



УДК 66.011

© 2010

Т. А. Донцова, І. М. Астрелін, В. Ю. Черненко,  
Н. М. Толстопалова

### Теоретичний аналіз переробки фосфатовмісної сировини органохімічним вилуговуванням

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картелем)

*Проведено теоретичний аналіз придатності органічних кислот до біовилуговування фосфатовмісної сировини на прикладі трикальційфосфату, в результаті якого обрано оксалатну кислоту. Наведено порівняльні розрахунки розчинності сульфату кальцію та оксалату кальцію в кислому середовищі, згідно з якими встановлено, що розчинність оксалату кальцію менша за розчинність сульфату кальцію на порядок, а в присутності надлишків кислот — на порядки. За даними розрахунків, використання оксалат-іонів як аніоноосаджувачів для іонів кальцію при розкладанні фосфатовмісної сировини є дуже перспективним.*

Відомо [1], що в основу промислової переробки фосфоровмісної сировини з фтороапатитовою ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) породотворюючою складовою в світовій практиці традиційно покладено сульфатнокислотну конверсію цього нерозчинного фосфату в дигідратну екстракційну ортофосфатну кислоту (27–44%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  залежно від якості концентрування фосфатної породи):



Проте цей виробничий процес супроводжується такими негативними явищами [2]:

утворенням великої кількості фосфогіпсу (до 1,6 т на 1 т вихідного природного фосфату), утилізація якого утруднена, а отже, в Україні його нагромадження сягає багатьох мільйонів тонн;

викидами небезпечних, забруднюючих атмосферу газів фтору;

наявністю в продукційній екстракційній фосфатній кислоті (ЕФК) великої залишкової концентрації сульфату кальцію, присутність якого та деяких інших солей в ЕФК істотно утруднює подальше концентрування і кондиціонування останньої.

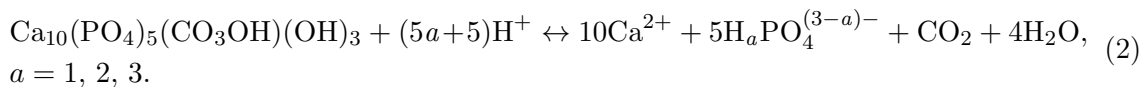
Значну частину перелічених недоліків процесу отримання ЕФК для умов України можна уникнути. Так, нещодавно виявлено, що більшість українських родовищ (Ратнівське,

Осиківське, Здолбунівське, Зозулинецьке тощо) представлена фосфоритами [3, 4], в решітці фосфатної складової яких має місце ізоморфне заміщення частини  $\text{PO}_4^{3-}$  на іони  $\text{CO}_3^{2-}$  й  $\text{OH}^-$  з одночасною повною або частковою заміною атома фтору на  $\text{OH}^-$ -групу. Такі фосфати належать до групи гідроксид- або фторогідроксидкарбонатапатитів:  $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{OH}$  (франколіт або штафеліт),  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}(\text{OH})_{1,2}$  (курськіт) тощо. Вони характеризуються менш стійкою, розрихленою кристалічною ґраткою і тому значно легше, ніж фторапатит, розкладаються в мінеральних і органічних (зокрема, ґрунтових) кислотах. Вміст фтору в них або майже відсутній (Зозулинецьке родовище), або в 1,5–2 рази менший, ніж у фторапатиті (Карпівське родовище, родовище Матейки тощо).

Отже, насамперед буде ефективним застосування до переробки вітчизняної фосфоритної сировини нових, нетрадиційних, біотехнологічних методів — цілком екологічно безпечних [5, 6]. Біопереробка базується на бактеріальному або біологічному вилугуванні, яке здійснюється шляхом взаємодії різноманітних мікроорганізмів (*Aspergillus niger*, *Lactococcus lactis* та ін.) або хімічно активних продуктів їх метаболізму — органічних кислот (оксалатної, лактатної, цитратної та багато інших кислот) з мінеральною нерозчинною сировиною. При цьому в технологічному аспекті найбільшого ефекту слід чекати саме при вилугуванні мінеральної сировини органічними кислотами, так званому органохімічному вилугуванні.

Для перевірки практичної цінності такої переробки доцільно провести теоретичну оцінку придатності органічних кислот до біовилугування вітчизняної фосфоровмісної (фосфоритної) сировини.

