

Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Дукембаева А.Ж.

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

M.A. Naimanbaev, N.G. Lokhova, Zh.A. Baltabekova, A. Zh. Dukembaeva

TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM

УДК: 611.05

Проведенные исследования показали возможность получения ряда востребованных продуктов (сульфат натрия, гидроксид кальция, аммиачная селитра, известково-аммиачная селитра, фосфорсодержащее минеральное удобрение типа известково-аммиачной селитры) при переработке фосфогипса.

Studies have shown the possibility of obtaining a number of popular products (sodium sulphate, calcium hydroxide, ammonium nitrate, lime-ammonium nitrate, mineral fertilizer type of calcium-ammonium-nitrate) when phosphogypsum processing.

В связи с увеличением потребности в редкоземельных элементах в последние годы возобновились исследования, направленные на решение задачи извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса – отвального продукта производства экстракционной фосфорной кислоты.

Предложенные схемы переработки фосфогипса позволяют получать из него один, реже два продукта. Технологии, отвечающие современному уровню, предполагают комплексную переработку, когда количество вторичных отходов минимально, не превышает 10% от объема перерабатываемых техногенных образований. Предлагаемая нами технология получения концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса позволяет получать не только кондиционный концентрат РЗЭ, но и ряд ценных товарных продуктов: сульфат натрия, гидроксид кальция, нитрат аммония (рисунок 1).

Одним из основных технологических переделов при переработке фосфогипса является карбонизация,

при которой в качестве побочного продукта получается раствор сульфата натрия.

В исследованиях использовали фосфогипс ТОО «Завод минеральных удобрений» ТОО «Казфосфат» состава, масс. %: $P_2O_{5\text{общ}}$ 2,16; Fe_2O_3 0,32; Al_2O_3 0,30; CaO 29,52; SO_4^{2-} 45,64; $F_{\text{общ}}$ 0,78; $\Sigma PЗЭ$ 0,32.

По данным рентгенофазового анализа в фосфогипсе сульфат кальция представлен соединениями $CaSO_4 \cdot 0,67H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$.

В результате проведенной карбонизации получен сульфатный раствор состава, г/дм³: SO_4^{2-} 87,2; Ca 1,3; Sr 0,034; SiO_2 0,05; Fe_2O_3 н.о.; $\Sigma PЗЭ$ н.о.; г-тв 4,42.

Отмечено, что в объеме раствора образуется тонкодисперсная твердая фаза, состоящая из частиц карбоната кальция и непрореагировавшего гипса, которые при дальнейшей переработке сульфатных растворов переходят в конечный продукт – безводный сульфат натрия и снижают его качество.

В результате проведенных лабораторных исследований влияния поверхностно-активных веществ на осветление маточных растворов карбонизации фосфогипса карбонатом натрия, показана возможность применения Алклара-600 для повышения скорости осаждения взвеси частиц гипса и карбоната кальция при подготовке растворов. Определены оптимальные условия для получения безводного сульфата натрия – соотношение концентраций Алклара-600 и твердого в растворе $2,5 \cdot 10^{-5}:1$ в течение 10-15 мин. При этом за счет агрегации частиц при фильтрации практически полностью отсутствует проскок твердого.

