

ОБРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

© В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
E-mail: skachkov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2023 г.

После доработки 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 27 сентября 2023 г.

В работе описан способ извлечения соединений фосфора из фосфорсодержащего сырья. Экспериментально проверена возможность автоклавного выщелачивания щелочным раствором фосфора из фосфорита в виде раствора фосфатов натрия. Определены оптимальные параметры процесса (температура 250–300°C, время выщелачивания 3 ч, концентрация NaOH 150–300 кг·м⁻³), в результате которого в твердом остатке формируется силикат кальция с уникальной наноразмерной игольчатой структурой, востребованный во многих отраслях промышленности. Результаты исследований позволяют вовлечь в безотходную переработку сырье с низким содержанием фосфора.

Ключевые слова: *фосфор; автоклав; выщелачивание; апатит; силикат кальция; щелочной раствор*
DOI: 10.31857/S0044461823030040; EDN: PHXSVV

К настоящему времени для переработки минерального фосфорсодержащего сырья (ФС) с целью извлечения фосфора используется два основных способа: сернокислотное разложение фосфатов; термические методы, представляющие собой сложные многостадийные гетерогенные процессы [1–3]. При этом требования к очистке промышленных отходящих газов, сточных вод и утилизации твердых отходов каждый год ужесточаются [4, 5], а потребление фосфатной продукции, наоборот, неуклонно возрастает. По данным на 2021 г. ежегодно в мире ее производится 220 млн т [6], из них 14 млн т в РФ, хотя объем разведанных месторождений и качество сырья снижаются. Такие обстоятельства требуют создания способов комплексной переработки минерального фосфорсодержащего сырья, обеспечивающего ее технико-экономическую эффективность и безотходность.

Нами был рассмотрен новый метод щелочной автоклавной обработки ФС с получением в качестве

твердого остатка силикатов кальция с игольчатой структурой, которые востребованы во многих отраслях [7–9], и перевода фосфора в растворимую форму в виде фосфата щелочного металла.

Цель работы — найти новый подход к переработке фосфоритов, основываясь на получении безотходной технологии.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования фосфорсодержащего сырья использовали образец сирийских фосфатов крупностью менее 5 мм, внешне не отличающийся от речного песка (рис. 1, а). Перед обработкой материал измельчали в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) с агатовой ступкой и шариком; загрузка материала в мельницу не более 10 г, время измельчения — 8 ч до крупности частиц менее 200 мкм (рис. 1, б). Фотографии сделаны аппаратом Canon powerShot A2600.

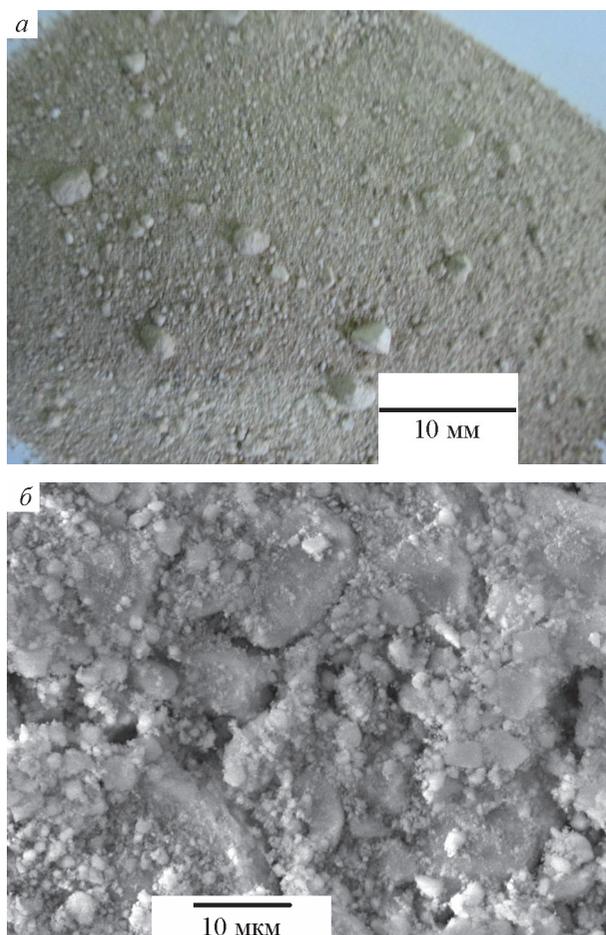


Рис. 1. Общий вид фосфорита (а) и измельченной пробы (б).

Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300 000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ) с встроенным анализатором EX-23010BU для подтверждения составов образцов энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение CuK , интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03° , время 2 с). Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [10]. Минеральный состав ФС (по РФА) (мас%):

апатиты (гидроксиапатит, фторапатит, карбонатфторапатит) — 76–80, карбонаты (кальцит, доломит) — 10–12, кварц — 5–7, глинистые минералы — 3–4, прочие примеси — в сумме менее 0.2.

Химический количественный анализ проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000) и с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Delta Series DS-2000, Innov-X Systems, Inc. (США) с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5). Химический состав ФС трех усредненных проб представлен в табл. 1.

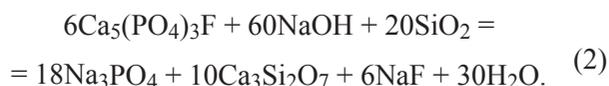
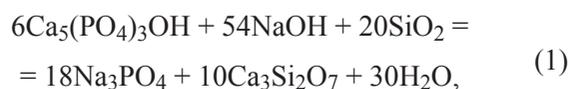
Радиационный фон материала (дозиметр «Мастер 1») — $0.11 \text{ мкЗв} \cdot \text{ч}^{-1}$. Более подробно минералогия и вещественный состав фосфоритов месторождений Сирии представлены в работе [11].

Обработку ФС щелочным раствором — выщелачивание, проводили в автоклавной установке Part 4560 (США) объемом 450 см^3 , максимальные параметры: температура 300°C и давление 20 МПа. Использовали NaOH (ч.д.а., ГОСТ 4328–77), KOH (ч.д.а., ГОСТ 24363–80), молотый кварц (трубка кварцевая); кислоту кремниевую $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ГОСТ 4214–78).

Термодинамические расчеты проводили с помощью программы HSC Chemistry 6.12 [Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)].

Обсуждение результатов

По нашей разработке для разложения апатитов и перевода фосфора в раствор нужно связать кальций в более устойчивое соединение, например в силикат кальция, по реакциям



Проведенные термодинамические расчеты реакций (1) и (2) представлены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав фосфорсодержащего сырья, мас%

Проба	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	SO ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Cl	Прочие
1	66.4	24.2	5.4	1.5	1.1	0.8	0.2	0.2	0.1	0.1
2	65.5	28.0	2.4	1.7	1.1	0.4	0.4	0.1	0.2	0.1
3	65.2	26.8	4.1	1.9	1.0	0.4	0.3	0.3	—	0,1

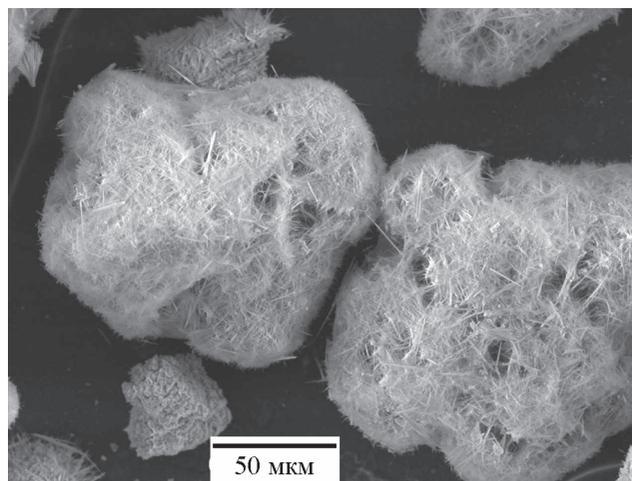
Таблица 2

Результаты термодинамического расчета реакций (1) и (2)

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G, \text{кДж}$
Реакция (1)			
100	-1228.9	807.8	-1530.3
200	-1488.0	157.0	-1562.3
250	-1491.9	149.6	-1570.2
300	-1834.7	-453.0	-1574.5
Реакция (2)			
100	-1229.8	744.2	-1507.5
200	-1519.7	16.5	-1527.5
250	-1525.7	4.9	-1528.2
300	-1909.9	-671.9	-1524.8

Произведенный расчет изобарно-изотермического потенциала показал возможность самопроизвольного протекания реакции. Однако потенциально возможные реакции (1) и (2), безусловно, нуждаются в экспериментальной проверке. Был проведен ряд опытов, в результате которых определены оптимальные соотношения компонентов для полноты протекания реакции с целью максимального извлечения фосфора из фосфорита в раствор.

