМ Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

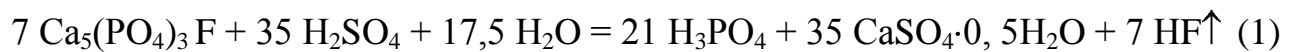
Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 9 друкованих працях, з яких 6 опубліковані у фахових наукових виданнях ВАК України, та 1 деклараційний патент України.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та 8 додатків. Повний обсяг дисертації складає 126 сторінок, з них 9 ілюстрацій по тексту, 2 ілюстрації на 2 сторінках; 18 таблиць по тексту, 3 таблиці на 5 сторінках; 9 додатків на 27 сторінках; 102 найменування використаних літературних джерел на 10 сторінках.

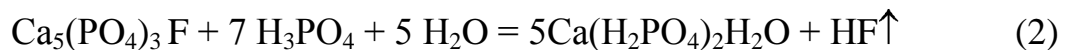
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, показано її зв'язок з науковими програмами, визначено методи й завдання дослідження, сформульовано наукову новизну й практичне значення роботи, наведено інформацію відносно її основних результатів, впровадження й публікацій.

У першому розділі виконано аналіз літературних джерел, що стосуються складу й властивостей фосфоритів, способів їхньої переробки в добрива. Показано, що природні фосфорити є складними мінералами, хімічний і мінералогічний склад яких впливає на їх переробку. В технології виробництва суперфосфату безперервним способом однією з основних стадій є гетерогенний процес фосфорнокислотного розкладу сировини. Процес кислотного розкладу фосфоритів йде поступово у дві стадії. На першій сірчана кислота реагує з фосфоритом:



На другій H_3PO_4 , що утворилася на першій стадії, реагує зі фторапатитом:



Друга реакція починається уже в зоні контактування реагентів після того, як сірчана кислота повністю прореагувала.

Внаслідок утворення на зернах сировини покрову продуктів реакції процес розкладу фосфорної сировини суттєво вповільнюється і закінчується під час сушіння суперфосфатної пульпи. Встановлено, що швидкість і ступінь кислотного розкладу фосфоритів істотно залежить від ряду технологічних параметрів виробництва, зокрема: реакційної здатності фосфориту, концентрації вихідної кислоти, температури реакції розкладу й ряду інших. Причому, для вибору оптимальних технологічних параметрів при переході на новий вид фосфатної сировини потрібно експериментально дослідити вплив перелічених вище факторів на кінетику процесу розкладу.

Аналіз літератури показав, що розробка технології переробки алжирських фосфоритів у суперфосфат є актуальним науковим завданням, рішення якого дозволить істотно розширити й диверсифікувати сировинну базу для виробництва фосфорних добрив в Україні.

На підставі аналізу літератури сформульовано завдання дослідження.

У другому розділі описано результати дослідження складу, фізико-хімічних і екологічних властивостей алжирських фосфоритів. Зокрема знайдено, що залежно від марки фосфориту вміст основної живильної речовини P_2O_5 становить від 26,7 % до 34,4 % і не поступається аналогам Північної Африки, Близького й Середнього Сходу. Рентгеноструктурне дослідження фосфоритів свідчить про те, що головною кристалофазою природного мінералу є фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ у кристалоаморфній формі. Присутні також домішки доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ і кварцу SiO_2 . Фосфатну складову північноафриканських фосфоритових руд представлено карбонатомісними мінералами: франколітом

$\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\times\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$, курскітом $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\times\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$ і іншими фторгідрокарбонатапатитами. Нефосфатна складова включає наступні мінерали: нефелін, кальцит, доломіт, глауконіт, мелініт.

Хімічний аналіз зразків алжирських фосфоритів показав, що вміст шкідливих домішок (полуторні окисли, карбонати, а також F, Cl, Mg) задовольняє вимогам технічних умов ТУ У6-14005076.052-98 “Фосфорити закордонні”.

Вміст засвоюваної форми P_2O_5 в алжирських фосфоритах коливається в межах 23,1-26,8% і становить майже 80% від загального вмісту P_2O_5 у сировині. Високий вміст P_2O_5 у засвоюваній формі дозволяє використати алжирські фосфорити у виробництві мінеральних добрив навіть без попереднього кислотного розкладу, що поліпшує показники витрат сировини у виробництві суперфосфату.

Проведені дослідження з визначення впливу фракційного складу фосфоритів на вміст засвоюваних форм P_2O_5 свідчать про те, що зі збільшенням дисперсності сировини, збільшується масова частка засвоюваних форм P_2O_5 .

Дослідження реологічних властивостей пульпи, яка утворюється при змішанні алжирських фосфоритів з фосфорною кислотою, показало, що в'язкість пульпи придатної до транспортування й форсунокового розпилу повинна перебувати в межах 20-30 сПз. Для цього відношення тверде/рідина (Т/Р) по вихідних реагентах необхідно підтримувати на рівні 0,658, а температуру – 95-100°C.

В результаті екологічного аналізу встановлено, що вміст важких металів, регламентованих МОЗ України, в алжирських фосфоритах нижче допустимих значень і становить: Cd - 11 ppm, Pb - 15 ppm, As - 8,5 ppm. Сумарна ефективна активність природних радіонуклідів у фосфоритах становить 512,1 Бк/кг, що значно нижче діючого в Україні нормативу - (не більше 1850 Бк/кг). Токсична дія алжирських фосфоритів залежить, головним чином, від домішок фтору, що в алжирських фосфоритах родовища Джебел-ОНК становить 3,3-3,7%. Фтор входить у кристалічні ґрати мінералу у вигляді фторгідрокарбонатапатитів і не представляє екологічної небезпеки, тому що перебуває в нерозчинній формі. Низький вміст тонкодисперсного пилу у складі алжирських фосфоритів й двоокису кремнію (від 1,2 до 3,8%) обумовлюють сприятливий прогноз щодо можливості фіброгенної дії фосфоритного пилу.

Таким чином, по токсиколого-гігієнічним властивостям алжирські фосфорити є речовинами малонебезпечними і не мають гостронаправленої дії. Вироблені з них мінеральні добрива не представляють загрози для здоров'я населення.

Порівняння результатів дослідження алжирських фосфоритів із показниками технічних вимог до закордонної фосфоромістячої сировини дозволяють зробити висновок про те, що алжирські фосфорити родовища Джебел-Онк відповідають технічним вимогам, як за технологічними, так і за екологічними показниками.

У *третьому розділі* викладено результати дослідження впливу технологічних параметрів на процес фосфорнокислотного розкладу алжирських фосфоритів.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, що складалася зі склянки, поміщеної до термостату і закритої кришкою. У склянці, власне, і відбувався кислотний розклад фосфориту. Для перемішування реакційної маси було використано мішалку. У кришці склянки був встановлений ртутний термометр для вимірювання температури реакційної маси.

Методика проведення досліду була наступною. Кожна проба фосфоритів перед проведенням експерименту усереднювалась і перевірялася на однорідність за ГОСТ- 8.531. Потім зважувалася навіска фосфориту й завантажувалася в склянку, де вже перебувала фосфорна кислота (ЕФК) у необхідному співвідношенні до фосфориту. Змішування реагентів здійснювалося мішалкою. Після закінчення передбаченого програмою дослідів часу взаємодії реагентів пульпа разом зі склянкою зважувалася та заповнювалася дистильованою водою для миттєвої зупинки реакції й подальшого визначення загальної концентрації P_2O_5 і водорозчинних форм фосфорних з'єднань, що входять у формулу розрахунку коефіцієнту розкладу ($K_{\text{розкл.}}$, долі одиниці).

Типовий графік зміни коефіцієнту розкладу фосфориту з часом представлено на рис.1. Дані для цього графіка одержано у досліді з алжирськими фосфоритами марки 63-65 % ВРЛ. Дослід проводився при 20°C і стехіометричному стосовно фосфориту дозуванню кислоти з початковою концентрацією 31%.

Як свідчить графік на рис. 1, коефіцієнт розкладу в перші 20 хв. швидко наростає. Але після досягнення $K_{\text{розкл.}} = 0,63$ швидкість процесу різко падає й $K_{\text{розкл.}}$ надалі наростає не більш, ніж на 0,02-0,03 у годину. Для зручності подальшого обговорення початок процесу розкладу фосфориту будемо називати “швидкою” стадією (на рис.1 йому відповідає ділянка кривої в перші 20-30 хв), а подальший розклад – “повільною” стадією.

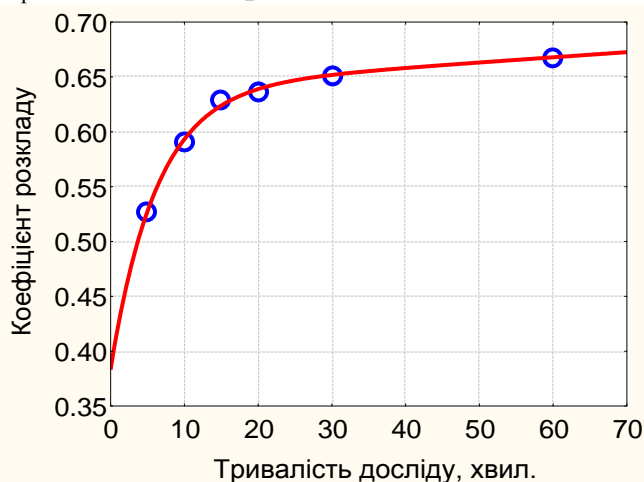


Рис.1. Залежність коефіцієнту розкладу фосфориту від тривалості дослідів

Двостадійність процесу кислотного розкладу фосфориту можна пояснити накопиченням шару продуктів реакції на поверхні часток, які ще не прореагували, що призводить до значного уповільнення дифузії кислоти до зони реакції. Але більш вірогідним виглядає пояснення пов'язане з багатоосновністю фосфорної кислоти та ступінчастою зміною pH після заміщення кожного з іонів водню, що призводить до ступінчастого уповільнення хімічної реакції. На користь цього пояснення говорить, як буде показано нижче, швидке прискорення реакції у “повільній” стадії із зростанням температури реакції.

Вивчення впливу норми витрати кислоти (виражене у відсотках відношення кількості фактично доданої до фосфориту кислоти до стехіометричної її кількості) показало, що з ростом норми витрати швидкість розкладу збільшується. Коефіцієнт розкладу, який досягається після завершення “швидкої” стадії,

так само зростає. Однак, гранична величина норми витрати кислоти обмежується вимогами до готового продукту й повинна бути близькою до 100%, з того міркування, щоб у готовому продукті вільна кислотність у перерахунку на H_3PO_4 не перевищувала 3%.

