

УДК 66-977;661.635.41:661.15'2:661.8'045

ТЕХНОЛОГИЯ СПЕКАНИЯ ФОСФОРИТА С КОН

© 2023 г. В. М. Скачков*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**e-mail: skachkov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

В данной работе показан новый технологический подход к переработке фосфорсодержащего сырья на примере сирийского фосфорита. Произведены термодинамические расчеты возможных процессов взаимодействия апатитов с КОН и кварцем, экспериментально проверены предположения о взаимодействии, и методом рентгенофазового анализа определены получаемые в результате вещества. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод спекания с последующим выщелачиванием водой в качестве перспективной технологии для производства удобрений из фосфорсодержащего сырья, минуя стадию производства экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: фосфорит, спекание, выщелачивание, апатит, щелочной раствор, кварц, силикат кальция

DOI: 10.31857/S0040357123030181, **EDN:** RPOKOM

ВВЕДЕНИЕ

По данным геологической службы США в 2022 г. на мировом рынке фосфорсодержащих удобрений наблюдались перебои с поставками, высокие цены на удобрения в первой половине года и снижение потребления в некоторых регионах. Наиболее значительный сбой в поставках произошел из-за введения Китаем ограничений на экспорт фосфорной кислоты и удобрений, что сократило китайский экспорт примерно на 5 млн т. Другие страны увеличили экспорт, но не смогли компенсировать потери для мирового рынка. По оценкам, мировое потребление P_2O_5 , содержащегося в удобрениях, снизилось примерно до 48 млн т в 2022 г. Мировая добыча фосфатной руды составила 220 млн т, в том числе в России 13 млн т, что на 1 млн т меньше чем в 2021 г. Разведанные мировые запасы фосфоритной руды составляют более 300 млн т. В сельском хозяйстве заменителей фосфора не существует [1], ведь фосфор является одним из главных элементов в питании растений [2]. В мировой практике распространены два основных способа переработки фосфорсодержащего сырья: экстракционный метод [3, 4], и термический [5]. Оба метода имеют свои достоинства и недостатки, главными из которых являются отходы производства [6], а экологическим аспектам в настоящее время уделяется особое внимание [7]. Образование большого количества фосфогипса при сернокислотной экстракции, и твердые отходы с возможным выбросом фосфора в атмосферу

у термических методов ставят перед учеными ряд вопросов по утилизации, хранению и переработке отходов производства, но можно подойти к вопросу с другой стороны. Имеются экспериментально проверенные предпосылки к разработке технологии переработки фосфорсодержащего сырья с применением щелочей, например в работе [8] используется щелочная экстракция из $FePO_4$

ионов PO_4^{3-} . В таких и подобных исследованиях большое значение приобретают работы с применением математических методов прогнозирования, анализа и оценки эффективности создания технологических систем первичной и вторичной переработки минерального сырья, как горно-обогатительного, так и образующегося в результате деятельности предприятий [9–11].

Целью данной работы стала экспериментальная проверка технологии спекания для переработки фосфорсодержащего сырья с применением щелочи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические расчеты проведены с помощью программы HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)). Морфологию поверхности образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM–6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ) с встроенным анализатором EX-23010BU,