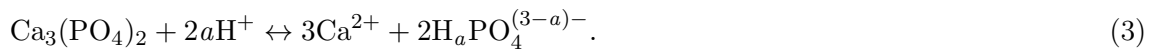
На прикладі гідроксидкарбонатапатиту  $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$  або  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{CO}_3\text{OH})(\text{OH})_3$  наведемо реакцію кислотної конверсії фосфориту:



Узагальнюючи рівняння (2), можна отримати не тільки ортофосфатну кислоту (при  $a = 3$ ), а й водорозчинний кальцій дигідрофосфату  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (при  $a = 2$ ) як основу добривного суперфосфату.

Щоб теоретичні розрахунки не були занадто громіздкими, фосфатну складову фосфоритів представимо трикальційфосфатом  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Цим припущенням не тільки не буде спотворена достовірність і презентабельна надійність теоретичного аналізу, але ще й підвищиться, тому що трикальційфосфат більш стійкий до кислотного розкладання, ніж гідроксидкарбонатапатити [7, 8].

Тоді відповідна реакція матиме вигляд

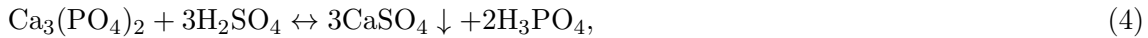


З рівняння (3) видно, що зміщенню рівноваги у бік цільових продуктів буде сприяти підвищення активності іонів водню і зменшення рівноважної концентрації іонів кальцію в реакційній суміші. Високоактивними джерелами іонів водню в технології ЕФК і фосфатних добрив використовують, крім сульфатної, нітратну та ортофосфатну кислоти. Для вилучення з реакційної суміші іонів кальцію також традиційно використовують сульфат-іони. Аналізуючи зазначене вище, можна зробити висновок, що для забезпечення вискооефективного розкладання фосфатовмісної сировини необхідно мати високоактивні джерела іонів водню та аніоноосаджувачі, що утворюють важкорозчинні сполуки з катіонами кальцію.

За джерело іонів водню можна використовувати будь-яку органічну кислоту, яка сильніша, ніж ортофосфатна кислота. Так, значення  $pK_a$  для фосфатної кислоти — 2,12, оксалатної — 1,25, оцтової — 4,76, лактатної — 3,83, цитратної — 3,07. З цих даних випливає, що сильнішою за фосфатну кислоту серед зазначених органічних кислот є тільки оксалатна кислота.

Отже, органічним аніоном осаджувачем може бути саме оксалатна кислота, розчинність кальцієвої солі якої дорівнює  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Проведемо порівняльний аналіз нейтралізаційно осаджувального процесу переробки фосфатовмісної сировини традиційною сульфатною та обраною оксалатною кислотами на прикладі трикальційфосфату. Кислотне розкладання кальційфосфату сульфатною кислотою проходить за реакцією



а оксалатною кислотою — за реакцією



При розкладанні кальційфосфату цими кислотами спочатку зростатиме розчинність важкорозчинного фосфату внаслідок збільшення концентрації іонів водню в розчині, а отже, й збільшується рівноважна концентрація іонів кальцію. Добуток розчинності (ДР) кальційфосфату при цьому можна описати таким чином:

$$\begin{aligned} \text{ДР}_\text{ф} &= [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = \\ &= [3\text{S}_\text{ф}]^3[2\text{S}_\text{ф}]^2 \left( \frac{K_{1\text{ф}}K_{2\text{ф}}K_{3\text{ф}}}{[\text{H}^+]^3 + K_{1\text{ф}}[\text{H}^+]^2 + K_{1\text{ф}}K_{2\text{ф}}[\text{H}^+] + K_{1\text{ф}}K_{2\text{ф}}K_{3\text{ф}}} \right)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

де  $[\text{S}_\text{ф}]$  — розчинність кальційфосфату, моль/дм<sup>3</sup>;  $K_{1\text{ф}}$ ,  $K_{2\text{ф}}$  й  $K_{3\text{ф}}$  — константи дисоціації фосфатної кислоти відповідно за першою, другою й третьою ступенями дисоціації;  $[\text{H}^+]$  — концентрація іонів водню, моль/дм<sup>3</sup>.