Досліди показали, що з ростом концентрації ЭФК від 15 до 24% P_2O_5 (за умови норми її витрат рівної 100%) зростає, як коефіцієнт розкладу, так і швидкість реакції розкладу.

Температурна залежність $K_{\text{розкл.}}$ в умовах фосфорнокислотного розкладу фосфоритів носить складний характер. Для алжирських фосфоритів марки 63-65% ВРЛ встановлено, що з ростом температури величина $K_{\text{розкл.}}$ так само росте, але гранична величина температури повинна обмежуватися 95-100°C для забезпечення найкращих реологічних показників пульпи.

Залежність коефіцієнту розкладу фосфориту, досягнутого за 30 хв., від температури при нормі витрат кислоти 100% і її вихідної концентрації 31% наведена на рис.2.

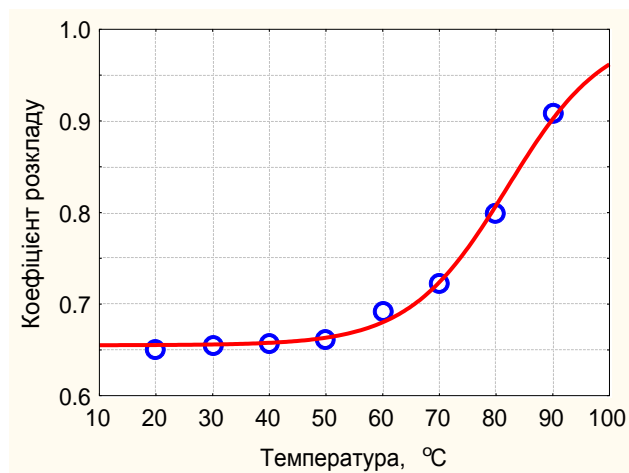


Рис.2. Залежність коефіцієнту розкладу фосфориту від температури

Як видно із графіка, в інтервалі 20-50 С величина $K_{\text{розкл.}}$ практично не змінюється. Це дозволяє припустити, що температура не впливає на ступінь розкладу фосфориту в “швидкій” стадії, а значний ріст ступеня розкладу при подальшому збільшенні температури зумовлений збільшенням швидкості процесів, відповідальних за “повільну” стадію процесу.

Перевірка впливу додаткового здрібнювання алжирських фосфоритів на кінетику кислотного розкладу показала, що кінетичні показники реакції

залишаються на одному рівні незалежно від розміру часток фосфоритів. Таким чином, додаткове подрібнення алжирських фосфоритів є недоцільним.

Зіставлення технологічних властивостей алжирських фосфоритів і апатитів Хібінського родовища здійснювалося в дослідях по кислотному розкладанню, які було проведено при 20°C і стехіометричному дозуванні фосфорної кислоти. Вони показали, що, хоча час, за який протікає процес розкладання, в обох порівнюваних видів сировини приблизно однаковий, ступінь їхнього розкладання істотно відрізняється. Так, для алжирського фосфориту вона становить за 30 хв. 63-65%, у той час як для хібінського апатиту цей показник не перевищує 40%. Вплив інших технологічних параметрів (норми витрати кислоти, її концентрації й температури) на ступінь розкладання хібінського апатиту якісно такий самий, як і в алжирського фосфориту, однак ступінь розкладання апатиту у всіх дослідях була у 1,3-1,5 разів нижча за фосфорит.

Інші показники, що характеризують реакційну здатність алжирських фосфоритів і російських апатитів Хібінського родовища, представлено в табл.1.

Порівняльна характеристика алжирських фосфоритів марки 63-65% ВР і хибінського апатиту

Родовище фосфатної сировини	Вміст P_2O_5 заг., %	Відношення		Розчинність, %		Питома поверхня m^2/g
		$\frac{CO_2}{P_2O_5 \text{ заг}}$	$\frac{F_{\text{заг}}}{P_2O_5 \text{ заг}}$	2 % р-н лимонної кислоти	цитратний розчин амонію	
Алжирські фосфорити	29,10	0,265	0,108	18,27	5,7	5-15
Апатитовий концентрат	37,61	0,114	0,025	7,60	0,6	0,5

Данні табл.1 свідчать про те, що в порівнянні з хибінським апатитовим концентратом алжирські фосфорити містять більше карбонатів і фтормістячих з'єднань. Проте, їхня розчинність і питома поверхня, а, значить, і хімічна активність, значно вища.

Щодо дисперсного складу алжирських фосфоритів, то з'ясувалось, що вони, на відміну від апатитів Хибінського родовища не вимагають додаткового здрібнювання по місцю виробництва добрива.

Таким чином, незважаючи на більш високий вміст P_2O_5 заг у російських апатитах Хибінського родовища, технологічні властивості алжирських фосфоритів краще, ніж у хибінського апатиту, отже фосфорити можна більш ефективно переробляти у суперфосфат амонізований на ВАТ "Суміхімпром".

У *четвертому розділі* розглядаються питання математичного моделювання кислотного розкладу фосфоритів.

Було знайдено, що кінетика розкладу фосфориту фосфорною кислотою в "швидкій" стадії задовільно описується рівнянням, отриманим у припущенні, що реакція розкладу має другий порядок:

$$K_{\text{розкл.}} = C_0 k K_1 \tau / (1 + C_0 k \tau), \quad (3)$$

де C_0 – вихідна концентрація кислоти в реакторі; k – константа швидкості реакції, $хв^{-1}$; K_1 – коефіцієнт розкладу, що досягається у кінці "швидкої" стадії процесу розкладу фосфориту; τ – час, $хв$.

Рівняння для оцінки спільного впливу норми кислоти і її концентрацій на ступінь розкладу фосфориту було отримано на підставі врахування того факту, що концентрація кислоти наприкінці "швидкої" стадії (C_k) досить тісно зв'язана зі ступенем розкладу фосфориту. У цьому можна переконатися розглянувши дані, що представлено на рис.3.

Обробка експериментальних даних щодо залежності K_1 від C_k у вигляді рівняння:

$$K_1 = b_1 [0,5 - \exp(b_2 C_k)] \quad (4)$$

дала наступні значення коефіцієнтів: $b_1 = 1,66 \pm 0,05$; $b_2 = 0,194 \pm 0,009$. Треба, однак, зазначити, що рівняння (4) і описуваний ним зв'язок між параметрами

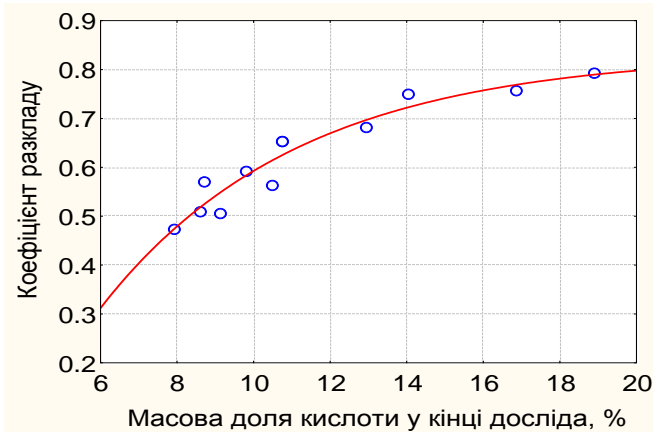


Рис. 3. Залежність коефіцієнту розкладу фосфориту від концентрації кислоти у кінці дослідів

процесу, хоча й мають певний інтерес з точки зору механізму процесу, але для цілей математичного моделювання апаратів є незручними.

Справа у тому, що шукана величина K_1 знаходиться й у лівій й у правій частині рівняння (у правій частині вона необхідна для розрахунку величини C_k), причому в правій – під знаком експоненти. Як наслідок, вираз (4), будучи трансцендентним, не має рішення відносно K_1 у явній формі й це рішення треба шукати методами ітеративних обчислень, що ускладнює модель.

Тому для зв'язку K_1 із C_0 і нормою витрат кислоти за результатами дослідів було отримано, хоча й більш складне, чим (4), але більш зручне для моделювання апарату розкладу рівняння:

$$K_1 = 1,559 [0,7 - \exp(-0,098C_0)] [0,89 - 2,29 \exp(-0,0218n)], \quad (5)$$

де n – норма витрат кислоти, %.

Вплив температури на коефіцієнт розкладу фосфориту фосфорною кислотою визначається кінетикою процесу, відповідального за “повільну” стадію розкладу фосфориту (див. рис. 2.). Визначення константи швидкості цього процесу (k_2) за результатами дослідів, описаних у третьому розділі, виконувалося в такий спосіб. Було показано, що залежність коефіцієнту розкладу фосфориту, яка досягається за перші 30 хв., від k_2 задовільно описується рівнянням наступного виду:

$$K_{\text{розкл.}} = 1 - (1 - K_1) \exp(-\tau \cdot k_2), \quad (6)$$

де $\tau = 30$ хв.

Вплив температури на k_2 відповідно до рівняння Арреніуса:

$$\ln k_2 = \ln k_{0,2} - E/RT, \quad (7)$$

де $k_{0,2}$ – константа; E – енергія активації реакції другої стадії процесу; R – газова константа; T – абсолютна температура процесу.

Значення коефіцієнтів $\ln k_{0,2}$ і E/R рівняння (7) і характеристики адекватності цього рівняння наведено в табл. 2. Знайдене з дослідів відношення E/R дозволяє розрахувати енергію активації реакції другої стадії, що виявилася рівною 86,8 кДж/моль. Настільки високе значення вказує на те, що лімітуючою стадією процесу є хімічна взаємодія.

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів рівняння (7) і характеристики адекватності

Коефіцієнти				Характеристики адекватності	
ln $k_{0,2}$		E/R		R^1	СКО ²
значення	похибка	значення	похибка		
29,0	1,8	$1,044 \cdot 10^4$	$0,063 \cdot 10^4$	0,985	0,17

Під час математичного моделювання кінетики процесу розкладу фосфориту фосфорною кислотою за основу було прийняте рівняння (3), у якому виконана заміна: $C_0 k = k_1$. Якщо прийняти також, що K_1 можна розраховувати для різних значень концентрації й норми кислоти по рівнянню (5), то математична модель кінетики процесу розкладу фосфориту фосфорною кислотою в періодичному (лабораторному) реакторі буде мати вигляд:

$$K_{\text{розкл.}} = k_1 K_1 \tau / (1 - k_1 \tau) = \tau \{0,64 - 1,649 \exp(-0,0218 n) - 0,916 \exp(-0,098 C_0) + 2,356 \exp[-(0,098 C_0 + 0,0218 n)]\} / (1 + 0,66 \tau) \quad (8)$$

Пропонуючи такий вид моделі, вважали, що, як видно з дослідів, швидкість протікання “повільної” стадії процесу на кілька порядків нижче, ніж “швидкої”. Тому при 20 °С “повільну” стадію можна просто не враховувати.

