

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский В.С., Виестур У.Э. Метановое сбраживание сельскохозяйственных отходов. – Рига: Зинатне, 1988 - 204 с.
2. Панчев С., Панчев В. Получение на биогаз от отпадци от селского стопанство, хранителната промышленост и бита.: Обзор / Национален аграрно-промышлен съюз център за получено-техническа и икономическа информация. - София, 1982. - 51 с.
3. Состояние и перспективы развития биогазовых установок / Госагропром СССР, ЦНИИТЭИ. - М. - 1981. - 29 с.
4. Taiganides E.P. Biogas energy recovery from animal wastes // World Animal Rev. – 1981.
5. Фокина В.Д., Хитров А.Н. Переработка навоза в биогаз. – М., 1981. – 49 с.
6. Summers R., Bousfield S. A detailed study of piggery waste anaerobic digestion // Agr. Wastes, - 1980.-Vol.2 – P. 61-72.
7. Якушко С.И. и др. Установка для анаэробной обработки отходов. – Авт. свид. № 1587021, Бюл. № 31, 1990.
8. Якушко С.И. и др. Установка для метанового сбраживания биомассы. – Авт. свид. № 1833422, Бюл. № 29, 1993.

Поступила в редакцию 27 февраля 2005 г.

УДК 631.893:661

МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

*Л.Д. Пляцук, д-р техн. наук, проф.; С.В. Вакал, канд. техн. наук;
Н.И. Андриенко*

Сумский государственный университет

В статье представлено аналитическое обозрение существующих методов переработки природных фосфатов, условия образования и характеристика отходов на предприятиях по их переработке. Рассмотрен азотнокислотный способ разложения как перспективный метод обогащения фосфоритов.

В последнее время все чаще возникает вопрос о состоянии окружающей природной среды. Особую актуальность приобретает развитие науки об охране природы и человека от действия токсичных веществ, поступающих в атмосферу, почву и водоемы.

Научная и практическая значимость этих работ определяется тем, что они в известной степени способствуют совершенствованию технологии, рациональному использованию природных ресурсов и более глубокому пониманию процессов, происходящих в природе.

Причинами многих заболеваний могут служить поступления в организм человека токсических и канцерогенных веществ, несбалансированность их во внешней среде. В то же время, большое количество отходов производства и транспорта, поступающих во внешнюю среду, приводит к потере материальных ценностей, которые могли бы быть возвращены и использованы в народном хозяйстве. Уменьшение количества токсичных веществ, поступающих в окружающую среду, является общегосударственной задачей.

Наибольшую опасность для биосферы в целом представляют газовые выбросы, сточные воды и твердые отходы (фосфогипс), образующиеся в процессе производства основных фосфорсодержащих удобрений.

Для дальнейшего развития производства фосфорсодержащих удобрений необходимо внедрение экологически рациональных методов переработки сырья и более совершенных методов защиты окружающей природной среды, посредством высокоэффективных природоохранных технических средств.

Основным сырьем для получения фосфорных удобрений являются

фосфатные руды: апатиты и фосфориты. Наиболее распространены и имеют промышленное значение минералы апатитовой группы. Апатитовая руда - это смесь минералов: апатита с общей формулой $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$ (где R - фтор, хлор, карбонат- или гидроксид-ион) с элементарной кристаллической ячейкой из 42 частиц и нефелина (Na, K), $\text{AlSiO}_4 \cdot n\text{SiO}_2$ с примесью сопутствующих минералов - эгирина $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$, сфена CaTiSiO_5 , титаномагнетита $n\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot m\text{FeTiO}_3 \cdot q\text{TiO}_2$ и др.

Фосфоритами называют породы осадочного происхождения, важнейшая часть которых - группа минералов фосфата кальция. Кроме фосфата кальция, в его состав входят: кварцит (SiO_2), кальцит (CaCO_3), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), глауканит, лимонит, алюмосиликат, частицы глины, соединения тяжелых металлов, железа, магния, фтора и другие примеси, которые при переработке частично или полностью переходят в отходы [1].