Після перетворень рівняння для розрахунку розчинності ( $S$ ) кальційфосфату залежно від рН розчину це рівняння матиме вигляд

$$S_\text{ф} = \sqrt[5]{\frac{\text{ДР}_\text{ф}([\text{H}^+]^3 + K_{1\text{ф}}[\text{H}^+]^2 + K_{1\text{ф}}K_{2\text{ф}}[\text{H}^+] + K_{1\text{ф}}K_{2\text{ф}}K_{3\text{ф}})^2}{108(K_{1\text{ф}}K_{2\text{ф}}K_{3\text{ф}})^2}}. \quad (7)$$

Розрахункові значення розчинності кальційфосфату за рівнянням (7) будуть дорівнювати 0,016 моль/дм<sup>3</sup> при рН 0,5 та  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> при рН 7, на підставі чого можна зробити висновок, що зі збільшенням концентрації останніх від рН 7 до рН 0,5 розчинність кальційфосфату збільшується приблизно у 1000 разів.

Після досягнення критичної концентрації іонів кальцію в розчині з нього вилучається осад, який утворюється внаслідок взаємодії аніоноосаджувача та іонів кальцію, рівноважна концентрація останніх буде визначатися вже величиною розчинності утворювального осаду. Розглянемо процес утворення нової фази за рівняннями (4) й (5) і проаналізуємо розчинність відповідних солей. Скористуємося при цьому закономірностями іонних рівноваг у розчині.

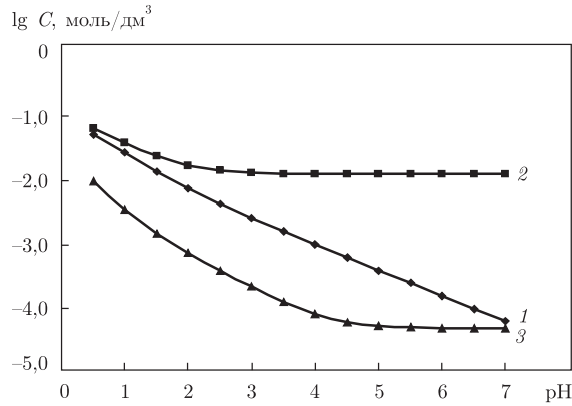


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на рівноважну концентрацію ( $C$ ) іонів кальцію при кислотному розчиненні кальцієвмісних речовин: 1 — фосфату кальцію; 2 — сульфату кальцію; 3 — оксалату кальцію

Так, у випадку розкладання фосфатовмісної сировини сульфатною кислотою буде утворюватися осад — сульфат кальцію, розчинність якого також залежить від концентрації іонів водню. Розрахунок розчинності сульфату кальцію і рівноважної концентрації кальцію залежно від рН розчину наведемо формулою:

$$S_c = [Ca^{+}] = \sqrt{\frac{DP_c([H^{+}]^2 + K_{1c}[H^{+}] + K_{1c}K_{2c})}{K_{1c}K_{2c}}}, \quad (8)$$

де  $DP_c$  — добуток розчинності сульфату кальцію;  $K_{1c}$  й  $K_{2c}$  — константи дисоціації сульфатної кислоти за першою та другою ступенями.

Аналогічно запишемо рівняння для випадку розкладання фосфату кальцію оксалатною кислотою. Розрахунок розчинності оксалату кальцію та рівноважної концентрації кальцію залежно від рН розчину представимо так:

$$S_o = [Ca^{+}] = \sqrt{\frac{DP_o([H^{+}]^2 + K_{1o}[H^{+}] + K_{1o}K_{2o})}{K_{1o}K_{2o}}}, \quad (9)$$

де  $DP_o$  — добуток розчинності оксалату кальцію;  $K_{1o}$  й  $K_{2o}$  — константи дисоціації оксалатної кислоти за першою та другою ступенями.

