

УДК 631.81

Белогур И. С., Вещнер Ю. И., Рыщенко И. М., Савенков А. С. (Украина, Харьков)

НАПРАВЛЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ШЛАМА В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НОВО-АМВОРСИЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Производство фосфорных удобрений и других фосфорсодержащих продуктов до недавнего времени базировалось почти исключительно на высокосортном фосфорном сырье – алжирских фосфоритах и хибинских апатитах. Однако, некоторая ограниченность запасов фосфорного сырья, с одной стороны, и растущая потребность производства фосфорных удобрений, с другой стороны, вызвали необходимость использования других видов фосфорсодержащего сырья. В настоящее время большое внимание уделяется изысканию технологических основ комплексной переработки низкосортного фосфорсодержащего сырья, такого как фосфат - глауконитовые концентраты, карбонат - силикатные руды и т.д., из которых могут быть получены: различные виды удобрений; шлам, в качестве добавок для получения цемента, а также редкие металлы.

В кислотных способах переработки низкокачественных фосфорсодержащих руд обычно используют серную и азотную кислоты, которые позволяют относительно просто осуществить, селективное разделение твердой составляющей и раствора уже на стадии кислотной обработки руды, что является своего рода химическим обогащением бедной фосфорной руды.

Поэтому, разработка эффективных способов переработки низкосортных фосфорных руд, а также вскрытие сырья, с извлечением составляющих его минералов, в приемлемой для дальнейшей обработки форме и решения экологической проблемы утилизации шламовых отходов является актуальной проблемой.

Нам представляется, что такое удобрение можно получить на основе местных фосфоритов, месторождения которых на Украине имеются повсеместно, в том числе и в регионе Харьковско-Донецкой геологической свиты, которые залегают на глубине в пределах от 15 до 120 метров. Например, обогащенный глауконитовый фосфорит Ново-Амвросиевского рудника Донецкой области, химический состав концентрата представлен в таблице 1.

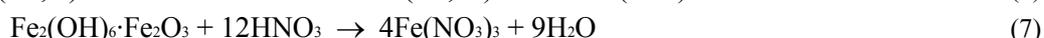
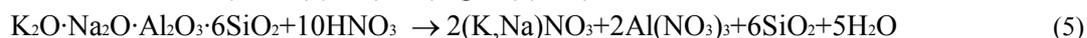
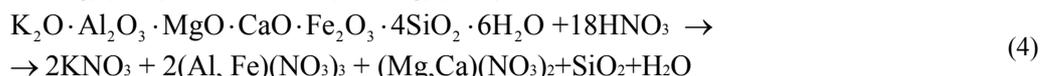
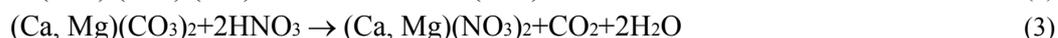
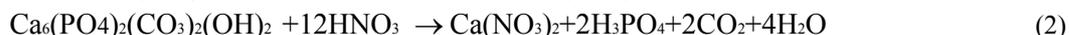
Таблица 1 – Химический состав концентрата (% масс.)

CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	F
30,55-30,94	13,0-13,3	28,1-28,5	2,79-2,87	3,50-3,55	1,2-1,25	3,20-3,26	0,35-0,40	3,59-10,73	1,10-1,13

