

УДК 66.011

Т.А. Донцова, О.Ф. Алексеев, Т.І. Небога,
С.В. Нагірняк

СЕЛЕКТИВНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ КАРБОНАТІВ З УКРАЇНСЬКИХ ФОСФОРИТІВ ЛАКТАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Вступ

Відомо, що українська фосфатна сировина характеризується високим вмістом різних домішок, серед яких превалюють карбонати до 30 % від загальної маси фосфоритів. Комерційні фосфорити ж (тобто промислово цінні для переробки) повинні вміщувати не більше 8–9 % карбонатів. Отже, залучення низькоякісних фосфоритів для одержання на їх основі фосфатних добрив або кислот потребує попередньої декарбонізації фосфоритів. Традиційно декарбонізацію здійснюють термічним випалом фосфатної сировини, проте цей спосіб є досить енергозатратним, адже процес проводять при температурах 1150–1273 К [1].

Останнім часом увагу дослідників привертають нетрадиційні методи переробки мінеральної сировини, які б були більш економічно доцільними й, одночасно, екологічно безпечними. До них відносять й біологічне вилугування мінеральної сировини органічними кислотами, які є продуктами метаболізму різноманітних мікроорганізмів (*Aspergillus niger*, *Lactococcus lactis* та ін.) [2, 3]. На основі мікробіологічного синтезу можна одержувати різні органічні кислоти, загалом майже 50, серед них – оксалатна, лактатна, цитратна, оцтова та багато інших [4]. Майже всі вони здатні взаємодіяти з карбонатами, проте не всі вони будуть взаємодіяти селективно та ефективно.

У зв'язку з цим для попередньої обробки фосфоритів (декарбонізації) пропонується використання таких метаболітів, як карбонові кислоти, які легко можуть розчиняти вільні карбонати. Розкладання карбонатів, які містяться у фосфоритах, лактатною кислотою мікробного походження, – найбільш, на наш погляд, сприятлива модель багатостадійного процесу біологічного вилугування фосфоритів. При цьому розкладання таких карбонатів, як вапняк (CaCO_3), магнезит (MgCO_3), доломіт ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) супроводжується утворенням водорозчинних солей лактатів відповідних мета-

лів і діоксиду вуглецю, які можна використувати в подальших технологічних процесах. Крім того, лактатна кислота одержана біотехнологічним способом, має низьку собівартість, і отриманий з її допомогою кальцію лактат може бути використаний як кормова добавка для тваринництва (при відповідному очищенні – як харчова або фармацевтична добавка).

Тому при переробці низькоякісних українських фосфоритів постає важливе питання – вибір та обґрунтування ключової органічної кислоти для процесу декарбонізації фосфоритів із високим вмістом вільних карбонатів.

Постановка задачі

Мета статті полягає у виборі та обґрунтуванні ефективності використання однієї з органічних кислот у процесі декарбонізації та встановлення технологічних умов селективного вилугування карбонатів із низькоякісної української фосфатної сировини.

Матеріали і методи експериментальних досліджень

Об'єктом досліджень був фосфорит українського походження (Ратнівського родовища). Він характеризується такими основними показниками: вміст P_2O_5 – 4,5 % і CO_2 – 10,2 % (в перерахунку на карбонати – 25,5 %).

Вміст фосфору у фосфоритах (в перерахунку на P_2O_5) визначався фотометричним вимірюванням оптичної густини жовтого фосфорованадієво-молібденового комплексу при $\lambda = 430\text{--}450$ нм. Вміст карбонатів знаходився за допомогою газоволюмометричного методу [5].

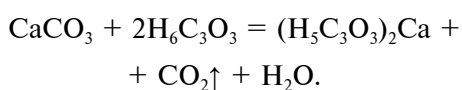
Розчинення карбонатів із фосфоритів вибраною органічною кислотою вивчалось за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри зразків вихідної та обробленої кислотами фосфатної сировини одержано методом пресування таблеток з KBr на спектрофотометрі "Specord 75 IR" виробництва Німеччини (Carl Zeiss, Iena).