Обчислені за допомогою рівнянь (7), (8) й (9) величини рівноважних концентрацій іонів кальцію при розчиненні кальцієвмісних солей залежно від рН середовища наведені на рис. 1. Як випливає з рисунка, оксалат-іони є більш ефективними аніоноосаджувачами іонів кальцію, ніж сульфат-іони. Також з даних рис. 1 можна зробити висновок, що при достатньо низьких рН середовища (рН 0,5–1,5) розчинність кальційфосфату та кальційсульфату майже однакова, що зумовлює не дуже сприятливі умови для перебігу реакції (3) у напрямі утворення цільових продуктів. Для запобігання цього використовують спеціальні технологічні прийоми. Одним з них є проведення кислотного розкладання фосфатної сировини з невеликим надлишком сульфатною кислотою, 103–105%. Розчинність сульфату кальцію в даному випадку можна розрахувати [5] за формулою:

$$S_c = [Ca^{+}] = -\frac{C_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_c}{2}\right)^2 + \frac{DP_c([H^{+}]^2 + K_{1c}[H^{+}] + K_{1c}K_{2c})}{K_{1c}K_{2c}}}, \quad (10)$$

де  $C_c$  — концентрація сульфатної кислоти, моль/дм<sup>3</sup>.

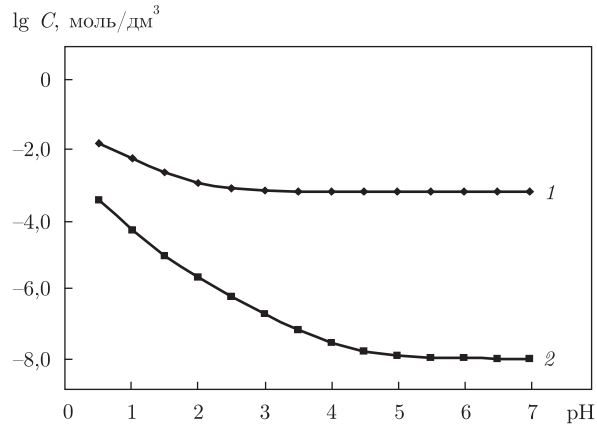


Рис. 2. Розчинність ( $C$ ) сульфату кальцію (крива 1) та оксалату кальцію (крива 2) залежно від рН середовища при надлишку сульфатної та оксалатної кислот

Аналогічно буде впливати надлишок оксалатної кислоти і на розчинність оксалату кальцію. Запишемо розрахункову формулу для цього випадку:

$$S_o = [Ca^{+}] = -\frac{C_o}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_o}{2}\right)^2 + \frac{DP_o([H^{+}]^2 + K_{1o}[H^{+}] + K_{1o}K_{2o})}{K_{1o}K_{2o}}}, \quad (11)$$

де  $C_o$  — концентрація оксалатної кислоти, моль/дм<sup>3</sup>.

Обчислені за формулами (10) й (11) розчинності сульфату кальцію та оксалату кальцію залежно від рН розчину ілюструє рис. 2. При порівнянні рис. 1 і 2 видно, що розчинність сульфату кальцію при надлишку сульфатної кислоти ( $C_c = 0,24$  моль/дм<sup>3</sup>), наприклад при рН 2, зменшилась у 100 разів, а розчинність оксалату кальцію при надлишку оксалатної кислоти ( $C_o = 0,24$  моль/дм<sup>3</sup>) — у 1000 разів. Для найбільш точного розрахунку розчинності сульфату кальцію та оксалату кальцію в реакційній суміші слід враховувати й вплив продукту реакції — ортофосфатної кислоти, тоді у випадку екстракції сульфатною кислотою концентрацію іонів водню можна розрахувати [4] за таким рівнянням:

$$3C_{\Phi} - [H^{+}] - \sqrt{\frac{DP_c(K_{1c}[H^{+}] + 2[H^{+}]^2)^2}{([H^{+}]^2 + K_{1c}[H^{+}] + K_{1c}K_{2c})K_{1c}K_{2c}}} - \frac{C_{\Phi}(K_{1\Phi}K_{2\Phi}[H^{+}] + 2K_{1\Phi}[H^{+}]^2 + 3[H^{+}]^3)}{[H^{+}]^3 + K_{1\Phi}[H^{+}]^2 + K_{1\Phi}K_{2\Phi}[H^{+}] + K_{1\Phi}K_{2\Phi}K_{3\Phi}} = 0, \quad (12)$$

де  $C_{\Phi}$  — концентрація фосфатної кислоти.