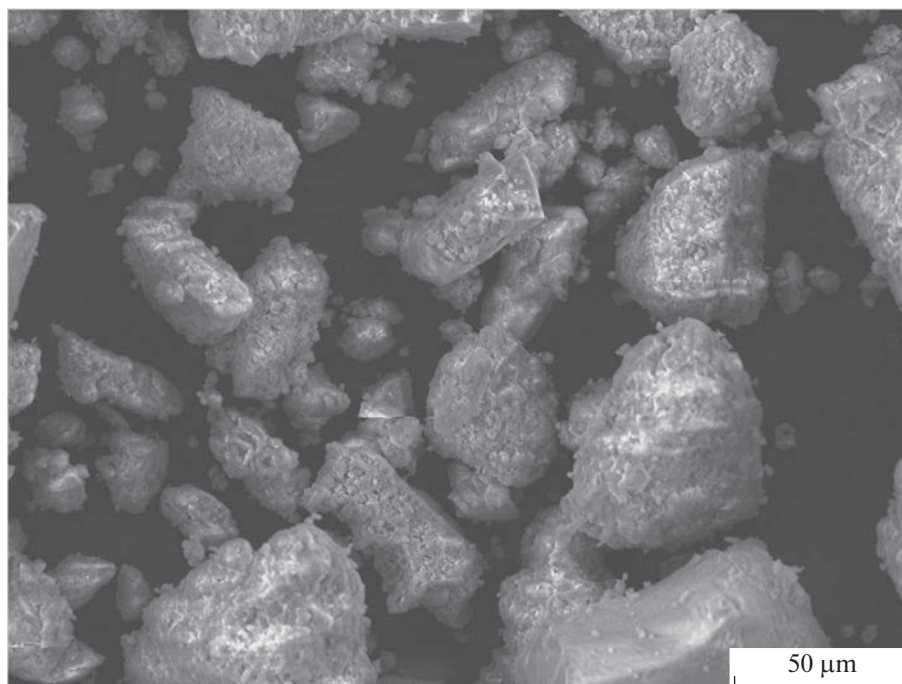


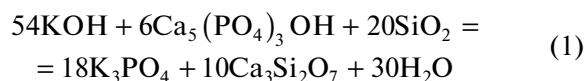
Рис. 1. Общий вид исходного фосфорита.

для подтверждения составов образцов энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал углов $10 \leq 2\Theta \leq 70$, шаг съемки 0.03° , время 2 с), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [12]. Химический количественный анализ проводился на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000) и с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Delta Series DS-2000, Innov-X Systems, Inc. (США) в качестве экспресс-анализатора с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5). Измельчали материалы в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком. Спекание проводили в муфельной печи Nabertherm L 9/11. Использовались КОН (ч., ГОСТ 24363-80), молотый кварц (лом изделий из кварца), иногда заменяя кварц кислотой кремневой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ГОСТ 4214-78). Объектом исследования был образец сирийских фосфатов, предоставленный для исследования компанией ООО «СТГ ЛОГИСТИК», крупностью не более 5 мм и внешне не отличающийся от обычного песка (рис. 1).

Химический состав фосфорита по макрокомпонентам, мас. %: CaO 65.2–66.4; P_2O_5 24.2–28.0; SiO_2 2.4–5.4; F 1.5–1.9. Подробно минералогия и вещественный состав фосфоритов месторождений Сирии был изучен в работе [13].

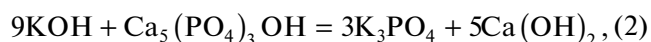
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начало работы опиралось на предложение того, что нет необходимости выделять фосфорные кислоты из фосфоритов, чтобы после с помощью полученных кислот производить удобрения, как в классической технологической последовательности, например как в работе [14]. Было рассмотрено несколько вариантов переработки фосфорита с получением фосфатов, но остановились на фосфатах калия, как наиболее востребованных соединений. Для предположения, что кальций из апатитов можно связать в более прочное силикатное соединение и выделить фосфаты в раствор по реакции:



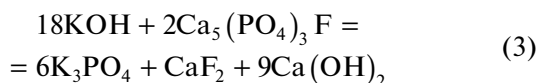
были произведены термодинамические расчеты (табл. 1).

По расчетам оптимальная температура, при которой имеется минимум энергии Гиббса ($\Delta G_{400} = -3203.5$ кДж), это 400°C . На эту температуру и сделали ориентир при расчетах других возможных реакций:

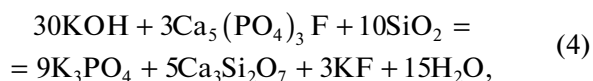


где расчеты показали: $\Delta H_{400} = -491.1$ кДж; $\Delta S_{400} = -246.6$ Дж/ $^\circ\text{C}$; $\Delta G_{400} = -325.1$ кДж, следовательно вероятность такого течения процесса менее вероятно, чем по уравнению (1).