Зразки фосфоритів оброблялись таким чином: вихідний фосфорит ретельно перетирався в агатовій ступці та оброблявся лактатною ($0,5$ моль/дм³) та хлоридною (6 моль/дм³) кислотами до припинення виділення пухирців газу. Далі зразки відфільтровувались та відмивались на воронці Бюхнера до від'ємної реакції в промивних водах на іони H^+ і Cl^- , відповідно.

Потім відмиті зразки висушувались при 105 °С протягом трьох годин у сушильній шафі. У фільтраті після кислотної обробки також визначалась наявність фосфору фотометричним методом, як вказано вище.

Результати і обговорення

Розкладання карбонатів на прикладі карбонату кальцію лактатною кислотою відбувається за реакцією



При цьому утворюється водорозчинний кальцію лактат, який легко відділяється від фосфориту фільтруванням.

Ефективність проведення процесу декарбонізації фосфоритів лактатною кислотою визначається виконанням двох необхідних умов:

- розкладання карбонатів повинне відбуватися з максимальною повнотою;
- фосфати не мають розкладатися зовсім.

Селективне розчинення карбонатів, які є у фосфоритах, можливе за умови, що вибрана органічна кислота буде взаємодіяти тільки з карбонатами і не розчиняти фосфати. Для того щоб визначити, чи будуть органічні кислоти розчиняти карбонати, треба порівняти силу органічних кислот із силою карбонатної кислоти. Так, в таблиці наведено дані щодо pK_a деяких органічних (оксалатної, оцтової, лактатної, цитратної) та неорганічних (карбонатної, сульфатної, ортофосфатної) кислот.

Таблиця. Значення pK_a для різних кислот у воді

Кислота	pK_a
HCl (хлоридна)	$pK_1 = -7$
H ₂ CO ₃ (карбонатна)	$pK_1 = 6,35$, $pK_2 = 10,32$
H ₃ PO ₄ (ортофосфатна)	$pK_1 = 2,12$, $pK_2 = 7,21$, $pK_3 = 12,3$
C ₂ H ₂ O ₄ (оксалатна)	$pK_1 = 1,25$, $pK_2 = 4,27$
C ₂ H ₄ O ₂ (оцтова)	$pK_1 = 4,76$
C ₃ H ₆ O ₃ (лактатна)	$pK_1 = 3,83$
C ₆ H ₈ O ₇ (цитратна)	$pK_1 = 3,07$, $pK_2 = 4,77$, $pK_3 = 6,4$

З даних таблиці видно, що розчинятимуть карбонати всі органічні кислоти, але ж оксалатна кислота розчиняє й фосфати, що небажано. Оцтова кислота, виходячи з даних, наведених у таблиці, менш ефективна, ніж цитрат-

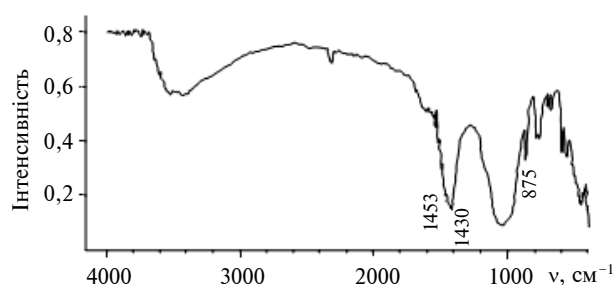
на і лактатна кислоти, а в результаті взаємодії карбонату кальцію з цитратною кислотою буде утворюватись важкорозчинний осад з іонами кальцію, що ускладнює процес його подальшого відділення від збагаченого фосфориту. Таким чином, на наш погляд, найсприятливішою буде лактатна кислота — вона досить ефективна та утворює достатньо розчинний лактат кальцію (до 5 %). До того ж, утворений лактат кальцію можна використовувати як кормову добавку (джерело біодоступного та легкозасвоюваного кальцію).