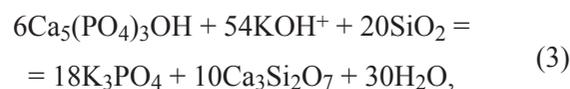
Лучшие результаты были получены в следующем эксперименте: в автоклав загружали 10 г ФС, 8 г SiO_2 в виде измельченного кварца или кремниевой кислоты, 15 г NaOH и заливали 0.1 дм^3 воды; далее шло выщелачивание в течение 1–3 ч при постоянном перемешивании, температуре 250 $^\circ\text{C}$ и давлении 3.7 МПа (для снижения времени выщелачивания необходимо повышение температуры процесса). После охлаждения и разделения жидкости и осадка последний промывали дистиллированной водой. Химический состав образцов осадка представлен в табл. 3, а морфология осадка — на рис. 2. Извлечение фосфора из фосфорита по его содержанию в нерастворимом остатке для исследованных образцов составило (%): 1 — 98, 2 — 95, 3 — 97.

Рис. 2. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания ФС в NaOH .

Полученный раствор смешивали с промывными водами, доводили до 1 дм^3 и анализировали. Концентрация фосфора в растворе в пересчете на P_2O_5 составляла от 1.68 до 2.59 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, что соответствовало извлечению фосфора в раствор в количестве 66.7–92.5%.

Отдельно проведено определение температурных режимов выщелачивания, которое наглядно показано на рис. 3. Из графика следует, что для наиболее полного извлечения фосфора температура процесса должна быть не ниже 250 $^\circ\text{C}$.

В ряде экспериментов была также проверена замена NaOH на другие реагенты. Применение KOH для обработки и перевода фосфора в раствор в виде фосфатов калия, с точки зрения термодинамики, должно протекать интенсивнее и глубже, чем с NaOH . Если посчитать энергии по реакции



то при температуре обработки 250 $^\circ\text{C}$ стандартные энергии: $\Delta H^\circ_{250} = -3186 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ_{250} = 5.7 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G^\circ_{250} = -3189 \text{ кДж}$. Однако, несмотря на это, эксперименты показали малую эффективность процесса

Таблица 3

Химический состав нерастворимого остатка выщелачивания, %

Проба	CaO	P_2O_5	SiO_2	F	Al_2O_3	Na_2O	MgO	Прочие
1	29.2	0.2	57.7	0.6	0.1	12.0	0.1	0.1
2	30.2	1.2	56.5	0.4	0.1	11.4	0.1	0.1
3	29.3	0.6	56.7	0.8	0.4	11.9	0.2	0.1

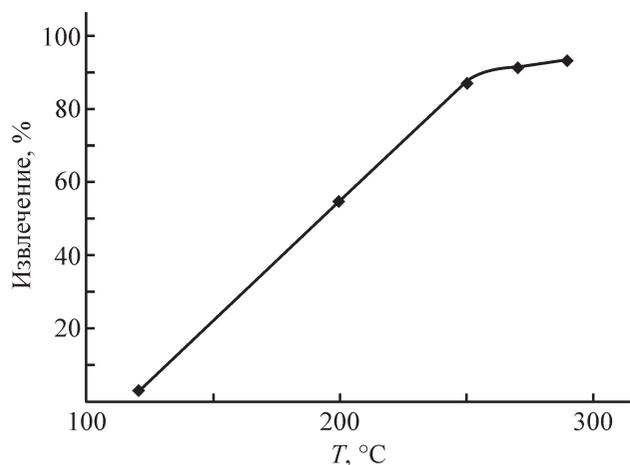


Рис. 3. Зависимость извлечения фосфора из фосфорита от температуры.

в данных условиях — перевод в раствор фосфора не превышал 50%, хотя остаток выщелачивания обладал перспективной игольчатой структурой (рис. 4). Предположительно, в данном случае для полного извлечения фосфора необходимы, видимо, более высокие температуры обработки, что нужно подтвердить на опыте.

Другие щелочные реагенты для обработки ФС, в частности LiOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂SiF₆, не дают положительного результата по выщелачиванию фосфора, приближая его извлечение к нулевому.

Таким образом, было показано, что в нерастворимом остатке после обработки ФС раствором NaOH в присутствии SiO₂ в течение 3 ч формируется наноразмерная игольчатая структура. Полученные силикаты кальция имеют наноразмерную игольчатую морфологию и состоят из Ca₂SiO₄ (50 ± 2%),

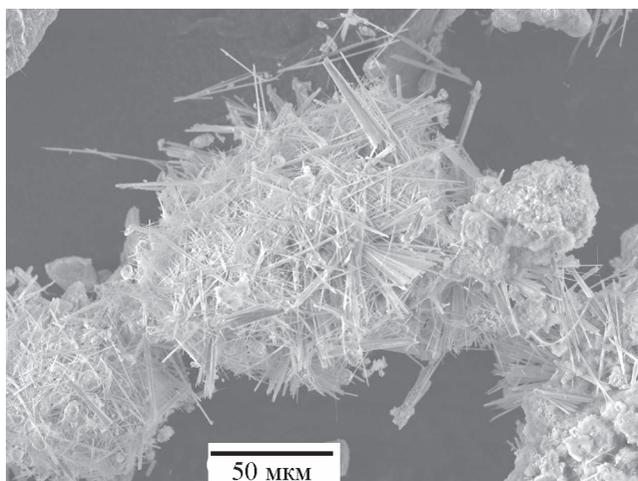


Рис. 4. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания ФС в KOH.