При наличии фторапатита в фосфорите могут протекать следующие реакции:

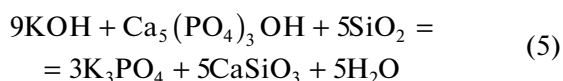


у которой стандартные термодинамические величины составляют: $\Delta H_{400} = -919.0$ кДж; $\Delta S_{400} = -493.7$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -586.6$ кДж;



где термодинамические величины составляют: $\Delta H_{400} = -1530.0$ кДж; $\Delta S_{400} = 28.4$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -1549.1$ кДж.

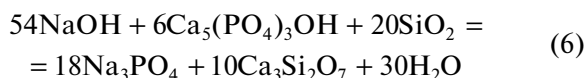
Если предположить образование другого, не как по уравнению (1) силиката кальция, а, например, образование волластонита, то уравнение будет выглядеть так:



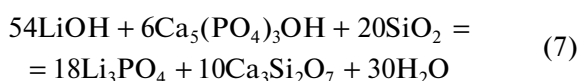
и его термодинамические величины составляют: $\Delta H_{400} = -541.3$ кДж; $\Delta S_{400} = 31.1$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -562.2$ кДж.

У реакций (3), (4) и (5) стандартная энергия Гиббса выше, чем по уравнению (1), но тоже имеют отрицательное значение, что показывает вероятность и такого течения процесса.

При замене КОН на другие щелочи (NaOH и LiOH) могут протекать следующие реакции:



$\Delta H_{400} = -2139.5$ кДж; $\Delta S_{400} = -971.9$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -1485.3$ кДж;



$\Delta H_{400} = -1085.5$ кДж; $\Delta S_{400} = 1070.2$ Дж/°С; $\Delta G_{400} = -1805.8$ кДж.

Таким образом, с точки зрения термодинамики теоретически имеется возможность перевода соединений фосфора в растворимую форму в виде фосфата щелочного металла (кроме Li_3PO_4), приоритет, разумеется, имеют соединения калия, со всех точек зрения.

Технология спекания проверялась проведением ряда нескольких экспериментов (по 3 на каждую температуру): примерно с двойным избытком от стехиометрии по уравнению (1) подготавливалась пульпа в стальном тигле в следующих соотношениях: на 10 г фосфорита, кварца 4.0–6.0 г, КОН 10.0–20.0 г и заливалось 2–5 мл воды, размешивалось до полной гомогенизации, после чего тигель помещался в печь, и шло спекание при температурах 300, 400 и 500°С в течение 1–4 ч. После

Таблица 1. Результаты термодинамического расчета по реакции (1)

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж/}^\circ\text{C}$	$\Delta G, \text{кДж}$
0	–3126.8	–245.2	–3059.8
100	–2909.9	531.0	–3108.1
200	–2892.8	572.1	–3163.5
300	–3163.4	46.6	–3190.1
400	–3049.8	228.3	–3203.5
500	–3386.6	–275.4	–3173.7

охлаждения спек выщелачивался в горячей воде в течение ~30 мин при периодическом перемешивании, спек легко разрушается в горячей воде и после удаления раствора фильтрацией оставался светло-серый осадок (рис. 2). Результаты экспериментов были удовлетворительными и показали хорошую воспроизводимость. Извлечения фосфора в раствор составляли: ~60–65% при температуре спекания 300°С; 75–80% при температуре спекания 400°С; и 70–75% при температуре спекания 500°С. Количество просушенных при 120°С остатков выщелачивания составляло от 8.8 до 10.1 г и содержало фосфора, в пересчете на P_2O_5 : 6.5–10.6%. По РФА этот твердый остаток в своей основе содержит смесь силикатов кальция, мас. %: 10–15 CaSiO_3 (волластонит 2М); 20–25 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (псевдоволластонит); 60–65 Ca_2SiO_4 (силикат кальция). Такая смесь силикатов кальция пригодна для использования в качестве наполнителя в цементе, разрыхлителя земли и удобрений, песка в дорожном строительстве и др.