Минеральный состав, (% мас.): карбонатгидроксилапатит [Ca₆(PO₄)₂(CO₃)₂(OH)₂] – 3-5; фторопатит [Ca₅(PO₄)₃F] – 27-29; карбонат [CaCO₃] – 21-23; магнезит [MgCO₃] – 0,5-0,9; глауконит [K₂O·Al₂O₃·MgO·CaO·Fe₂O₃·4SiO₂·6H₂O] – 13,0-15,0; полевые шпаты [K₂O·Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂] – 0,8-1,0; нефелин [NaAlSi₃O₈·KAlSi₃O₈] – 1,9-2,1; лимонит [Fe₂(OH)₆·Fe₂O₃] – 0,4-0,6; кварц [SiO₂] – 26-28. Сырье характеризуют следующие физические свойства: плотность истинная 2,8 – 3,0 г/см³; плотность насыпная 1,61 – 1,7 г/см³; угол естественного откоса 37 – 40 град; твердость (согласно шкале Мооса), 4 – 6 ед. Также для характеристики физической структуры удельной поверхности (с использованием низкотемпературной адсорбции азота), было установлено, что общая удельная поверхность частиц исходного фосфорита составила 8 – 10 м²/г. Анализ примесей тяжелых металлов в сырье показал, что: [Cd] – 0,5 – 1,0 мг/кг; [Pb] – 2,0 – 15,3 мг/кг; [As] – 5,3 – 10 мг/кг; [Sr] – 100 мг/кг, содержание ниже допустимых значений регламентированных МОЗ Украины. Суммарная эффективная активность природных радионуклидов в фосфорите составляет 512,2 Бк/кг, что также значительно ниже действующего в Украине норматива – (не более 1850 Бк/кг).

Для разложения низкосортных фосфоритов наиболее перспективна азотная кислота повышенной концентрацией, которая необходима для извлечения глауконитовой составляющей.

Термодинамические исследования показали, что при разложении сырья протекают реакции:



Образуется азотнокислотная вытяжка, (% масс.): [HNO₃] - 4,5-5,0; [H₃PO₄] - 8,0-9,0; [Ca(NO₃)₂] - 37,5-40,0; [Mg(NO₃)₂] - 2,0-3,0; [(Fe,Al)(NO₃)₃] - 3,3-4,0; [(K,Na)NO₃] - 0,05-1,0, а также шлам [SiO₂] в пересчете на оксид 10-15% и в газовую фазу выделяется CO₂, HF, NO_x – 3-5%.

Оптимальная температура при азотнокислотном разложении лежит в интервале 40–60 °С. При более низких температурах скорость разложения заметно уменьшается, а повышение температуры сверх оптимальной

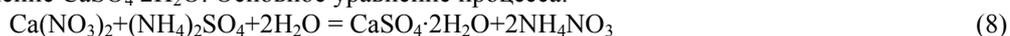
нецелесообразна из-за увеличение потерь азотной кислоты за счет выделения окислов азота в газовую фазу и увеличения коррозионной активности среды. Для Ново-Амвросиевского сырья в интервале температур (40-60 °С) достигается наибольшая степень извлечения – до 98 % P₂O₅. Концентрация азотной кислоты для разложения сырья составляет 47-58 % HNO₃. Изменение концентрации в этих пределах мало влияет на степень извлечения P₂O₅ из фосфоритов. Результаты экспериментов показали, что избыток кислоты по сравнению с ее стехиометрическим количеством (10-20 %) обеспечивает достижения полного разложения P₂O₅, содержащегося в руде. Время, необходимое для полного разложения фосфатов зависит от качества фосфатов, т.е. от содержания P₂O₅ в нем. При разложении концентрата Ново-Амвросиевского месторождения 56%-ной азотной кислотой (норма расхода 110-120 % от стехиометрического) полное извлечение P₂O₅ практически достигается в течении 30 минут. При осуществлении азотнокислотного разложения благоприятным фактором является перемешивание реакционной массы и составляет 80-250 об/мин.

Согласно разработанной нами технологии при азотнокислотной переработке из 1т фосфат - глауконитового концентрата Донбасского месторождения получаем 1,7 т NP-удобрение.

Но для получения удобрения в состав которого входят фосфаты кальция с различными формами усвояемого P₂O₅ необходимо понизить модуль. Наличие нитрата кальция в большом количестве негативно сказывается на готовом продукте. Для этого необходимо вывести из азотнокислотного раствора (M=2,2-2,4) от 40 до 70 % CaO. В пересчете на Ca(NO₃)₂ это составляет 16,3-28,5% из 38-40 % в исходном растворе. Избыточный нитрат кальция выводят из АКВ различными методами [1]:

- вымораживание нитрата кальция. Выпадающий в осадок Ca(NO₃)₂·4H₂O отделяют фильтрованием, а оставшийся раствор направляют на последующую переработку. Недостатком этого способа являются высокие энергозатраты на получение низких температур (+5 ÷ -10), а также отсутствие фосфатов кальция с различными формами усвояемого P₂O₅. Для получения Ca(H₂PO₄)₂ необходимо оставить в растворе 15 – 17% Ca(NO₃)₂. При этом температура вымораживания будет (+14 ÷ +15)°С.