Що стосується впливу температури на швидкість процесу, то при проектуванні реакторів-змішувачів, середній час перебування реакційної маси в яких сягає 2-х годин, можна прийняти, що при температурах вище за 50 °С “швидка” стадія в них повністю закінчується й тоді при моделюванні процесу в такому реакторі можна користуватися рівнянням (6).

K_1 для цього рівняння необхідно розраховувати по (5), а k_2 по (7) з коефіцієнтами, наведеними в табл. 2.

Як приклад практичного використання результатів дослідження розкладу фосфориту фосфорною кислотою розглянуто математичну модель процесу в реакторі-змішувачі для кислотного розкладу фосфориту. Для одержання моделі реактора-змішувача важливо знати структуру потоків у цьому апараті, бо від цього залежить час перебування в ньому матеріалів. У першому наближенні вважали, що ця структура близька до ідеального змішування. Тоді ступінь розкладу фосфориту в такому реакторі можна розраховувати по відомому рівнянню:

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_0 K_{\text{розкл.}}}{r_A}, \quad (9)$$

де τ – середній час перебування в реакторі; V – об’єм реактора; v_0 – сумарна об’ємна витрата фосфориту й кислоти у реактор; r_A – швидкість розкладу фосфориту.

¹ R – коефіцієнт кореляції між розрахунком і експериментом.

² СКО – середньоквадратичне відхилення або “стандартна похибка”.

Із рівняння (9) за допомогою ряду перетворень із використанням рівнянь кінетики взаємодії фосфориту з фосфорною кислотою можна одержати формулу для розрахунку ступеню розкладу фосфориту в реакторі-змішувачі безперервної дії, що, власне, і є математичною моделлю реактора-змішувача.

$$K_{\text{розкл}} = K_1 \left[1 + \frac{K_1}{2k_1\tau} \left(1 - \sqrt{\frac{4k_1\tau}{K_1} + 1} \right) \right] \quad (10)$$

Розрахунок ступеня розкладу фосфориту при наступних умовах: $\tau = 120$ хв., $n = 100\%$, $C_0 = 31\%$, – дає $K_{\text{розкл}} = 0,587$.

Звертає на себе увагу та обставина, що, якщо в періодичному лабораторному апараті “швидка” стадія процесу практично закінчувалася за 20-25 хв. і $K_{\text{розкл}}$ досягав значення 0,63, то в безперервно діючому реакторі-змішувачі навіть за 2 години значення $K_{\text{розкл}}$ не перевищує 0,59.

У *п'ятому розділі* описано результати відпрацювання технології отримання суперфосфату з алжирських фосфоритів у промислових умовах. Також розглянуто екологічні аспекти застосування суперфосфату, одержаного на основі розробленої технології.

Дослідно-промислової переробці в суперфосфат амонізований піддавали, в основному, алжирські фосфорити марки 63-65% ВРЛ. Також була перероблена деяка кількість фосфоритів марки 70-72% ВРЛ. Роботи проводилися на ВАТ “Суміхімпром”. Отриманий продукт – суперфосфат амонізований гранульований – відповідав вимогам технічних умов “Суперфосфат гранульований із закордонних фосфоритів”. Норма витрати сірчаної кислоти для забезпечення необхідної якості готового продукту, розрахована на підставі описаних вище досліджень, становила 850 кг 100% H_2SO_4 на 1000 кг фосфориту марки 63-65 % ВРЛ й 910 кг 100 % H_2SO_4 на 1000 кг фосфоритів марки 70-72% ВРЛ.

Підчас дослідно-промислової переробки фосфоритів було встановлено, що кислотний розклад треба проводити за температури 95-98⁰С. При цьому сульфат кальцію в пульпі перебуває у напівгідратній формі, і пульпа при щільності 1620-1650 кг/м³ має гарну текучість. Якщо ж знижувати температуру до 94⁰С сульфат кальцію переходить у дегідратну форму і для забезпечення прийнятної текучості щільність пульпи доводиться знижувати до 1500-1550 кг/м³.

Підчас переробки фосфоритів марки 63-65% ВРЛ піноутворення не виникало. Але воно мало місце у реакторі розкладу II стадії при переробці фосфоритів марки 70-72% ВРЛ. Найбільш ефективно його вдалося погасити гострою парою, а за щільності пульпи 1650 кг/м³, воно взагалі зникало й надалі не спостерігалось.

Для фосфоритів марки 63-65% ВРЛ ступінь розкладу досягала 98,5%. Для фосфоритів марки 70-72% ВРЛ - тільки 92%.

Випробування показали, що видаткові коефіцієнти на сировину: фосфорит, сірчану кислоту, аміачну воду, – нижче підчас роботі на алжирських фосфоритах, ніж при переробці хібінського апатиту.

У процесі випробувань технології переробки алжирських фосфоритів виконувалися дослідження, пов'язані з оцінкою її впливу на навколишнє середовище. Контроль повітря робочої зони при роботі на двох технологічних нитках показав, що перевищення ГДК по HF, NH₃, Cd, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Mn₂ і Cr₂O₃ не виявлено. При контролі атмосферного повітря на границі СЗЗ ВАТ “Сумихімпром” у радіусі 1000 м убік дії смолоскипа викиду, тобто при самих несприятливих умовах, перевищень гігієнічних нормативів не виявлено. Було встановлено, що вміст важких металів і рівень радіоактивності твердої фази складає 274 Бк/кг стічних вод і також не перевищує гігієнічних нормативів – 370 Бк/кг.

Екологічні дослідження суперфосфатів, отриманих на основі алжирських фосфоритів, свідчать про те, що суперфосфат амонізований є речовиною 3 класу небезпеки за ГОСТ 12.1.007, тобто помірно небезпечним.

Агрохімічні випробування суперфосфату з алжирських фосфоритів показали, що, за внесення добрива навіть у кількості до 600 кг P₂O₅ на гектар, що вдесятеро перевищує агрохімічне навантаження по внесенню добрив, нагромадження важких металів і фтору в ґрунті не спостерігається. Так вміст таких елементів, як кадмій, мідь, ртуть, свинець, нікель та цинк на ділянках де добрива вносились був саме таким як і на контрольних ділянках (де добрива не вносились). Відмічено було лише деяке зростання концентрацій миш'яку з 0,9 до 1,9 мг/м³ та фтору з 1,4 до 2,6 мг/м³. Але навіть ці значення не перевищують ГДК у ґрунті (2 та 10 мг/м³, відповідно) для цих речовин. Таким чином, за умови дотримання агрохімічних нормативів і гігієнічних регламентів представляється можливим застосування в сільському господарстві суперфосфатів, виготовлених на основі алжирських фосфоритів.

Дослідження міграції важких металів за внесення суперфосфату виготовленого з алжирських фосфоритів із ґрунту у такі сільськогосподарські культури, як горох, ячмінь та пшениця свідчать про те, що ці рослини не концентрують токсичних елементів. Так за внесення добрива навіть 600 кг P₂O₅ на гектар, що як вже вказувалось, перевищує нормальне агрохімічне навантаження концентрації таких елементів як Pb, Cu, Cr, Co, Cd, As у рослинах виявилися такими, як і у тих, що вирощувалися на контрольній ділянці та значно нижчими за ГДК.

Розрахунок собівартості амонізованого суперфосфату, отриманого з алжирських фосфоритів показав, що вона нижче, ніж добрива, отримані з російського апатитового концентрату Хибінського родовища і становить 313,65 грн. проти 344,51 грн. відповідно за 1 тону суперфосфату зі змістом 16% P₂O₅. Більше високі економічні показники досягнуті за рахунок:

- зменшення вартості сировини в пункті переробки з 1133,57 грн./т апатиту в перерахуванні на 100% P₂O₅ до 988,38 грн./т (100% P₂O₅) алжирських фосфоритів, що є результатом зменшення транспортних витрат за рахунок застосування морського перевезення алжирських фосфоритів з Північної Африки до Українських портів у Чорному морі, які є більш дешевими, ніж транспортування хибінського апатитового концентрату залізничним транспортом через територію Росії;
- зменшення видаткових коефіцієнтів на 1 т суперфосфату: на сировину з 1,13 т апатитового концентрату в перерахуванні на 100% P₂O₅, сірчаної кислоти з

2,7 т 100% H_2SO_4 до 2,6 т 100% H_2SO_4 й аміаку з 0,28 т 100 % NH_4 до 0,24 т 100% NH_4 .

Зниження видаткових коефіцієнтів по всіх видах сировини досягається за рахунок більше високої хімічної активності алжирських фосфоритів і високого змісту в них засвоюваних форм P_2O_5 .

ВИСНОВКИ

У дисертації наведено рішення науково-практичної задачі, що полягає в розробці наукових основ і технології виробництва суперфосфату з алжирських фосфоритів безперервним способом. За результатами дослідження зроблені висновки:

1. Природні фосфорити є складними мінералами. Хімічний і мінералогічний склад фосфоритів впливає на їхню переробку й повинен бути вивчений для кожного виду сировини окремо. Основною стадією процесу є фосфорнокислотний розклад сировини. Швидкість і ступінь кислотного розкладу фосфоритів істотно залежить від ряду технологічних параметрів виробництва і для вибору їхніх оптимальних значень при переході на новий вид фосфатної сировини потрібне експериментальне дослідження впливу цих параметрів на кінетику процесу розкладу.

2. Досліджено фізико-хімічні властивості алжирських фосфоритів. Встановлено, що по змісту основної живильної речовини P_2O_5 вони не поступаються аналогам Північної Африки, Близького й Середнього сходу, а за іншими показниками відповідають технічним умовам “Фосфорити закордонні”. З’ясувалось також, що до 80 % P_2O_5 в цих фосфоритах міститься у засвоюваних формах. Це дозволило сподіватися на зниження витрати сірчаної кислоти у виробництві, що й біло доказано підчас відповідних випробувань.

3. Експериментально досліджено вплив технологічних параметрів фосфорно-кислотного розкладу алжирських фосфоритів на ступінь переходу P_2O_5 у розчин. Зокрема знайдено, що процес розкладу фосфориту фосфорною кислотою спочатку протікає швидко й при 20⁰С за 30 хв. коефіцієнт розкладу досягає величини 0,6 і більше. Потім швидкість процесу знижується на кілька порядків. Отримано рівняння для розрахунку коефіцієнту розкладу й кінетики процесу на кожній стадії.