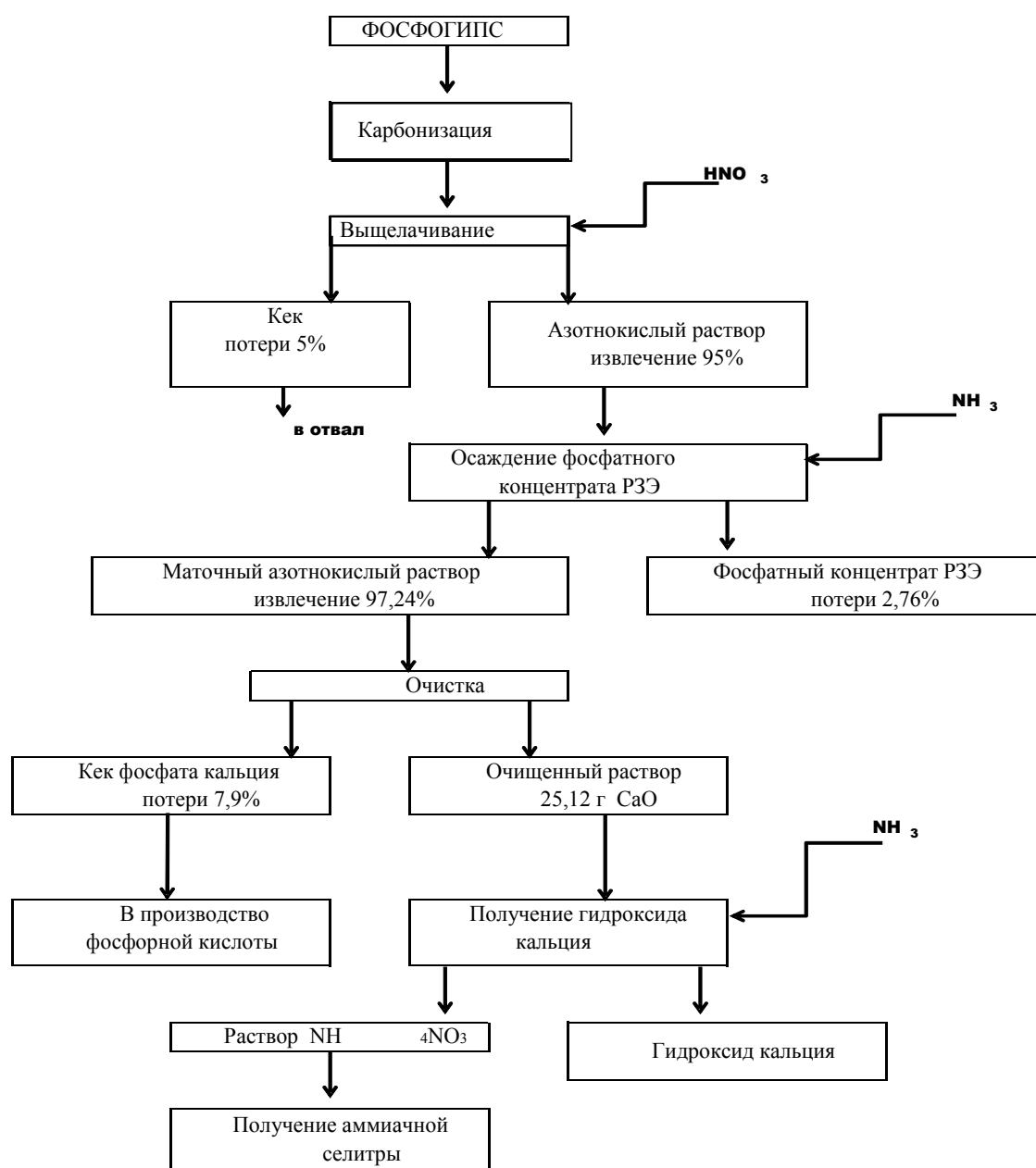


Рисунок 1 - Технологическая схема переработки фосфогипса

Согласно разработанной схеме очищенный раствор направляется на выпарку.

В очищенном маточном растворе карбонизации фосфогипса содержание сульфата натрия не превышает 8-9%, поэтому оптимальными условиями получения сульфата натрия из маточных очищенных растворов карбонизации фосфогипса является двухстадийное выпаривание. На первой стадии – до концентрации сульфата натрия 28%, на второй – до 43% с последующим отделением и сушкой целевого продукта.

По данным химического анализа безводный сульфат натрия содержит, масс.‰: кремний 0,001;

титан 0,001; железо 0,001; медь 0,003; висмут 0,0005; алюминий 0,03; магний 0,001.

Физико-химические методы анализа образца сульфата натрия показали, что полученная соль является монофазой тенардита Na_2SO_4 .

Таким образом, применение флокулянтов для очистки маточных растворов карбонизации от тонкодисперсной взвеси гипса, карбоната кальция и др. позволило получить товарный безводный сульфат натрия, отвечающий требованиям ГОСТ 21458-75.

По разрабатываемой технологической схеме переработки фосфогипса, на стадии получения фосфатного концентрата редкоземельных элементов,

образуется кислый раствор нитрата кальция, который представляет практический интерес, для получения востребованных продуктов - гидроксида кальция и аммиачной селитры.

Гидроксид кальция используется в различных технологических процессах, в том числе в производствах строительных материалов (стекла, силикатного кирпича), хлорной извести, присадок к маслам, пластичных смазок, резинотехнических изделий, для нейтрализации кислых почв.

Гидроксид кальция также применяется в стоматологии для дезинфекции корневых каналов зубов, а в пищевой промышленности зарегистрирован в качестве эмульгатора Е526.

В связи с этим к гидроксиду кальция предъявляется ряд особых требований, как по химическому составу, так и по физико-химическим свойствам.

Цель исследований – получение высокодисперсного порошка чистого гидроксида кальция.

Объектом исследований являлся маточный раствор операции выделения фосфатного концентрата редкоземельных элементов, содержащего, г/дм³: СаО 10,2; Fe₂O₃ 0,0039; Al₂O₃ 0,614; P₂O₅ 8,63; SO₄²⁻ 3,2. Концентрация ΣРЗЭ 0,08 мг/дм³.

Очистку азотнокислых кальцийсодержащих растворов проводили 25% раствором аммиака при температуре окружающей среды при рН пульпы 4,0-4,5.