- введение в систему сульфата аммония, который связывает находящиеся в растворе ионы кальция в малорастворимое соединение CaSO₄·2H₂O. Основное уравнение процесса:



Для получения высококонцентрированных удобрений осадок сульфата кальция перед аммонизацией отделяют из раствора. Недостаток метода – проблема утилизации CaSO₄·2H₂O. Одним из методов утилизации является конверсия в сульфат аммония по реакции:



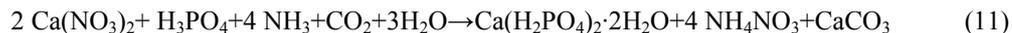
В этом случае схема замыкается по сульфат-иону SO₄²⁻. Получаемый CaCO₃ – имеет широкое применение.

- введение в систему сульфата калия, который связывает находящиеся в растворе ионы кальция в малорастворимое соединение CaSO₄·2H₂O. Основное уравнение процесса:



Недостатком данного метода является сложность отделения дигидросульфата кальция из раствора и проблема его утилизации, а достоинством – получение KNO₃.

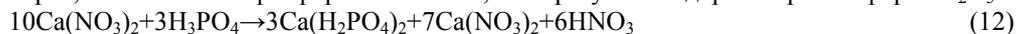
- введение в раствор аммиака и углекислоты с образованием нерастворимого CaCO₃. Суммарное уравнение процесса:



Недостатком данного метода является то, что готовый продукт не содержит водорастворимой формы P₂O₅, что значительно снижает его агрохимическую эффективность и проблема утилизации CaCO₃.

- введение в систему дополнительного количества фосфорной кислоты.

Если дополнительно к 3 молям фосфорной кислоты, образующейся в процессе азотнокислотного разложения фосфатного сырья, ввести 3 моля фосфорной кислоты, то образуется водорастворимая форма P₂O₅.



В результате данного процесса из раствора удаляется только 30% нитрата кальция.

Существенным недостатком данного метода является повышенный расход фосфорной кислоты.

- введение в систему дополнительного количества фосфорной кислоты с последующей аммонизацией раствора. Если дополнительно к 3 молям фосфорной кислоты, образующейся в процессе азотнокислотного разложения фосфатного сырья, ввести 2 моля фосфорной кислоты, то при последующей переработке азотнокислотной вытяжки весь P₂O₅ будет находиться в усвояемой, но водонерастворимой форме:



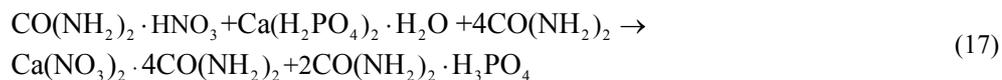
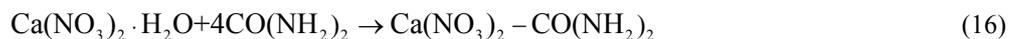
Для того чтобы получить 50% P₂O₅ в водорастворимой форме, к азотнокислотной вытяжке надо добавить 7 молей H₃PO₄, которые в процессе аммонизации образуют 5 молей NH₄H₂PO₄:



Недостатком данного метода является то, что в этом случае в получаемом продукте содержание P₂O₅ будет в 2 раза превышать содержание азота, и для получения удобрения с заданным соотношением питательных веществ необходимо увеличивать расход азотной кислоты, и, естественно, расход аммиака для её нейтрализации, а также повышенный расход фосфорной кислоты [1].

Нами были проведены эксперименты по выделению нитрата кальция из исходного раствора АКВ карбамидом и параллельно получить азотное удобрение под торговым названием «кальуреа». Соотношение компонентов в этом соединении отвечает формуле обладает лучшими физико-химическими свойствами, Ca(NO₃)₂·4CO(NH₂)₂.