4. Вивчення впливу норми витрати кислоти на коефіцієнт розкладу фосфориту показало, що з ростом норми швидкість розкладу збільшується. Коефіцієнт розкладу, який досягається після завершення “швидкої” стадії, так само зростає. Однак, гранична величина норми витрати кислоти обмежується вимогами до готового продукту й повинна бути близькою до 100 %, з того міркування, щоб у готовому продукті вільна кислотність у перерахунку на H_3PO_4 не перевищувала 3 %.

5. Встановлено, що з ростом концентрації кислоти від 15 до 24% P_2O_5 зростає, як коефіцієнт розкладу, так і швидкість реакції розкладу. Отримані рівняння для розрахунку впливу норми та концентрації кислоти на коефіцієнт розкладу фосфориту.

6. Температурна залежність коефіцієнту розкладу фосфориту в умовах фосфорнокислотного розкладу фосфоритів носить складний характер. Для алжирських фосфоритів марки 63-65% BPL встановлено, що з ростом температури в інтервалі 20-50°C ступінь розкладу практично не змінюється, але з подальшим ростом температури він швидко зростає, але гранична величина температури повинна обмежуватися 95-100°C для забезпечення найкращих реологічних показників пульпи.

7. Отримано математичну модель реактора-змішувача для кислотного розкладу фосфоритів. Показано, що в реакторі-змішувачі безперервної дії навіть за 2 години коефіцієнт кислотного розкладу не перевищує 91% від величини, що досягає в періодичному реакторі за 30 хв.

8. У результаті дослідно-промислової переробки алжирських фосфоритів у суперфосфат амонізований на ВАТ “Сумихімпром” отримано суперфосфат амонізований гранульований, котрий відповідає вимогам технічних умов “Суперфосфат гранульований із закордонних фосфоритів”. Розроблено рекомендації щодо параметрів ведення процесу кислотного розкладу у промислових умовах, зокрема, норма витрати сірчаної кислоти має бути 850-910 кг 100% H₂SO₄ на 1000 кг фосфоритів і температура 94-98°C. При цьому досягнутий ступінь розкладу фосфориту 92-98%. Проведені балансові випробування показали, що видаткові коефіцієнти на сировину нижчі при роботі на алжирських фосфоритах, ніж при переробці Хібінського апатиту.

9. Екологічний контроль розробленого процесу показав його безпеку для навколишнього середовища, населення й виробничого персоналу. Агрохімічні випробування суперфосфату амонізованого, отриманого з алжирських фосфоритів також не встановили небезпечних наслідків їхнього застосування. Зокрема, вміст важких металів і фтору в ґрунті не перевершує фонового й ГДК для ґрунтів. При цьому рослини не є концентратами токсичних елементів.

10. Собівартість амонізованого суперфосфату, отриманого з алжирських фосфоритів нижча, ніж з російського апатитового концентрату Хібінського родовища й становить 313,65 грн/т.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Хариков А.М., Зареченный В.Г., Воробьева И.П. Алжирские фосфориты и возможность их переработки в Украине” // Хімічна промисловість. – Черкаси, 1998. – Вип. 2. – С. 4-6.

За результатами фізико-хімічного аналізу, виконаного при безпосередній участі здобувача, встановлено, що вміст шкідливих домішок в алжирських фосфоритах не перевищує норм технічних умов.

2. Хариков А.М., Сметана В.В. О проблемах фосфатно-сырьевой базы Украины // Хімічна промисловість України. – Київ, 1999. – № 4. – С. 3-7.

Здобувачем зроблений висновок, що залучення в переробку північно африканських фосфоритів відображає загальносвітову тенденцію.

3. Хариков А.М., Тошинский В.И. О проблемах обеспечения фосфатным сырьем предприятий Украины // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999.– № 39.– С. 24-27.
За участю здобувача проведена переробка дослідно-промислової партії алжирських фосфоритів на ВАТ “Сумихімпром” та зроблено висновок, що сировина придатна для сірчаноокислотної переробки.
4. Тошинский В.И., Хариков А.М. Комплексная оценка реакционной способности алжирских фосфоритов // Хімічна промисловість України. – Київ, 2002.– № 4 (51). – С. 3-5.
Здобувачем проведені лабораторні дослідження комплексної оцінки реакційної спроможності алжирських фосфоритів і зроблені висновки про доцільність переробки алжирських фосфоритів у мінеральні добрива підприємствами України.
5. Хариков А.М., Цейтлин М.А., Тошинский В.И., Райко В.Ф. Кислотное разложение фосфорита. Математическое моделирование кинетики // Хімічна промисловість України. – Київ, 2004. – № 2(61). – С. 40-42.
Здобувачем розроблено математичну модель процесу фосфорноокислотного розкладу алжирських фосфоритів марки 63-65%ВРЛ та одержано математичне рівняння ступеню розкладу алжирських фосфоритів від технологічних параметрів.
6. Хариков А.М., Нишпоренко Н.Н., Вакал С.В. Физико-химические свойства и кинетические исследования алжирских фосфоритов в качестве альтернативного источника сырья для производства аммонизированного суперфосфата // Вісник Черкаського Державного технологічного університету. – Черкаси, 2004. – №4 – С. 109-115.
Здобувачем отримані графіки залежності коефіцієнту розкладу алжирських фосфоритів від основних технологічних параметрів в умовах фосфатно-кислотного розкладу.
7. Декларативний патент № 34006 А Україна, МКИ – G 01N 30/00. Спосіб атомно-абсорбційного визначення масової концентрації кадмію у природних і стічних водах / Воробйова І.П., Скоп Л.В., Скляр В.І., Хариков А.М.. – № 99052661; Заявл. 13.05.99; Опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1. – 4 с.
Здобувач експериментально розробив спосіб атомно-абсорбційного визначення масової концентрації кадмію у природних та стічних водах за допомогою полум'яної атомізації.
8. Хариков А.М., Зареченный В.Г., Воробьева И.П. Об альтернативных источниках фосфатного сырья // Хімічна промисловість. – Черкаси, 1998. – Вип. 2. – С. 8-11.
Здобувачем виконано системний аналіз стану фосфатно-сировинної бази України, зроблено висновок про необхідність залучення в переробку альтернативних джерел сировини.

9. Хариков В.М., Сметана В.В. Heavy metals and radioactivity in phosphate fertilizers; short – term detrimental effects // at the IFA Technical. – Conference New Orleans, Louisiana, USA – 1-4 October 2000.

Здобувачем систематизований накопичений досвід екологічних досліджень про вплив важких металів на організм людини.

АНОТАЦІЇ

Хариков А.М. Процес розкладу алжирських фосфоритів у виробництві амонізованого суперфосфату неперервним способом. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, 2005 р.

Здійснена комплексна оцінка реакційної здатності і вивчено вплив технологічних параметрів на ступінь розкладу алжирських фосфоритів у процесі фосфорно-кислотного розкладу. Одержали подальший розвиток погляди на хімізм одержання суперфосфату з фосфоритів. Експериментально досліджено вплив технологічних параметрів фосфорно-кислотного розкладу алжирських фосфоритів на ступінь переходу P_2O_5 у розчин. Вивчено екологічні властивості алжирських фосфоритів і суперфосфатів на їхній основі. У результаті дослідно-промислової переробки алжирських фосфоритів отримано суперфосфат амонізований гранульований, котрий відповідає вимогам технічних умов. Досягнуто проектну потужність у виробництві суперфосфату. Екологічний контроль розробленого процесу показав його безпеку для навколишнього середовища, населення і виробничого персоналу. Агрохімічні випробування суперфосфату амонізованого, отриманого з алжирських фосфоритів також не установили небезпечних наслідків їхнього застосування. Собівартість амонізованого суперфосфату, отриманого з алжирських фосфоритів нижче, ніж з російського апатитового концентрату Хібінського родовища і складає 313,65 грн/т.

Ключові слова: фосфорит; фосфорна кислота; суперфосфат; мінеральні добрива; аналіз; синтез та оптимізація хіміко-технологічних схем; мінералогічний склад; хімічна кінетика; екологічні характеристики.

Хариков А.М. Процесс разложения алжирских фосфоритов в производстве аммонизированного суперфосфата непрерывным способом. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, г. Харьков, 2005 г.

Впервые осуществлена комплексная оценка реакционной способности и изучено влияние технологических параметров на степень разложения алжирских фосфоритов в процессе фосфорнокислотного разложения. В результате проведения этой оценки установлено, что по содержанию основ-

ного питательного вещества P_2O_5 алжирские фосфориты не уступают аналогам Северной Африки, Ближнего и Среднего Востока, а по стальным показателям соответствуют ТУ У6-14005076.052-98 “Фосфориты зарубежные”. Найдено также, что исходный фосфорит содержит до 80% усвояемых форм P_2O_5 от общего содержания в сырье.

Получили дальнейшее развитие взгляды на химизм получения простого (аммонизированного) суперфосфата, основанные на анализе минералогического состава алжирских фосфоритов. Рентгенограммы алжирского фосфорита свидетельствуют о том, что основной кристаллофазой природного минерала является фторапатит $Ca_{10}F(PO_4)_3$ в кристаллоаморфной форме. Имеются примеси доломита $CaMg(CO_3)_2$ и кварца SiO_2 . Кроме того, фосфатная составляющая североафриканских фосфоритовых руд представлена, карбонатсодержащими минералами: франколитом $Ca_{10}P_{5,2} \times C_{0,8}O_{23,2}F_{1,8}OH$, курскином $Ca_{10}P_{4,8} \times C_{1,2}O_{22,8}F_2(OH)_{1,2}$ и другими фторгидроксидкарбонат-апатитами. Нефосфатная составляющая содержит следующие минералы: нефелин, кальцит, доломит, глауконит, мелинит.

Экспериментально исследовано влияние технологических параметров фосфорно-кислотного разложения алжирских фосфоритов на степень извлечения P_2O_5 в раствор. В частности найдено, что процесс разложения фосфорита фосфорной кислотой вначале протекает быстро и при $20^\circ C$ за 30 мин. коэффициент разложения достигает величины 0,6 и более. Затем скорость процесса снижается на несколько порядков. Кинетика разложения фосфорита фосфорной кислотой в начальный период удовлетворительно описывается уравнением, полученным в предположении, что реакция разложения имеет второй порядок. Для алжирских фосфоритов марки 63-65% ВРЛ установлено, что с ростом температуры степень их разложения фосфорной кислотой растет. Причем, температура не оказывает влияния на степень разложения фосфорита в начальный период, а значительный рост степени разложения при увеличении температуры свыше $50^\circ C$ обусловлен увеличением скорости процесса, отвечающего за “медленную” стадию процесса. Получены уравнения для расчета коэффициента разложения фосфорита и кинетики процесса.