Полученные растворы доводили до объема 0.10 дм³, содержание в них P_2O_5 составляло 16–20 г/дм³. После выпаривания этих растворов получался сухой остаток, в среднем содержащий согласно РФА, мас. %: 55 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, 45 $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Конечно, такие растворы нельзя считать готовыми продуктами, но их можно подвергнуть очистке, перекристаллизации, корректировке или другой операции для придания коммерческой привлекательности.

Замена КОН на K_2CO_3 при спекании значительно снижает извлечение фосфора в раствор, минимум на 20%. Применение одного КОН для спекания без кварца, возможное течение реакций по уравнениям (2) и (3), в тех же условиях показало совсем низкое извлечение фосфора в раствор (~1–2%).

Спекание фосфорита с NaOH и кварцем, по уравнению (6), также дает хорошие результаты по извлечению фосфора, однако спек фосфорита с натриевой щелочью перед выщелачиванием водой необходимо дробить и измельчать, самостоятельно, как это происходит со спеком с калиевой

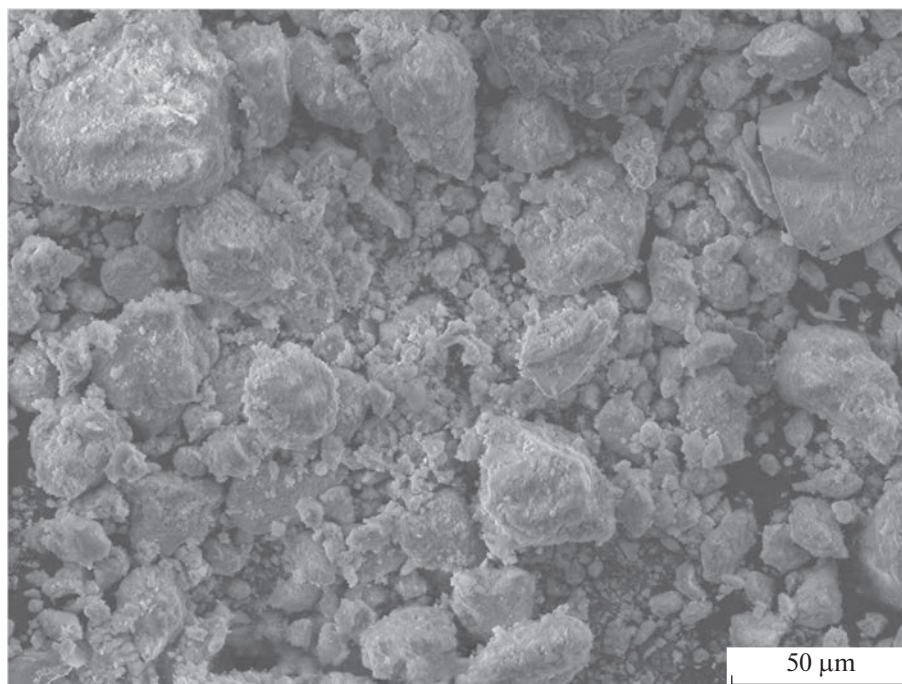


Рис. 2. Общий вид остатка спека после выщелачивания в горячей воде.