В связи с ростом потребления фосфорных удобрений высококачественные фосфатные руды становятся все более дефицитными, возникает необходимость вовлекать в переработку руды худшего качества, содержащие большие количества примесей, изыскивая эффективные способы их обогащения.

Обогащение руды представляет собой совокупность последовательных операций, целью которых является повышение содержания полезных компонентов путем выделение шлама из исходного сырья. Конечными продуктами обогащения фосфатов являются концентрат с основной частью полезных веществ руды и отходы обогащения. Необходимо отметить, что при обогащении минеральный состав руды не меняется, а осуществляется механическое перераспределение [4].

Методы обогащения минерального сырья базируются на разных свойствах минералов и разделяются на:

- магнитная сепарация (магнитная восприимчивость);
- электрическая сепарация (электрические особенности);
- флотация (природная и приобретенная смачиваемость, создаваемая реагентом);
- флотогравитация (смачиваемость, создаваемая реагентом);
- радиометрические (радиоактивность, сила излучения);
- обогащение по трению (коэффициент трения);
- рудоразборка (цвет, прозрачность или свечение);
- обогащение по плотности;
- подготовка минералов путем избирательного дробления, измельчения, истирания или нагревания перед другими методами обогащения [4].

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

В мире традиционно переработка природных фосфатов осуществляется четырьмя основными способами (рис. 1).

Первый способ - получение фосфоритной муки, путем тонкодисперсного измельчения исходного фосфатного сырья.

Второй способ - электротермическое восстановление фосфатов углеродом в присутствии диоксида кремния. Извлечение элементного фосфора с последующей его переработкой в фосфорную кислоту и ее соли. Этот способ позволяет перерабатывать менее качественное сырье и получать удобрения лучшего качества, чем при кислотной переработке.

Третий способ - кислотное разложение фосфатов - наиболее распространенный и изученный способ. В качестве кислоты для разложения может быть использована: серная, фосфорная, азотная кислота и их смеси. Для кислотного разложения пригодны природные

фосфаты, не содержащие значительных примесей карбоната кальция, карбоната и силикатов магния, соединений железа и алюминия. Эти примеси затрудняют переработку фосфатов и ухудшают качество получаемых удобрений. У кислотного способа по сравнению с электротермическим есть два преимущества: небольшое количество вредных газообразных выбросов в ходе переработки фосфатов и выше степень извлечения фосфора в товарный продукт.

Четвёртый способ - термическая обработка фосфатов, например: щелочное разложение при сплавлении и спекании с солями щелочных и щелочноземельных металлов, гидротермическая переработка в присутствии водяного пара. В промышленном масштабе четвертый способ не нашел широкого применения из-за дефицита соды для щелочного разложения фосфатов, а также из-за относительно низкого качества получаемого удобрения в ходе гидротермической переработки [4].

Переработка фосфатных руд нарушает экологическое равновесие в районах размещения горно-обогатительных и химических предприятий. Воздействию подвергается окружающий ландшафт, воздушный и водный бассейны. Нарушения связаны с техногенными образованиями, загрязнением окружающей среды пылью, газами, химическими реагентами и солями, а также акустическими и другими воздействиями.