Експериментальні дослідження процесу взаємодії фосфориту з лактатною кислотою вказують на відсутність розчинних фосфатів у фільтраті.

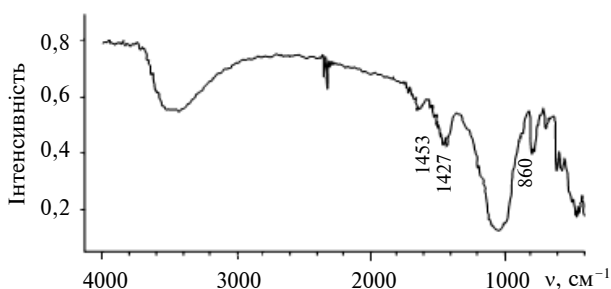
Для підтвердження селективного розчинення карбонатів у ратнівському фосфориті лактатною кислотою було знято ІЧ-спектри вихідного фосфориту та зразків фосфориту, обробленого лактатною й хлоридною кислотами. Проводився аналіз смуг коливань, що є характерними саме для груп CO₃²⁻.

На рисунку наведено ІЧ-спектри вихідного фосфориту (а) і фосфориту, обробленого лактатною (б) та хлоридною (в) кислотами.

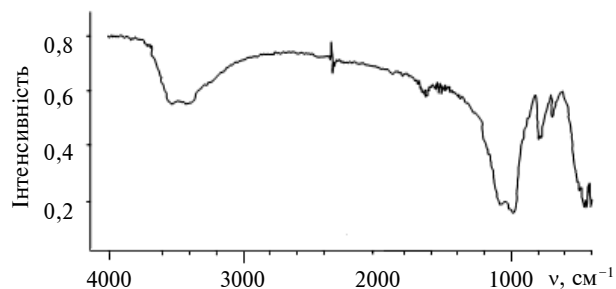
Аналіз ІЧ-спектра вихідного фосфориту свідчить, що на даному спектрі є смуга симетричного коливання ν_2 (875 см⁻¹) та смуга (1430 см⁻¹) й плече (1453 см⁻¹) асиметричного коливання ν_3 . Ці коливання відносять як до карбонатного іона кальциту (CaCO₃), так і до карбонатного іона, який знаходиться в структурі фосфатної складової фосфориту (курситу) [6–8]. При обробці фосфориту лактатною кислотою в спектрі (рисунк, б) порівняно із спектром вихідного фосфориту (рисунк, а) відзначається чітке розділення смуг поглинання при 1427 та 1453 см⁻¹ та зменшується їх інтенсивність. Інтенсивність смуги поглинання при 860 см⁻¹ (ν_2) також зменшується і з'являється відповідне плече. Виродження асиметричного коливання ν_3 вказує на те, що апатит у структурі фосфориту належить до В-типу карбонат-апатитів, а саме групи CO₃²⁻ ізоморфно заміщують групи PO₄³⁻ в кристалічній ґратці апатиту. Така різниця між спектрами вихідного фосфориту та обробленого лактатною кислотою може свідчити про те, що смуга симетричного коливання ν_2 та смуга і плече асиметричного коливання ν_3 в спектрі вихідного фосфориту відповідають коливанням карбонатного іона кальциту та пе-



а



б



в

ІЧ-спектри ратнівського фосфориту: а – вихідного; б – обробленого лактатною кислотою; в – обробленого хлоридною кислотою

рекривають коливання карбонатного іона в структурі фосфориту. Внаслідок селективного вилугування кальциту лактатною кислотою в спектрі (рисунок, б) чітко проявляється лише

двічі вироджене асиметричне коливання ν_3 , що є притаманним для В-типу карбонат-апатитів. У спектрі фосфориту (рисунок, в), обробленого хлоридною кислотою, смуг поглинання, характерних для груп CO_3^{2-} , взагалі не спостерігається. Таким чином, після обробки хлоридною кислотою не залишається ані вільних карбонатів, ані карбонатів, що входять до складу кристалічної ґратки фосфориту.