Ca₄Si₆O₄(OH)₂·5H₂O (10–20%) и CaSiO₃ (25–35%); их сумма составляла более 90 мас% содержания, остальное — примесные фазы: CaSiF₆·2H₂O, Ca₅(SiO₄)₂CO₃, Na₂Ca₃Si₆O₁₆, CaMgSi₂O₆.

Выводы

Обработка фосфорита щелочным раствором в автоклаве в присутствии диоксида кремния приводит к гидротермальному синтезу силикатов кальция с игольчатой морфологией. В раствор можно перевести более 90% фосфора в виде фосфата натрия, который после соответствующей очистки может быть использован в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности. Синтезированные силикаты кальция пригодны для использования в различных областях промышленности в качестве микроармирующего наполнителя к резинотехническим изделиям и различным пластмассам, а также в строительных бетонах. В лабораторных условиях установлены следующие режимы автоклавной обработки: соотношения компонентов фосфорит:SiO₂:NaOH:H₂O = 10:8:15:100, температура ≥250°C, время гидротермальной обработки 3 ч. Для использования KOH для синтеза силикатов кальция теоретически необходима температура 400°C, что требует соответствующей проверки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность компании ООО «СТГ ЛОГИСТИК» за предоставление материала для исследования.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Скачков Владимир Михайлович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2551-3235>

Пасечник Лилия Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0631-5287>

Медянкина Ирина Сергеевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8636-3755>

Список литературы

- [1] Мухортова Д. Д., Зубова Н. Г. Перспективные способы производства фосфорной кислоты // Современные технологии и автоматизация в технике, управлении и образовании: Сб. тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. Балаково, 2022. С. 87–89.
- [2] Репина Е. А., Христофорова И. А. Получение фосфорной кислоты экстракционным методом // Дни науки студентов ИАСЭ-2021: Материалы науч.-практ. конф. Владимир, 2021. С. 216–219.
- [3] Пат. РФ 2643049 (опубл. 2018). Устройство для получения и производства фосфорной кислоты из дыма, получаемого в процессе горения в печи.
- [4] Долгова О. В., Матвеев А. А., Козачек А. В. Экспериментальное определение ожидаемой степени очистки газопылевых выбросов от частиц красного фосфора на лабораторной установке пенной фильтрации // Вопр. совр. науки и практики. Ун-т им. В. И. Вернадского, 2022. № 4 (86). С. 14–21.
<https://doi.org/10.17277/voprosy.2022.04.pp.014-021>
- [5] Новикова Д. А., Андреева А. Н., Колесникова Т. А., Куликова М. А. Экологоориентированный способ утилизации фосфогипса // Развитие науки и образования в условиях мировой нестабильности: современные парадигмы, проблемы, пути решения: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. В 2 ч. Ростов-на-Дону, 2021. С. 41–42.
- [6] U.S. Geological Survey, 2022. 202 p.
<https://doi.org/10.5066/P9KКMCP4>
- [7] Готлиб Е. М., Ха Ф. Т. Н., Хасанова А. Р., Галимов Э. Р., До Н. Т. Износостойкость эпоксидных покрытий, наполненных синтетическим волластонитом на основе рисовой шелухи // Вестн. Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2021. № 1. С. 66–73.
<https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-1-66-73>
- [8] Данилова С. Н., Ярусова С. Б., Охлопкова А. А., Гордиенко П. С., Лазарева Н. Н. Волластонит, полученный в модельной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$, как модификатор сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 1. С. 105–113.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6681>
- [9] Мишагин К. А., Твердов И. Д., Готлиб Е. М., Ямалева Е. С., Хауринов А. И. Исследование природного отечественного сырья для получения силикатных наполнителей // Южно-Сибир. науч. вестн. 2022. № 3 (43). С. 67–73.
<https://doi.org/10.25699/SSSB.2022.43.3.008>
- [10] Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Режим доступа: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2022.
- [11] Макеев А. Б., Карташов П. М. Вещественный состав и минералогия фосфоритов месторождения Аль Шаркия (Сирия) // Тр. Ферсмановской науч. сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 206–211.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.038>