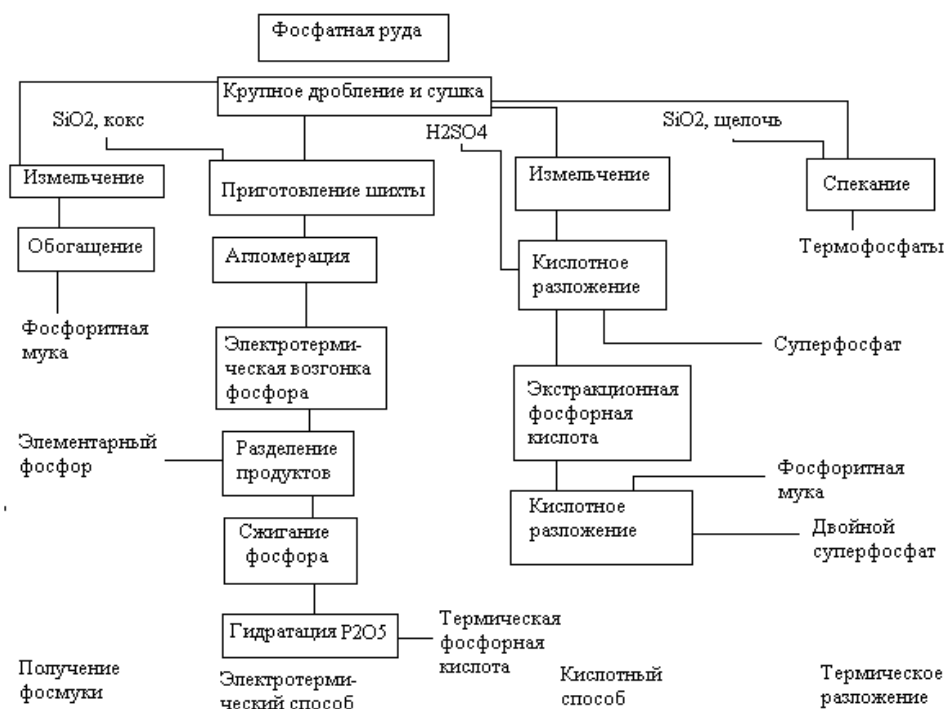


Рисунок 1 - Способы переработки природных фосфатов

Нарушение природного ландшафта при переработке руд связано с образованием хвосто-, шламохранилищ и фосфогипсовых отвалов. Актуальной проблемой являются не только разработка методов утилизации фосфогипса, но и его удаление, транспортирование и хранение в отвалах и шламохранилищах.

Здесь подлежат решению два основных вопроса: не допустить инфильтрации растворов, образующихся в шламохранилищах в процессе гидроудаления фосфогипса, который содержит соединения тяжелых металлов, и выщелачивающих растворов, образующихся при воздействии

атмосферных осадков на фосфогипсовые отвалы, в грунтовые воды, а также сократить отчуждение земельных площадей, используемых под отвалы и шламохранилища.

Восстановление природного ландшафта производят рекультивацией занятых земель различными способами, включающими лесонасаждения и посев различных трав.

Воздушный бассейн загрязнён пылью и газами, содержащими апатит, фосфорит, диоксид кремния, оксид и диоксид углерода, диоксид азота, аммиак, серную кислоту, триоксид и оксид серы, фтористые соединения, различные соли и др. Они образуются при дроблении руд, сушке, измельчении и транспортировке фосфатных концентратов, их переработке в минеральные удобрения и другие продукты. Значительное количество пыли выделяется в хвосто- и шламохранилищах и на отвалах фосфогипса. Уменьшают пылевыведение при переработке руд: пылеподавляющие и пылеулавливающие устройства. Наиболее радикальным является применение рукавных фильтров, электрофильтров и пенных аппаратов. Очистку газовых выбросов на химических предприятиях осуществляют водой с добавкой известкового молока (1 – 2% CaO).

Загрязнение водного бассейна при добыче и переработке фосфатных руд происходит рудничными и сточными водами, содержащими большое количество растворимых солей, фтора, фосфора, SiO₂, ТМ, суспендированных частиц флотационных и химических реагентов, кислот, горюче-смазочных материалов. Вредное воздействие солей и реагентов в сточных водах обогатительных фабрик главным образом отображается в снижении возможности использования полного водооборота.

Общее количество кислых сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации для различных производств ЭФК, колеблется от 2,9 до 28,4 м³ на 1 т P₂O₅.

Сточные воды на предприятиях по производству удобрений обычно нейтрализуют и после осветления используют повторно, исключая сброс в водоемы каких-либо сточных вод и сводя к минимуму потребление свежей воды.

Воздействие шума на человека проявляется наиболее значительно на обогатительных фабриках и химических заводах, где используют грохочение, измельчение и некоторые другие операции. Это воздействие носит локальный характер. Проявляется непосредственно в закрытых помещениях и не распространяется на окружающую среду. Снижение воздействия шума достигается локализацией его от окружающей среды – отделением участков измельчения и грохочения от остальных производственных помещений [1].

ПРОИЗВОДСТВО ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Базой для производства основной массы фосфорсодержащих удобрений является фосфорная кислота.