Впервые изучены экологические свойства алжирских фосфоритов и суперфосфатов на их основе. Установлено, что содержание тяжелых металлов, регламентируемых МОЗ Украины, не превышает допустимых значений. Суммарная эффективная активность природных радионуклидов в фосфоритах составляет 512,1 Бк/кг, что значительно ниже действующего в Украине норматива – (не более 1850 Бк/кг). Таким образом, по токсиколого-гигиеническим свойствам алжирские фосфориты являются веществами малоопасными и не обладают остронаправленным действием. Минеральные удобрения, произведенные на их основе, не представляют угрозы для здоровья населения.

В результате опытно-промышленной переработки алжирских фосфоритов в суперфосфат аммонизированный на ОАО “Сумыхимпром” получен суперфосфат аммонизированный гранулированный, который отвечает требованиям технических условий “Суперфосфат гранулированный из зарубежных фосфо-

ритов” ТУ У6-14005076.048-97. При этом достигнута проектная мощность в производстве простого (аммонизированного) суперфосфата на ОАО “Сумыхимпром” из алжирских фосфоритов.

Установлены оптимальные параметры ведения процесса в промышленных условиях, в частности норма расхода серной кислоты, которая составляет 850-910 кг 100% H_2SO_4 на 1000 кг фосфоритов и температура 94-98⁰С. При этом достигнута степень разложения фосфорита 92-98%. Проведенные балансовые испытания показали, что расходные коэффициенты на сырье ниже при работе на алжирских фосфоритах, нежели при переработке Кировского апатита.

Экологический контроль разработанного процесса показал его безопасность для окружающей среды, населения и производственного персонала. Агрохимические испытания суперфосфата аммонизированного, полученного из алжирских фосфоритов, также не установили опасных последствий их применения, в частности содержание тяжелых металлов и фтора в почве не превосходит фонового, и не превышает ПДК для почв и, при этом растения не являются концентратами токсичных элементов.

Себестоимость аммонизированного суперфосфата, полученного из алжирских фосфоритов ниже, чем из российского апатитового концентрата Хибинского месторождения и составляет 313,65 грн/т.

Впервые на основании полевых испытаний получена информация, позволяющая судить о накоплении тяжелых металлов в почве и их миграции в растения при внесении разных доз аммонизированного суперфосфата, произведенного из алжирских фосфоритов. Агрохимические испытания суперфосфата аммонизированного показали, что при внесении удобрения в количестве до 600 кг P_2O_5 на гектар накопления тяжелых металлов и фтора в почве не наблюдается. Содержание этих веществ не превосходит фонового, и не превышает ПДК для почв.

Таким образом, при условии соблюдения агрохимических нормативов и гигиенических регламентов представляется возможным применение в сельском хозяйстве суперфосфатов, изготовленных на основе алжирских фосфоритов.

Исследования миграции тяжелых металлов из почвы в сельскохозяйственные культуры в процессе применения суперфосфата аммонизированного свидетельствуют о том, что растения не явились концентраторами токсичных элементов.

Ключевые слова: минеральные удобрения, анализ, синтез и оптимизация химико-технологических процессов, фосфорит, апатит, фосфорная кислота, суперфосфат, минералогический состав, химическая кинетика, экологические характеристики.

Kharikov A.M. The Process of Algerian Phosphorites Decomposition in Manufacturing of Superphosphate in uninterrupted way. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.01 – technology of inorganic products. – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2005.

The thesis for the first time performs a comprehensive evaluation of reaction ability of Algerian phosphorites and studies the influence of technological parameters on the degree of their decomposition in the phosphoric acid decomposition process. Further treatment is given to the chemism of producing superphosphate from phosphorites. An experimental research was conducted on the influence of technological parameters of Algerian phosphorites phosphoric acid decomposition on the degree of the P_2O_5 transition to the solution. For the first time the environmental properties of Algerian phosphorites and superphosphates based on them were studied. As the result of pilot processing of Algerian phosphorites, an ammonized granulated technical requirement-compliant superphosphate was produced. Designed level of superphosphate production was obtained. Environmental control of the developed process showed its safety for the environment, population and personnel. Agrochemical tests of the ammonized superphosphate obtained from Algerian phosphorites didn't reveal any dangerous consequences of its use either. The net cost of the ammonized superphosphate obtained from Algerian phosphorites is lower than that of Russian apatite concentrate from Khibin deposit and amounts to 313.65 UAH/ton.

Keywords: phosphorite, apatite, phosphoric acid, superphosphate, acidic decomposition, mineralogical composition, chemical kinetics, mathematical modelling, toxicity, environmental behaviour.

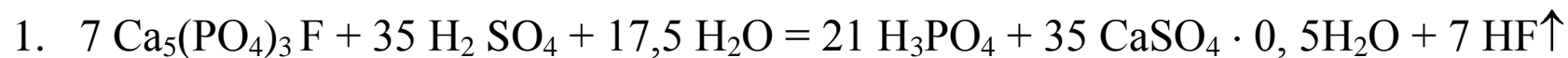
ПОТРЕБНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Культура	Затраты минеральных удобрений (кг 100% питательного вещества на 1 тонну продукции)		
	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>K</i>
Зерновые	19	18	15
Кукуруза на зерно	17	16	14
Подсолнечник	32	49	27
Картофель	6	5	7
Сахарная свекла	5	5	5
Горох	16	23	23
Кукуруза на силос	3	2	2
Однолетние травы	3	1,5	2
Многолетние травы	1,2	1,5	1,5
Лен	75	134	153

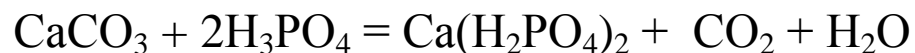


- основные культуры сельхозпроизводителей Украины

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРФОСФАТА НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ

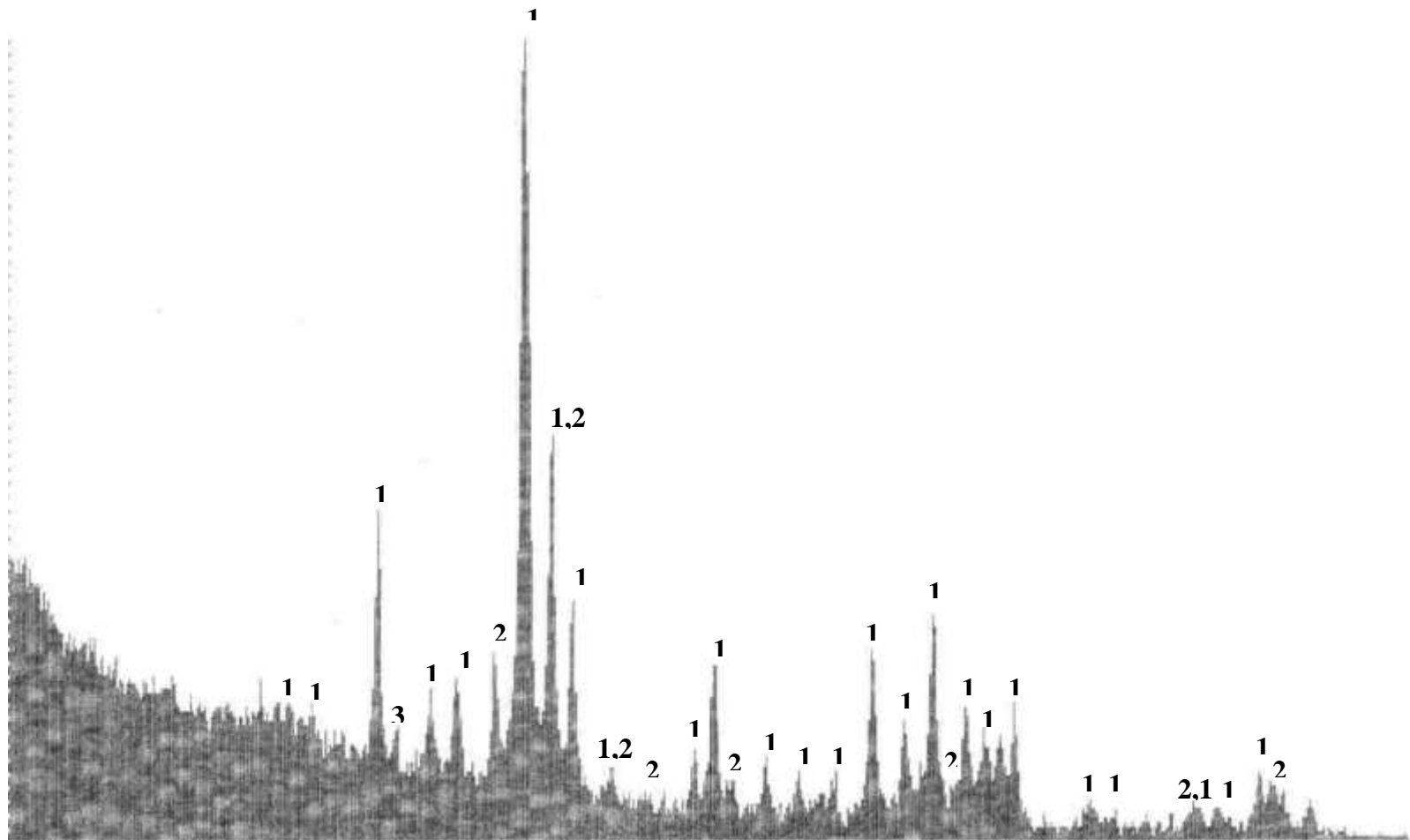


Процесс образования монокальцийфосфата (торговое название суперфосфат) завершен.



ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛЖИРСКОГО ФОСФОРИТА И ФОСФОРИТОВ ДРУГИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.