Висновки

Виходячи з одержаних результатів, можна зробити висновок, що лактатна кислота – найбільш оптимальна для попередньої декарбонізації низькоякісних вітчизняних фосфоритів, оскільки вона:

- селективно розчиняє карбонати, не розкладаючи при цьому фосфати;
- утворює достатньо розчинний лактат кальцію, який легко відділити від збагаченого фосфориту та в подальшому використовувати як кормову добавку.

Отже, з наведених даних випливає, що процес розкладання карбонатів лактатною кислотою буде протікати досить ефективно, і, таким чином, використання органіхімічного вилугування для переробки низькоякісної фосфатної сировини лактатною кислотою з метою його декарбонізації видається нам перспективним.

Подальші, більш детальні дослідження будуть спрямовані на вивчення взаємодії ряду органічних кислот з усіма мінеральними складовими фосфатної сировини з метою розробки ресурсозберігаючих та більш екологічно безпечних технологій переробки “бідних” родовищ мінеральної сировини.

Т.А. Донцова, А.Ф. Алексеев, Т.И. Небога,
С.В. Нагирняк

СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАРБОНАТОВ ИЗ УКРАИНСКИХ ФОСФОРИТОВ ЛАКТАТНОЙ КИСЛОТОЙ

Выбрана органическая кислота для предварительной декарбонизации низкокачественного украинского фосфатного сырья. Определено, что наиболее эффективной в данном процессе является лактатная кислота. Приведены ИК-спектры

T.A. Dontsova, O.F. Alekseev, T.I. Neboga,
S.V. Nagirniak

SELECTIVE LEACHING OF CARBONATES FROM UKRAINIAN PHOSPHORITES BY LACTIC ACID

We select the organic acid for pre-decarbonization of the Ukrainian low-grade phosphate raw material. Through experiments conducted, we determine that lactic acid is the most effective in this process. We also demonstrate the infrared spectra of the original phosphate (Ratnovskiy field), as well as of the

исходного фосфорита (Ратновского месторождения) и обработанного лактатной и хлоридной кислотами, которые свидетельствуют, что после обработки фосфорита лактатной кислотой интенсивность полосы колебания, которая относится к карбонатному иону кальцита, уменьшается.

phosphate treated with chlorine and lactic acid. They indicate that the intensity of stretch vibration, belonging to the carbonate ion of calcite, decreases after treatment with lactic acid phosphate.

1. *Abdel-Zaher M.A.* Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview // *Int. J. Miner. Process.* — 2008. — **85**. — P. 59–84.
2. *Черненко В.Ю., Астрелин И.М., Лапинский В.А., Донцова Т.А.* Экологически безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”, Минск, 19–20 ноября 2008 г. — Минск, Белорус. гос. технолог. ун-т, 2008. — С. 137–138.
3. *Донцова Т.А., Астрелин И.М., Найдено С.В.* Биовыщелачивание карбонатов из бедных украинских фосфоритов молочной кислотой // *Вісн. НТУ “ХПІ”*: 36. наук. праць. Тем. вип. “Хімія, хімічна технологія та екологія”. — Харків: НТУ “ХПІ”. — 2010. — № 13. — С. 24–29.
4. *Волова Т.Г.* Биотехнология. — Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 1999. — 252 с.
5. *Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х.* Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — 345 с.
6. *Черногуб Н.А., Астрелін І.М., Манчук Н.М.* Про будову мінералів гратки апатиту // *Доп. НАН України.* — 1998. — № 9. — С. 144–147.
7. *Сеньковский Ю.Н.* Фосфориты Запада Украины. — К.: Наук. думка, 1989. — 144 с.
8. *Yaneva V., Petrov O., Petkova V.* Structural and spectroscopic studies of mechanochemically activated nanosized apatite from Syria // *Mater. Research Bulletin.* — 2009. — **44**. — P. 693–699.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
2 червня 2010 року