Рассмотрим подробнее кислотное разложение фосфатного сырья на основе производства экстракционной фосфорной кислоты.

Прежде чем перейти к характеристике отдельных отходов, рассмотрим схему их образования по источникам, приняв за основу технологию получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) (рис. 2). Как видно из этой схемы, в производстве фосфорных удобрений образуются следующие виды отходов: фторсодержащие газы, сточные воды, фосфогипс, диоксид серы, пиритный огарок.

Если рассматривать баланс фтора в промышленности минеральных удобрений, то распределение его общего количества, поступающего с сырьем, полезно используется в виде H₂SiF₆ – 30%, уходит в готовый

продукт (удобрения) - около 60%, теряется со сточными водами - почти 10%, выбрасывается в атмосферу - 1% [4, 6, 10].

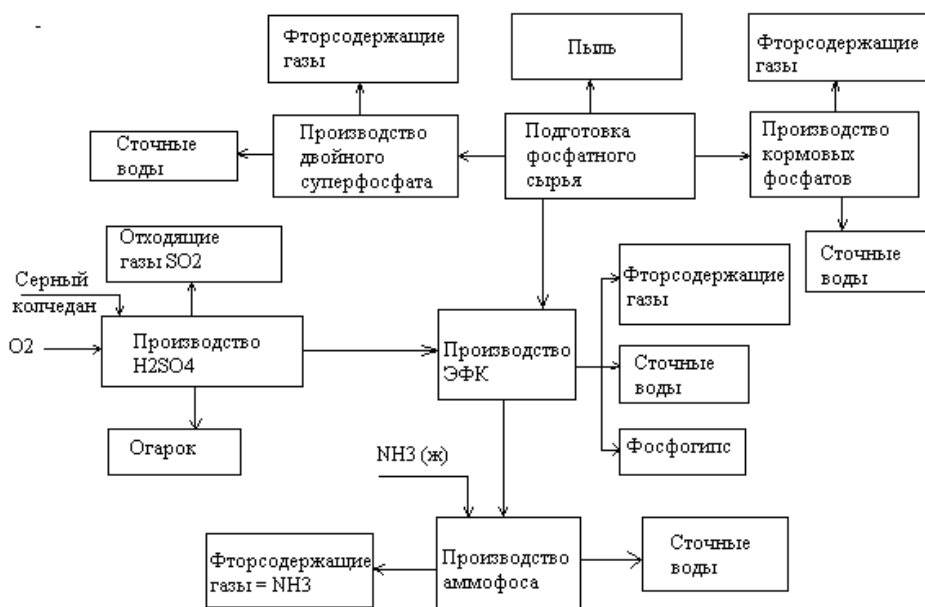


Рисунок 2 - Источники образования отходов на предприятиях по производству фосфорсодержащих удобрений

Производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) базируется на вытеснении сильными кислотами H_3PO_4 из фосфатов. Наиболее распространенным способом получения ЭФК можно считать сернокислотное разложение. Этим способом производят основную часть фосфорной кислоты, которая в дальнейшем перерабатывается на фосфорсодержащие удобрения. Существуют три способа сернокислотной экстракции: дигидратный, полугидратный и ангидридный (табл. 2) [6, 7, 8].

Таблица 2 - Способы сернокислотной экстракции

Методы сернокислотного разложения	Содержание P_2O_5 в фосфорной кислоте, %	Температурный режим процесса, °C	Отходы
Дигидратный	30 - 32	65 - 80	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Полугидратный	Более 30 - 32	90 - 100	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$
Ангидридный	Высокое содержание	Выше 100	$CaSO_4$

АЗОТНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

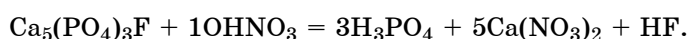
Впервые еще в 1908 г. Д. Н. Прянишников высказал мнение о целесообразности азотнокислотного разложения фосфатов. Но из-за отсутствия производства дешевой азотной кислоты этот метод переработки фосфатов не мог быть реализован. Возможность получения азотных и фосфорных удобрений путем азотнокислотного разложения фосфатов приобрела реальную основу лишь в 20-е годы XX ст., когда стало быстро развиваться производство азотной кислоты из синтетического аммиака [9].