Влияние продолжительности выкрутки пульпы на степень очистки от соединений фосфора исследовали во временном интервале от 30 до 120 мин.

Следует отметить, что в растворе после фильтрации пульпы, выдержанной в течение 30-60 мин, остается 68-24% фосфора. Однако, через 1-2 ч из фильтрата выделяется осадок белого цвета и раствор очищается от примесей. Следовательно, для коагуляции коллоидных частиц и формирования осадка необходима выкрутка пульпы в течение 1,5-2,0 ч. Экспериментальные исследования показали влияние скорости перемешивания пульпы на выход осадка. Так, при выдержке пульпы при скорости вращения мешалки 200 об/мин выход осадка составил 99,8%, а при 600 об/мин – 76,4%, то есть высокие обороты мешалки препятствуют агрегации частиц и для полного формирования осадка требуется большая продолжительность выкрутки.

Азотнокислый кальцийсодержащий раствор очищенный введением 25% раствора аммиака до рН 4,2 с выдержкой при перемешивании со скоростью 200 об/мин в течение 2,0 ч, содержал, г/дм³: СаО 10,0; Fe₂O₃ не обн.; Al₂O₃ 0,0001; P₂O₅ 0,003; Mg 0,2; Sr 0,3.

По данным рентгенофазового анализа осадок представлен монофазой гидрофосфата кальция, который, несмотря на длительную выдержку пульпы плохо раскристаллизован.

На основании полученных данных определена доля вхождения кальция в образующиеся соединения, %: гидрофосфат кальция 89,6; гипс 5,2; гидроксид кальция 5,2.

Полученный осадок гидрофосфата кальция направляется для получения экстракционной фосфорной кислоты.

Очищенный раствор представляет собой сложную систему нитрат-аниона с катионами кальция и аммония с примесью катионов алюминия, магния, стронция.

Известно, что осаждение металлов в форме гидроксидов используют в гидрометаллургии для коллективного и селективного выделения из растворов.

Химическое осаждение гидроксида кальция проводили с использованием 25% раствора аммиака с рН 13,36 при температуре окружающей среды.

В процессе нейтрализации проводили измерение значений рН раствора, так как от них зависит полнота осаждения гидроксидов металлов.

По сведениям [1-3] рН начала осаждения гидроксида кальция 8,4, полное осаждение до концентрации кальция 10⁻⁶ г-ион/дм³ – 12,4.

Поскольку приведенные данные относятся к осаждению гидроксида кальция из чистых синтетических растворов, представляло практический интерес определение интервала рН осаждения кальция из исследуемых растворов.

В процессе возрастания содержания свободной щелочи кальций выделяется из раствора в осадок и при рН больше 9,2, концентрация кальция в растворе меньше 1,0 г/дм³, что удовлетворяет требованию к раствору нитрата аммония, подготовленного к выделению аммиачной селитры. При этом степень осаждения кальция более 90%.

Осадок, полученный при рН 9,7 представляет собой монофазу гидроксида кальция Са(ОН)₂.

Полученный гидроксид кальция содержит, масс. %: Са(ОН)₂ 97,8; Al 0,03; Fe не обн.; Mg 0,55; Sr 0,28.

Степень осаждения кальция в данных условиях (рН 9,7) составила 98,0%. Насыпной вес гидроксида кальция 200 кг/м³.

Дисперсность определяли в проходящем свете в иммерсионной среде под микроскопом OLYMPUS при увеличении 200х, 400х с помощью программы Stream BasicR. Установлено, что гидроксид кальция представлен тонкодисперсной бесцветной фазой.

Таким образом, предлагаемый способ получения гидроксида кальция позволяет получить целевой продукт с высокими потребительскими свойствами. Так при производстве сухих стирательных смесей для отделочных работ предъявляют высокие требования к исходным компонентам, в состав которых входит и гидроксид кальция, по гранулометрическому составу и содержанию основного

вещества.

Получаемый разработанным способом гидроксид кальция соответствует всем этим требованиям без необходимости дополнительных затрат, связанных с отбором определенных фракций и дополнительной очисткой. И, кроме того, имеет высокие показатели по дисперсности и насыпному весу, что позволяет удовлетворить требования потребителя [Стандарт Австрии для приготовления сухих строительных смесей *Trsatz far ONORM B 3324-1: 1990-5*] [4].

Выход кальция в конечный продукт 84,2%. Из 1000 т фосфогипса можно получить 328 т гидроксида кальция. Еще одним ценным продуктом, получаемым по разработанной схеме, является аммиачная селитра.

Аммиачная селитра (NH_4NO_3) – кристаллическое вещество белого цвета, содержащего 35% азота в аммонийной и нитратной формах, которые легко усваиваются растениями.