щелочью, он не рассыпается и медленно реагирует только по поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершении можно отметить, что при температуре спекания 500°C не менее 1 ч с последующем выщелачивании в кипящей воде не менее 30 мин при постоянном перемешивании извлечение фосфора в раствор в среднем составляет ~73% при составе шихты, г: фосфорит — 10; кварц — 6; КОН — 20 (воды — 2 мл, что мало для полного растворения щелочи, но достаточно для гомогенизации). Оптимальная температура спекания 400°C, при времени спекания 4 ч было получено высокое (80%) извлечение фосфора в раствор. Дальнейшую оптимизацию в лабораторных условиях не проводили. Спек с калиевой щелочью легко рассыпается под действием горячей воды, особого измельчения не требуют, а высушенный остаток имеет размерность менее 50 мкм и может быть использован в народном хозяйстве. Получаемые растворы подходят для применения в сельском хозяйстве или пищевой промышленности только после необходимой под конкретные цели обработки. Проведенные расчеты и первые экспериментальные их подтверждения заложили новое возможное направления переработки фосфорсодержащего сырья с перспективой на полную безотходность производства. В отличие от известной технологии сернокислотной экстракции для разложения фосфорита применяется щелочь, при

этом фосфор не восстанавливается, как в термических методах, а образует растворимое соединение с щелочным металлом, и для этого не нужны особо высокие температуры.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ΔH	стандартная энтальпия реакции, кДж
ΔS	стандартная энтропия реакции, Дж/°С
ΔG	стандартная энергия Гиббса реакции, кДж
T	температура, °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
2. Соловьев А.В., Сидирова Ю.В. Фосфор как один из основных элементов в питании растительных объектов // Вестник Российского государственного аграрного заочного университета. 2022. № 40(45). С. 17–26.
3. Хуррамов Н.И., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У. Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из мытых высушенных фосфоритов // Universum: технические науки. 2021. № 2–3(83). С. 71–76. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.83.2-3.71-76>

4. *Мухортова Д.Д., Зубова Н.Г.* Перспективные способы производства фосфорной кислоты // В сборнике: Современные технологии и автоматизация в технике, управлении и образовании. Сборник трудов IV Международной научно-практической конференции. Балаково, 2022. С. 87–89.
5. *Ершов В.А., Пименов С.Д.* Электротермия фосфора. СПб.: Химия, 1996, 248 с.
6. *Новикова Д.А., Андреева А.Н., Колесникова Т.А., Куликова М.А.* Экологоориентированный способ утилизации фосфогипса // В сборнике: Развитие науки и образования в условиях мировой нестабильности: современные парадигмы, проблемы, пути решения. Материалы Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. Ростов-на-Дону, 2021. С. 41–42.
7. Современные проблемы экологии // Докл. XXIX всероссийская научно-практическая конференция (Ответственный редактор: Панарин В.М.). Издательство “Инновационные технологии” (Тула). 2022. 257 с.
8. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // Теорет. Осн. Химич. Техн. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
<https://doi.org/10.31857/S0040357122020142>
9. *Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П.* Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 55–68.
<https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-1-55-68>
10. *Пучков А.Ю., Соколов А.М., Федотов В.В.* Нейросетевой метод анализа процессов термической обработки окомкованного фосфатного рудного сырья // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 5. С. 62–76.
<https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-5-62-76>
11. *Пучков А.Ю., Дли М.И., Прокимов Н.Н., ШUTOва Д.Ю.* Многоуровневые алгоритмы оценки и принятия решений по оптимальному управлению комплексной системой переработки мелкодисперсного рудного сырья // Прикладная информатика. 2022. Т. 17. № 6. С. 102–121.
<https://doi.org/10.37791/2687-0649-2022-17-6-102-121>
12. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). — Режим доступа: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/](http://www.icdd.com/pdf-2/). — 15.05.2022.
13. *Макеев А.Б., Карташов П.М.* Вещественный состав и минералогия фосфоритов месторождения Аль Шаркия (Сирия) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 206–211.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.038>
14. *Мамуров Б.А., Шамшидинов И.Т.* Изучение процесса получения кальций и магнийфосфатных удобрений путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты доломитом // Universum: технические науки. 2022. № 7–3(100). С. 13–16.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.100.7.14014>