У випадку розрахунку розчинності оксалату кальцію ту саму концентрацію іонів водню можна знайти за рівнянням:

$$3C_{\Phi} - [H^{+}] - \sqrt{\frac{DP_c(K_{1c}[H^{+}] + 2[H^{+}]^2)^2}{([H^{+}]^2 + K_{1c}[H^{+}] + K_{1c}K_{2c})K_{1c}K_{2c}}} - \frac{C_{\Phi}(K_{1\Phi}K_{2\Phi}[H^{+}] + 2K_{1\Phi}[H^{+}]^2 + 3[H^{+}]^3)}{[H^{+}]^3 + K_{1\Phi}[H^{+}]^2 + K_{1\Phi}K_{2\Phi}[H^{+}] + K_{1\Phi}K_{2\Phi}K_{3\Phi}} = 0. \quad (13)$$

Для визначення рівноважної концентрації водню рівняння (12) й (13) можна розв'язати математичним методом. Після цього обчислюються розчинності сульфату кальцію та оксалату кальцію при надлишку кислот за рівнянням (10) й (11).

Слід також додати, що оксалатна кислота не розчиняє фториду кальцію, а отже, не будуть утворюватися небезпечні гази фтору, тобто розчинення фосфатів оксалатною кислотою екологічно безпечніше, ніж сульфатною.

Таким чином, згідно з проведеними вище розрахунками, можна стверджувати, що:

оксалат-іони утворюють з іонами кальцію дуже важкорозчинну сполуку у порівнянні з гіпсом (розчинність оксалату кальцію при рН 2 буде дорівнювати  $6,6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, розчинність гіпсу за таких самих умов —  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>);

оксалатна кислота (досить сильна серед інших органічних кислот) є ефективним джерелом іонів водню та аніоноосаджувачів для іонів кальцію. Так, при розкладанні фосфатної сировини невеликим її надлишком (103–105%) залишкова концентрація іонів кальцію при рН 2 буде відповідати значенню  $1,79 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>;

використання оксалатної кислоти (продукту метаболізму різноманітних мікроорганізмів, наприклад, *Aspergillus niger*) для органохімічного вилугування Української фосфатовмісної сировини є дуже перспективним.

1. Позин М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии. – Ленинград: Химия, 1985. – 384 с.
2. Белогур И. С., Савенков А. С., Ушакова Н. М. и др. Проблемы современной переработки фосфорного сырья в минеральные удобрения // Вест. Нац. техн. ун-та “ХПИ”. – 2006. – № 11. – С. 13–16.
3. Вакал С. В., Астрелін І. М., Трофименко М. О. та ін. Сучасний стан фосфато-тукової промисловості України. – Суми: Собор, 2005. – 80 с.
4. Сеньковський Ю. Н. Фосфориты Запада Украины. – Киев: Наук. думка, 1989. – 144 с.
5. Черненко В. Ю., Астрелін І. М., Донцова Т. А. и др. Экологически безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”, 19–20 нояб. 2008 г., Минск. – Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2008. – С. 137–138.
6. Zafar I. Z, Anwar M. M., Pritchard D. W. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks // J. Nutr. Cycl. Agro-ecosyst. – 1996. – 46. – P. 135–151.
7. Astrelin I. M. The synthesis and properties of fluor hydroxide carbonate apatites / Proc. of Intern. conf. “Chemistry of phosphorus”, 3–7 June 1989. – Tallinn: Kohtu, 1989. – Vol. 5. – P. 21–24.
8. Астрелін І. М., Концевой А. Л., Манчук Н. М. и др. Синтез фторогидроксидкарбонатапатитов и расчет параметров их термоліза // Журн. неорган. химии. – 1989. – 34, № 10. – С. 2589–2592.
9. Астрелін І. М., Запольський А. К., Супрунчук В. І. та ін. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин: Навч. посібник за ред. А. К. Запольського. – Київ: Вища шк., 1992. – 399 с.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 09.10.2009

**T. A. Dontsova, I. M. Astrelin, V. Yu. Chernenko, N. M. Tolstopalova**

### **Theoretical analysis of the processing of phosphate raw materials by organic-chemical leaching**

*A theoretical analysis of the suitability of organic acids to the bioleaching of phosphate raw materials by the example of calcium phosphate is carried. It resulted in the selection of oxalic acid. The following comparative calculations of the solubility of calcium sulfate and calcium oxalate in the acid medium showed that the latter is less than the former by an order and, in the presence of the excess of the corresponding acid, by orders. The calculations show that the use of oxalate-ions as anion-precipitators for calcium ions in the decomposition of phosphate raw materials is very promising.*