В данном процессе имеют место следующие реакции:



Установлено что в этом удобрении в избытке находится нитрат кальция, то смесь обладает большой гигроскопичностью, чем один нитрат кальция. Продукт получаем путем растворения строго определенных количеств мочевины в концентрированных горячих азотнокислотных растворах при 80–120 °С. При их охлаждении кристаллизуются соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а также с получением фосфатов и нитратов аммония [2].

Выполнены экспериментальные исследования по фильтрации низконцентрированного азотнокислотного шлама, получаемого после разложения кислотой. Большую часть нерастворимого остатка, получаемого при разложении фосфоритов азотной кислотой, составляют частицы меньше 10 мкм.

Как показали исследования, нерастворимый остаток при разложении сырья азотной кислотой, получается двух видов, резко отличных друг от друга. Первый – сравнительно крупные частицы ($d=200-500$ мкм), состоящие из SiO_2 , P_2O_5 , CaO , остальное MgO , Fe_2O_3 и другие. Осаждения происходит в течение 20 - 30 мин.

Второй – мелкодисперсный, илистый осадок – трудно поддающийся осаждению ($d=10-60$ мкм). Скорость осаждения составляет от 0,01 до 0,3 м/час. Полное осветление жидкой фазы наступает через 15-20 час.

Исследования показали, что декантированный илистый остаток при малейшем движении легко взмучивается, фильтрация такого остатка чрезвычайно затруднительно, так как он быстро забивает поры фильтрующего материала, в силу чего процесс фильтрования практически прекращается. Исследования скорости седиментации нерастворимого остатка особенно важны при переработке низкосортных фосфоритов с целью подбора фильтрующих материалов и конструкции аппаратов. Полученный осадок проходит стадию промывки слабым раствором азотной кислоты, с образованием осветленного раствора который направляется на стадию аммонизации. Это позволяет дополнительно извлекать P_2O_5 . Наиболее полное разделение слоев происходит при центрифугировании.

Получаемый шлам имеет следующий состав (в % масс): $[\text{NO}_3] - 1,1$; $[\text{P}_2\text{O}_5] - 0,1$; $[\text{SiO}_2] - 98,6-98,8$. Разработано несколько проектов:

- применение их в качестве активаторов твердения и наполнителей цементных композиций. Высокая дисперсность шламов и присутствие в них неорганических солей является одной из причин активации процессов гидратации цемента, поскольку частицы шлама выполняют роль не только наполнителя, но и активного компонента системы, оказывающего существенное влияние на формирование активных центров кристаллизации.

- По полученным экспериментальным данным, установлено 10% добавка в качестве активаторов затвердения и 20% как наполнитель к цементным композициям [3];

- получение алюмосиликатного носителя (АСН) для серебряного катализатора окисления метанола в формальдегид. Для разработки этого носителя мольное соотношения $\text{M}=\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ должно составлять 8,0:1, как в пемзе. Повышение величины М в АСН увеличивает кислотность поверхности катализатора, и, соответственно, приводит к увеличению выхода CH_2O . Полученный катализатор характеризуется большей насыпной плотностью, высокой механической прочностью, имеет хорошие эксплуатационные данные.

- применение для очистки поверхности меди в технологии печатных плат. вместо пемзы, которая отсутствует в Украине. Предложен метод очистки, основанный на использовании суспензии шлама. Это позволяет модифицировать структуру медной поверхности, не разрушая ее. При этом значительно улучшается смачиваемость поверхности. Эффект очистки достигается благодаря тому, что малодеформируемый оксид меди разрушается под ударным воздействием суспензии. Благодаря абсорбирующими свойствам с поверхности заготовок легко удаляются жиры, масла и другие загрязнения.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гольдинов А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. – Л.: Химия, 1982. – с.275.
2. Беглов Б.П., Намазов Ш.С., Дахаходжаев А.Т. Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве. Ташкент – „Махнат”. – 2001. – с. 280.
3. Отходы производства фосфорных удобрений – эффективный материал для использования в цементной промышленности / Рыщенко И.М., Савенков А.С., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Белогур И.С. // Збірник “Будевельні матеріали, виробі та санітарна техніка”. – Харків: Товариство „Знання” України, 2010. – №35 - С.39-43.