Наименование показателя	Алжир	Сирия	Тунис	Марокко	Египет	Россия, Брянский фосфат	Россия Кировский апатит
1	2	4	5	6	10	11	12
P ₂ O ₅ общ, %	26,7-34,4	29,1-30,6	28,3-29,5	33,7	30	19,08	39,0
P ₂ O ₅ усв, %	23,1-26,8	20-22	7,2	-	27,2	-	4,3
P ₂ O ₅ л.р, %	-	20,4-21,9	11,	-	-	-	7,6
CaO, %	46,3-51,2	34,7-49,1	46,7-48,9	52,1	44,8	32,10	51-52
MgO, %	0,9-1,6	0,3-0,6	0,4-0,55	0,3	0,79	1,04	0,04
Fe ₂ O ₃ , %	0,6-0,9	0,1-0,5	0,2-1,0	0,7	4,0	3,7	0,25
Al ₂ O ₃ , %	-	следы	0,03	-	0,2	-	0,69
SiO ₂ , %	2,1-3,7	2,0	4,5-5,1	1,2	4,3	33,3	1,0
F, %	3,3-3,7	3,6	3,4	3,8	2	2,4	2,7
SO ₃ , %	-	0,34-0,63	0,53	-	-	-	-
CO ₂ , %	1,-7,1	6,7	5,6-6,3	5,6	3,2	4,1	0,18
Cl в.р, %	0,05-0,18	0,07-0,24	0,03-0,23	0,01	-	отс.	-
Na ₂ O, %	0,61-1,45	0,68-0,96	1,33-3,0	1,2	1,14	0,94	-
K ₂ O, %	0,03-0,15	0,004-0,006	0,055	0,05	0,07	0,88	-
Sr, %	0,18-0,28	0,19	0,41	-	-	-	3,0

РЕНТГЕНОГРАММА АЛЖИРСКИХ ФОСФОРИТОВ МАРКИ 63 – 65 % ВРЛ

- 1 фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
- 2 ДОЛОМИТ
- 3 кварц

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЖИРСКИХ ФОСФОРИТОВ

Наименование показателей	Марка фосфорита: 63-65% BPL
Насыпной вес, г/см ³	1,61
Угол естественного откоса по горизонтали,	33
Фракционный состав, остаток на сите:	
+ 4 мм, %	отс.
+ 1 мм, %	3,2
+ 0,63 мм, %	9,4
+ 0,4 мм, %	16,2
+ 0,315 мм, %	5,2
+ 0,28 мм, %	2,3
+ 0,2 мм, %	9,0
+ 0,1 мм, %	47,0
+ 0,063 мм, %	5,0
- 0,063 мм, %	2,8
цвет	светло-бежевый

СОДЕРЖАНИЕ УСВОЯЕМЫХ ФОРМ P₂O₅ В АЛЖИРСКИХ ФОСФОРИТАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СЫРЬЯ

Тонина помола фосфорита (остаток на сите)	Массовая доля усвояемой P ₂ O ₅ , %	
	66 - 68 % BPL	70 - 72 % BPL
исходная фрак- ция	18,9	17,1
+ 0,2 мм	16,1	18,0
+ 0,1 мм	20,7	21,7
+ 0,071 мм	22,5	22,9
+ 0,063 мм	22,6	23,8

ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛЖИРСКИХ ФОСФОРИТОВ И РОССИЙСКИХ АПАТИТОВ ХИБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Наименование фосфатного сырья, месторождение	Содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$ %	Отношение		Растворимость %		Общая удельная поверхность m^2/g
		$\frac{CO_2}{P_2O_{5\text{общ.}}}$	$\frac{F_{\text{общ.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}}$	2 % раствор лимонной кислоты	цитратный раствор аммония	
Алжирские фосфориты Джебел-ОНК	29,10	0,265	0,108	18,27	5,7	5-15
Апатитовый концентрат Хибины. Кольский полуостров	37,61	0,114	0,025	7,60	0,6	0,5

Кинетическое уравнение
азотнокислого разложения
Ковдорского апатитового концентрата
Богачева В.Г.

$$W=6,58 \cdot 10^{-2} \exp(1712,7/T) S_0 \cdot C_0/N^{0,15} (N-\alpha)^{0,15} (1-\alpha),$$

где: W - скорость гомогенного процесса;
 T - абсолютная температура;
 α - степень превращения;
 C_0 - исходная концентрация реагента
(моль/л);
 S_0 - площадь поверхности раздела фаз
(м²/моль).

Уравнение не отражает особенностей разложения алжирских фосфоритов в фосфорной кислоте и сложно в применении.

Кинетическое уравнение
разложения алжирских фосфоритов
в экстракционной фосфорной кислоте

$$K_\tau = 1 - (1 - K_1) \exp(-\tau k_2)$$

где: K_1 - коэффициент разложения к концу 1-й стадии реакции

$$K_1 = 0,66 \cdot 1,559 [0,7 - \exp(-0,098C_0)] [0,89 - 2,29 \exp(-0,0218 n)]$$

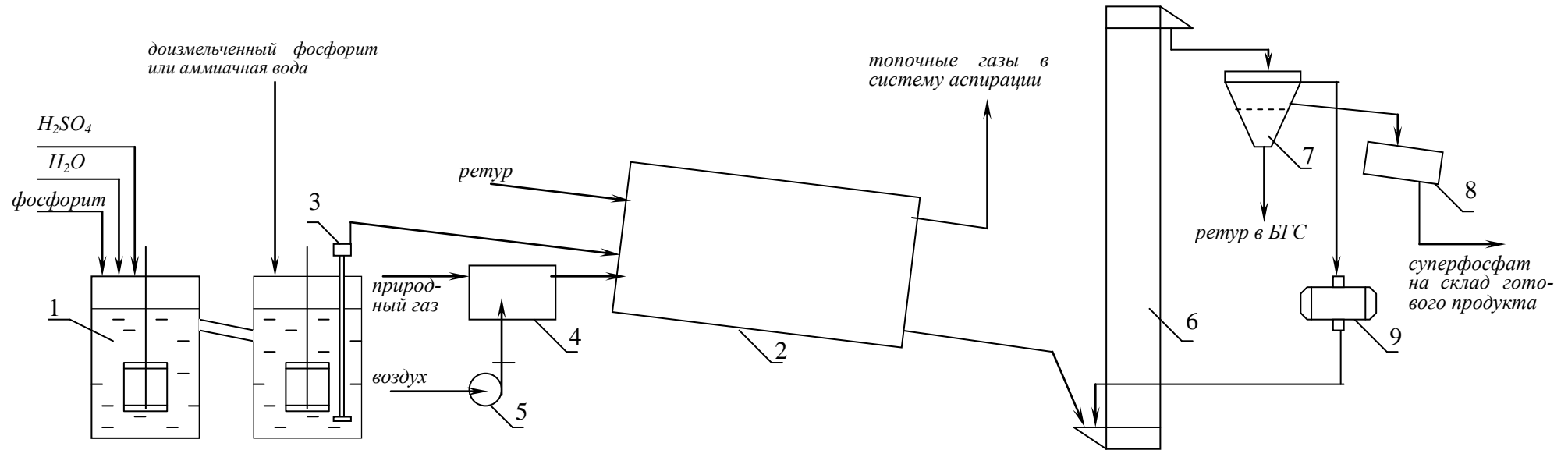
Математическая модель реактора разложения
непрерывного действия

$$K = K_1 \left[1 + \frac{K_1}{2k_1\tau} \left(1 - \sqrt{\frac{4k_1\tau}{K_1} + 1} \right) \right]$$

где: K_1 - коэффициент разложения к концу 1-й стадии реакции

$$K_1 = 0,66 \cdot 1,559 [0,7 - \exp(-0,098C_0)] [0,89 - 2,29 \exp(-0,0218 n)]$$

Принципиальная технологическая схема производства простого (аммонизированного) суперфосфата непрерывным методом



1 – реактор разложения, 2 – барабанный гранулятор-сушилка, 3 – погружной насос, 4 – топочный агрегат, 5 – вентилятор, 6 – элеватор, 7 – грохот, 8 – холодильник, 9 – молотковая дробилка

Нормы технологического режима при переработке алжирских фосфоритов марки 63-65% BPL

Сырье: Содержание MgO – н.б. 1,3-3%	Расход 100% H_2SO_4 – 850 кг на 1000 кг фосфорита в натуре (стехио- метрия); $t=94^\circ C$	Отношение т/ж = $\rho=1,55-1,65 \text{ г/м}^3$
– н.б. 3% $Fe_2O_3+Al_2O_3$		

Достигнутый коэффициент разложения $k=98,52\%$

Экологические показатели суперфосфатов, полученных из алжирских фосфоритов

Результаты токсиколого-гигиенических исследований

Токсиколо-гигиенические показатели	Суперфосфат аммонизированный из алжирских фосфоритов	Суперфосфат, выпускаемый в России
ЛД ₅₀ для белых крыс, мг/кг	3800 ± 311,2	22280
Коэффициент кумуляции по критерию “гибель животных”	> 5	> 5
Пороговые дозы для белых крыс, мг/кг	96,0	111,0
Класс опасности вещества по ГОСТ 12.1.007-76	3 вещество умеренно опасное	4 вещество малоопасное

Содержание тяжелых металлов и фтора в почве после внесения суперфосфата аммонизированного из алжирских фосфоритов

Наименование ингредиента	Нагрузка по внесению удобрения		ПДК в почве
	Гигиеническая 600 кг P ₂ O ₅	Агрохимическая 60 кг P ₂ O ₅	
Кадмий	следы	следы	отс.
Медь	0,13 ± 0,03	0,15 ± 0,07	3,0
Ртуть	0,3 ± 0,02	0,3 ± 0,01	21
Никель	1,8 ± 0,06	1,5 ± 0,3	4,0
Свинец	3,7 ± 0,90	5,5 ± 0,69	32
Цинк	1,85 ± 0,1	1,33 ± 0,5	23,0
Мышьяк	1,9	1,4	2,0
Фтор	2,6	1,95	10,0

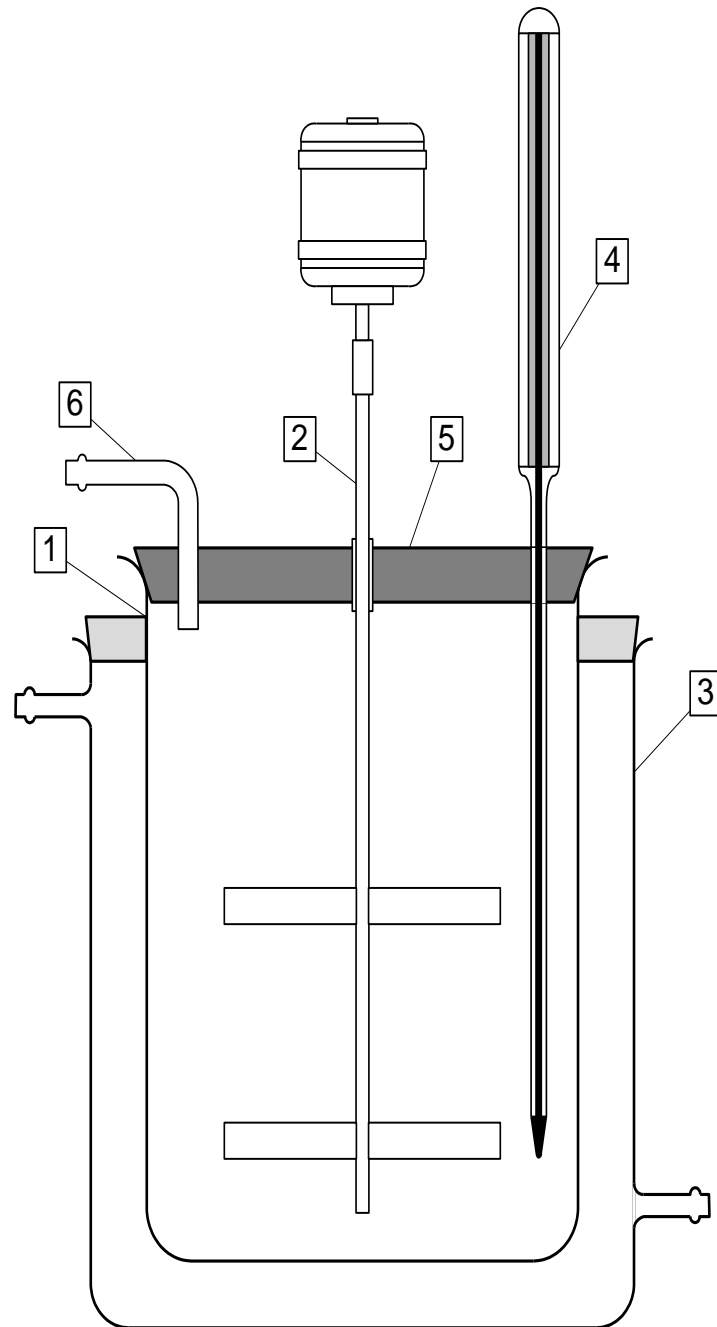
Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в сельскохозяйственной продукции