Различают схемы с получением раствора аммиачной селитры с последующим выпариванием его (многостадийный процесс) и с получением плава (одностадийный или безупарочный процесс).

Продукционную аммиачную селитру получали из раствора после осаждения гидроксида кальция, содержащего 18,5% нитрата аммония, с плотностью 1,079, двухстадийным выпариванием раствора.

На первой стадии достигалось концентрирование нитрата аммония, а на второй упаривание до выделения соли в твердом виде.

Расчеты показали, что на первой стадии концентрирование необходимо проводить до содержания азотнокислого аммония 45%.

На второй стадии выпарку осуществляли при температуре 80-85°C при слабом перемешивании суспензии для получения однородных по размеру кристаллов аммиачной селитры. Упаривание раствора проводили до концентрации нитрата аммония 70%, после этого суспензию фильтровали, осадок нитрата аммония сушили при 105°C и взвешивали. Маточный раствор с содержанием 7% азотнокислого аммония возвращается на первую стадию выпаривания.

Выход готового продукта составил 88,2%.

Проведение выпаривания раствора нитрата аммония в две стадии обусловлено тем, что концентрирование раствора должно проводиться в установках адиабатного испарения, а упаривание с выделением твердой соли – в многоступенчатых выпарных установках.

В зависимости от метода получения и области применения аммиачную селитру выпускают марок А и Б ГОСТ 2-85. Селитра марки А предназначена для применения в различных отраслях промышленности, марки Б – для использования в качестве минерального удобрения в сельском хозяйстве.

Полученная аммиачная селитра содержит основного вещества 98%. Суммарная доля нитритного и аммонийного азота в пересчете 34,5%.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный продукт является монофазой нитрата аммония.

Исследования полученной аммиачной селитры на соответствие ГОСТ 2-85 показали, что технические характеристики отвечают марке Б 1 сорта.

Таким образом, установлено, что оптимальными условиями получения аммиачной селитры является двухстадийное выпаривание раствора. На первой стадии до концентрации нитрата аммония 45%, на второй – до 70%, с последующим отделением и сушкой целевого продукта.

Для получения малослеживающейся и водостойчивой аммиачной селитры кроме указанных стадий необходима еще стадия приготовления соответствующих добавок.

Эффективным способом предотвращения слеживаемости является получение известково-аммиачной селитры – остывшей смеси расплавленного нитрата аммония с тонко измельченным порошком мела или известняка, так как слеживаемость известково-аммиачной селитры в 2-3 раза меньше, чем аммиачной [5].

При получении известковой аммиачной селитры в качестве карбонатного сырья использовали карбонат кальция, полученный взаимодействием исходного азотнокислого раствора нейтрализации с карбонатом аммония.

Для получения известково-аммиачной селитры 3 л 18,5% раствора нитрата аммония упарили до концентрации 74%. Получили 750 мл раствора с плотностью 1,372, который смешали с 308 г карбоната кальция. Из приготовленной смеси получили окатыши с размером 1-5 мм (рисунок 2, 2). Удобрение содержит 26% суммарной массовой доли нитратного и аммонийного азота в пересчете на азот и удовлетворяет требованиям ТУ 2181-001-77381580-2006.

В настоящее время востребованными являются сложные удобрения.



Рисунок 2 – Фотография образцов известково-аммиачной селитры

1 – известково-аммиачная селитра с добавкой пыли ИВПУ; 2 – известково-аммиачная селитра с добавкой технического карбоната кальция

Представляло интерес получение минерального азотно-фосфорного удобрения типа известково-аммиачной селитры с использованием вместо карбоната кальция пыли с импульсной вихревой пылеулавливающей установки (ИВПУ) цеха производства кормовых обесфторенных фосфатов ТОО «Завод минеральных удобрений» г. Тараз состава, масс. %: фосфор 17,18; кальций 15,2; кремний 17,91.

В аналогичных условиях получен продукт с содержанием, масс. %: N_{общ} 26,0; P₂O₅ 8,7; Са 5,2. Размер частиц 1-6 мм (рисунок 2, 1).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения ряда востребованных продуктов (сульфат натрия, гидроксид кальция, аммиачная селитра, известково-аммиачная селитра, фосфорсодержащее минеральное удобрение

типа известково-аммиачной селитры) при переработке фосфогипса.

Список использованных источников

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 584 с
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 288 с
3. Пат. 2414425 RU. Способ получения карбоната кальция высокой чистоты /Факеев А.А., Вендило А.Г.: опубл. 01.07.2009
4. Пат. 2225358 RU. Способ получения гидроксида кальция /Титов В.М., Воронин А.В., Шатов А.А., Сергеев В.Н. и др.; опубл. 10.03.2004
5. Технология аммиачной селитры / под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 310 с.

Рецензент: д.т.н., профессор Маткеримов Т.Ы.