Одним из перспективных направлений переработки фосфоритов можно

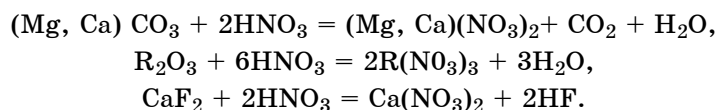
считать азотнокислотное разложение. Перспективность этого метода заключается в возможности комплексной переработки фосфатного сырья, независимо от качества исходного фосфорита по безотходной технологии. Продуктами обогащения могут быть: обогащенное фосфатное сырье, фосфорсодержащие удобрения, кормовые продукты, карбонат кальция, сырье для получения тукосмесей [6].

Азотнокислотная переработка фосфатов заключается в разложении фосфатов азотной кислотой с последующей переработкой образующегося раствора (вытяжки), содержащего нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода переработки вытяжки можно получать как односторонние азотные и фосфорные удобрения, так и сложные, двойные или тройные удобрения с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ.

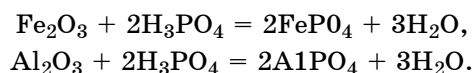
Разложение фосфатов азотной кислотой является сложным процессом, относящимся к категории гетерогенных процессов растворения твердых тел в жидкости, происходящих на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Процесс протекает согласно следующему основному уравнению:



В результате азотнокислотного разложения природных фосфатов образуется азотнокислотная вытяжка. Это сложная многокомпонентная система, в состав которой входят: фосфорная кислота, вода, нитрат кальция и избыток азотной кислоты. Кроме этого, в растворе могут присутствовать карбонаты кальция и магния, окислы железа, алюминия и редкоземельных металлов, соединения стронция и натрия, фторид кальция также взаимодействует с азотной кислотой с образованием нитратов:

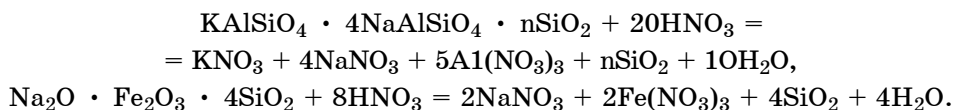


При разложении окислов железа и алюминия с выделяющейся фосфорной кислотой образуются нерастворимые в воде фосфаты, что приводит к потере P_2O_5 :



Поэтому фосфаты, содержащие больше 12% Fe_2O_3 (по отношению к P_2O_5), считаются пригодными к химической переработке только после предварительного обогащения.

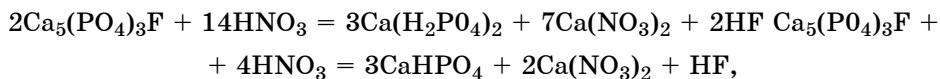
Присутствие в фосфатах Al_2O_3 нежелательно, так как это приводит к загрязнению раствора фосфорной кислоты (вытяжки). Выделяющийся фтористый водород взаимодействует с кремниевой кислотой, всегда сопутствующей фосфатам, и обычно остается в растворе в виде кремниевоефтористоводородной кислоты. Присутствующие в небольших количествах в апатитовом концентрате нефелин и эгерин также разлагаются азотной кислотой:



Для полного разложения природных фосфатов процесс необходимо вести в присутствии стехиометрической нормы азотной кислоты, взятой из расчета на CaO в апатите или на CaO и MgO в фосфоритах.

Если количество азотной кислоты меньше стехиометрического и

соответствует реакциям



то первая из этих реакций будет проходить только при концентрации исходной азотной кислоты не ниже 60%. Вторая реакция в обычных условиях практически не идет.

Скорость гетерогенного процесса разложения природных фосфатов азотной кислотой в значительной степени определяется величиной поверхности соприкосновения реагентов.

Существенное влияние на скорость разложения фосфатов оказывает консистенция пульпы и реагирующих компонентов. Оптимальная концентрация раствора характеризуется его плотностью, которая не должна превышать 1,55 г/см³.

Образование пены происходит вследствие выделения газообразных продуктов реакции - двуокиси углерода, фтористого водорода, паров воды и окислов азота, получающихся при частичном разложении азотной кислоты органическими примесями, которые содержатся в природных фосфатах.