Нагрузка по внесению P ₂ O ₅	Наименование тяжелого металла		
	Pb	Cd	As
1	2	3	4
Без внесения P ₂ O ₅ 60 кг/га 600 кг/га	Ячмень		
	0,15	0,008	0,09
	0,19	0,009	0,11
Без внесения P ₂ O ₅ 60 кг/га 600 кг/га	Горох		
	0,13	0,013	0,08
	0,14	0,014	0,08
Без внесения P ₂ O ₅ 60 кг/га 600 кг/га	Пшеница		
	0,12	0,014	0,09
	0,14	0,09	0,10
Максимально-допустимые уровни для зерновых культур [100]	0,5	0,1	0,2

Калькуляция производства аммонизированного суперфосфата
из алжирских фосфоритов на ОАО “Сумыхимпром”

Наименование статей затрат на единицу продукции	Ед. измер.	Алжирский фосфорит			Хибинский апатитовый концентрат		
		Количество	Цена	Сумма	Кол-во	Цена	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Сырье и материалы							
Фосфорит 100% P ₂ O ₅	тн	1,1235	988,38	1110,44	1,13	1133,57	1280,93
Аммиак 100%	тн	0,24	454,67	109,12	0,28	454,67	127,31
ВСЕГО				1219,56			1408,24
2. Полуфабрикаты собственного пр-ва							
Серная кислота в мнг	тн	2,6	102,85	267,41	2,7	102,85	277,70
Известковое молоко 200 г/л	м ³	0,185	51,48	9,52	0,185	51,48	9,52
ВСЕГО				276,93			287,22
3. Топливо и энергия на технолог, цели							
Топливо	тут	0,445	274,2	122,02	0,445	247,2	122,02
Электроэнергия	кВтч	440,00	0,15136	72,56	440	0,15136	66,60
Вода промышленная	м	1,4850	0,1922	0,29	1,4850	0,1922	0,29
Сжатый воздух	м	891,00	0,02814	25,07	891,0	0,02814	25,07
Вода осветленная	м	4,4600	0,5247	2,34	4,46	0,5247	2,34
Пар	Гкал	0,1930	57	11,00	0,190	57,00	10,83
ВСЕГО				233,28			227,15

Схема экспериментальной установки для приведения

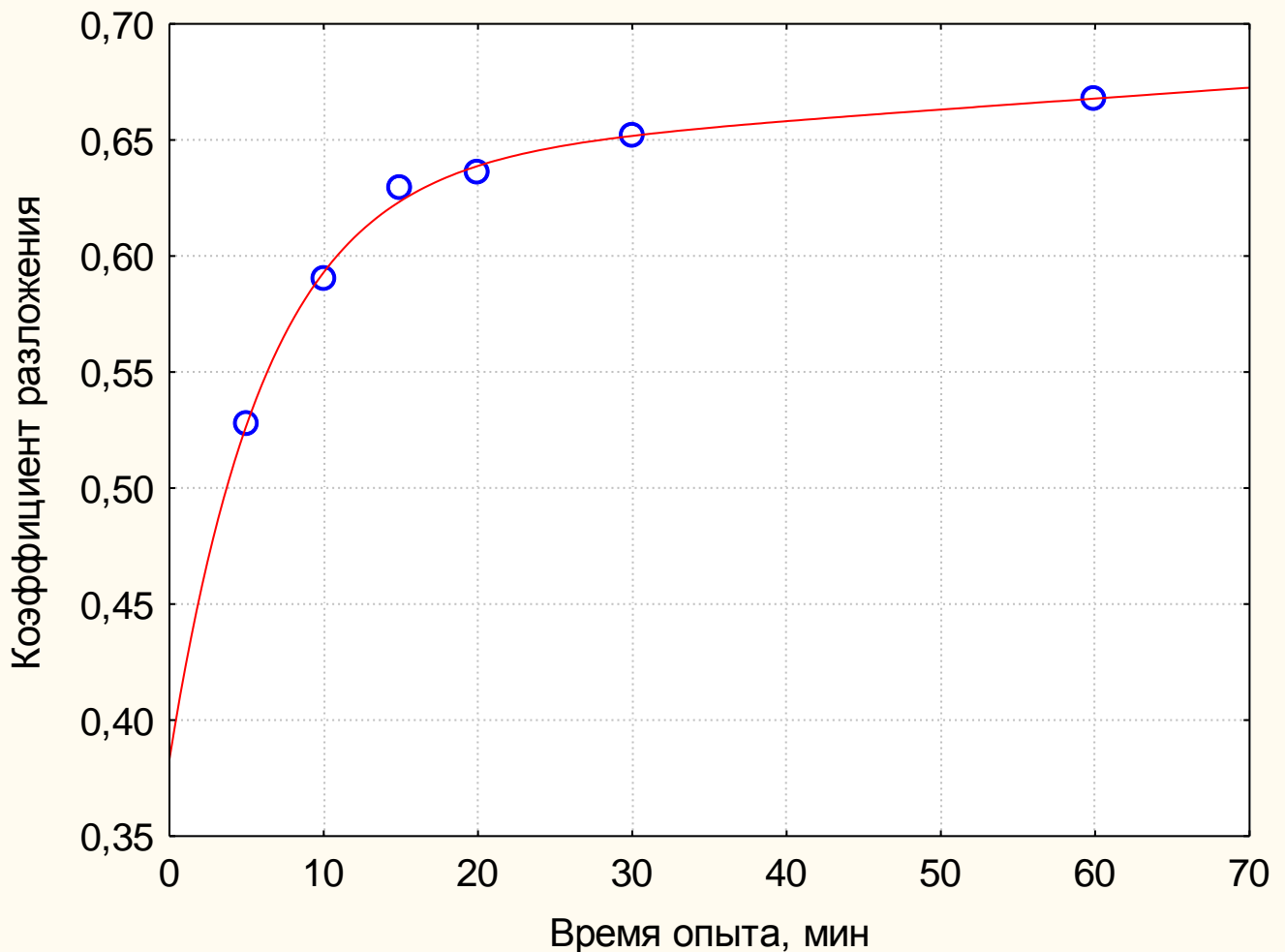


1 - стакан; 2 - двухлопастная мешалка с электроприводом;
3 - термостат; 4 - термометр; 5 - крышка; 6 – газоотводная трубка.

кинетических исследований и формула расчета коэффициента разложения

$$K_{\text{разл.}} = \frac{P_2O_5 \text{ о.ф.} - \frac{CaO \text{ ф.}}{CaO \text{ н.}} (P_2O_5 \text{ о.н.} - P_2O_5 \text{ в.р.н.})}{P_2O_5 \text{ о.ф.}} \cdot 100, \%$$

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТА ОТ ВРЕМЕНИ



УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА:

1. Концентрация кислоты - 31% P_2O_5
2. Норма расхода кислоты по отношению к фосфориту - 100% стехиометрия
3. Температура реакции - 20°C

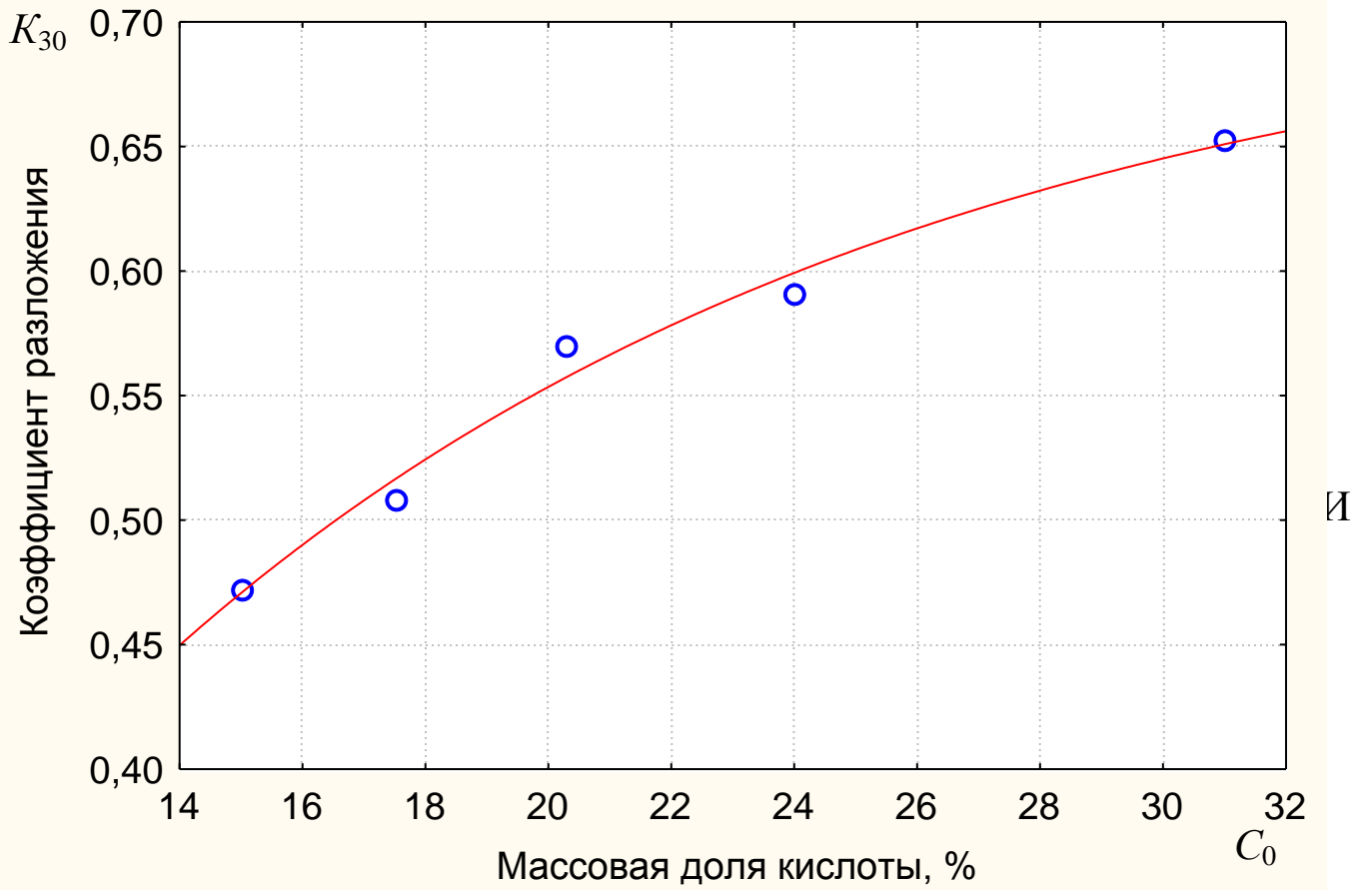
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ:

$$K_{\tau} = \tau \{0,64 - 1,649 \exp(-0,0218 n) - 0,916 \exp(-0,098 C_0) + 2,356 \exp[-(0,098 C_0 + 0,0218 n)]\} / (1 + 0,66 \tau)$$

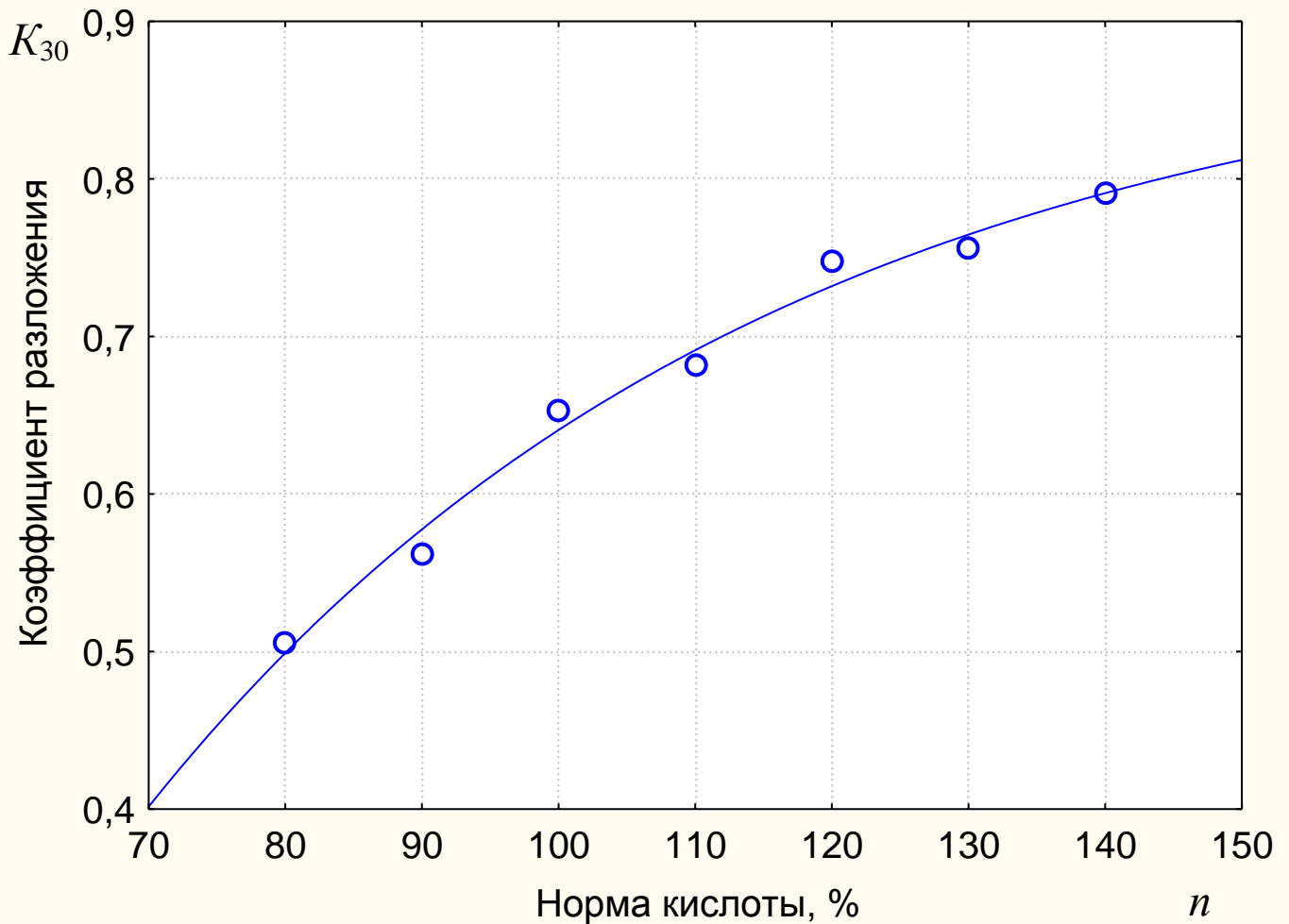
где: C_0 - исходная концентрация кислоты, %;

n - норма расхода кислоты по отношению к стехиометрии.

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОТ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ



ВЛИЯНИЕ НОРМЫ КИСЛОТЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТА



УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

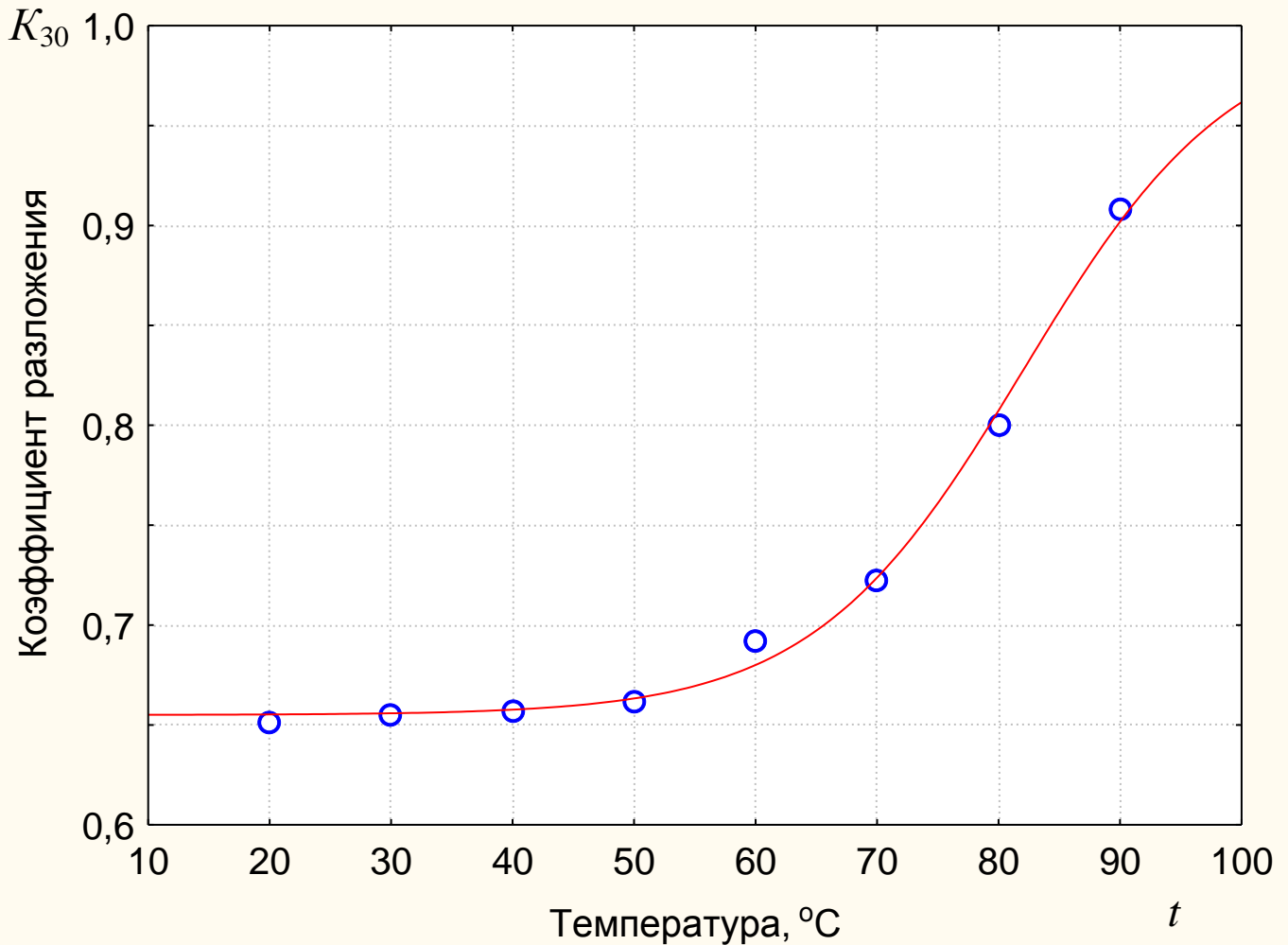
- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Время взаимодействия реагентов | - 30 мин. |
| 2. Температура реакции | - 20°C. |
| 3. Концентрация кислоты | - 31% P ₂ O ₅ |

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ

$$K_{30} = a_3 - a_4 \exp(- a_5 n)$$

где: $a_3 = 0,89 \pm 0,07$
 $a_4 = 2,29 \pm 0,92$
 $a_5 = 0,0218 \pm 0,0069$

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Время взаимодействия реагентов - 30 мин.
2. Температура реакции - 20 °C.
3. Концентрация кислоты - 31% P₂O₅
4. Норма расхода кислоты по отношению к фосфориту - 100% стехиометрии.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ

$$K_{30} = 1 - (1 - K_1) \exp(-30k_2)$$

K_1 – коэф. разложения 1-й стадии реакции;

$$K_1 = 1,559 [0,7 - \exp(-0,098C_0)] [0,89 - 2,29 \exp(-0,0218 n)]$$

k_2 – константа скорости реакции 2-й стадии

$$k_2 = \exp(29 - 1,04 \cdot 10^4/T),$$