Согласно основному уравнению реакция разложения фосфатного сырья сопровождается образованием HF, который частично выделяется в газовую фазу, а также реагирует с образованием смеси газов HF + SiF₄.

Скорость разложения трикальцийфосфата и степень извлечения P₂O₅ в раствор зависят от количества применяемой азотной кислоты.

Для обеспечения постоянной скорости разложения процесс обычно проводят при 2 – 5% избытке азотной кислоты против стехиометрического количества. В некоторых случаях избыток азотной кислоты увеличивается до 20 - 50% - это необходимо для обеспечения последующих операций переработки полученного раствора в удобрение.

Процесс ведут при температуре 45 – 50°C. Если понизить температуру, то это негативно повлияет на процессы разложения фосфатов, если же, наоборот, увеличить температуру, это приведет к ускорению разложения фосфатов вследствие уменьшения вязкости раствора, улучшения условий диффузии реагентов. Но при температурах выше 50°C увеличивается коррозия аппаратуры, а также количество оксидов азота, выделяющегося в газовую фазу.

Положительной особенностью азотнокислотного способа разложения природных фосфатов является простота оборудования, возможность получения обогащенного продукта (фосфорита) более высокого качества вследствие его обезмагнивания и извлечения соединений ТМ в жидкую фазу с последующей утилизацией жидких отходов в виде уравновешенных продуктов НРК – удобрений [2, 3, 11, 12,].

НЕДОСТАТКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ (ДИГИДРАТНЫЙ ПРОЦЕСС)

1 При непосредственном смешении серной кислоты, даже при ее средних концентрациях (начиная с 30%) с природным фосфатом, образуется малоподвижная густая суспензия, разделить которую практически невозможно. Для осуществления технологического процесса необходимое соотношение между (Ж : Т) необходимо поддерживать на уровне от 2 : 1 до 4 : 1

2 При сернокислотной переработке фосфатов большое количество примесей, входящих в его состав, переходит в раствор, что отрицательно влияет на качество конечного продукта и может повлечь за собой изменение хода процесса разложения. В результате взаимодействия образуется жидкая (H₃PO₄), твердая (5CaSO₄*mH₂O) и газообразная (HF)

фазы.

3 Процесс ведут при температуре 70 – 80°C, приводящей к коррозии металлов, с получением 24 - 32 % P_2O_5 .

4 Карбонаты и силикаты кальция и магния легко разлагаются серной кислотой. При этом увеличиваются расходы серной кислоты, которая используется на разложение балластных (не фосфатных) веществ, и уменьшается выход свободной фосфорной кислоты. При содержании в сырье 28% CaO от количества фосфатного ангидрида вся фосфорная кислота полностью связывается в дигидрофосфат магния, и выход ее практически равен нулю.

5 Негативно влияют на процесс разложения примеси железа и алюминия, которые растворяются в реакционной смеси и переходят в фосфаты. В присутствии оксидов трехвалентных металлов, особенно железа, выход фосфорной кислоты в жидкую фазу уменьшается.

Сернокислотный способ получения фосфорной кислоты имеет ряд существенных недостатков: переработка и складирование отходов производства – фосфогипса - и большие затраты серной кислоты. Поэтому постоянно велись исследования в области замены серной кислоты другими неорганическими кислотами – азотной, соляной, фтористой кислотами и их смесями [11, 12].

ВЫВОДЫ

1 Процесс переработки фосфатного сырья приводит к нарушениям экологического равновесия в районах размещения горно-обогатительных и химических предприятий. Воздействию подвергаются окружающей ландшафт, воздушный и водный бассейны.

2 Сравнивая азотнокислотный и сернокислотный методы разложения фосфатного сырья, можно сделать вывод, что сернокислотный процесс разложения очень уязвим и использование его при переработке фосфоритов с большим содержанием примесей, в частности магния, нецелесообразно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ангелов А.И., Левин Б.В., Черненко Ю.Д. Фосфатное сырье: Справочник. - Москва, НЕДРА, 2000.
2. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. – Ташкент: Фан, 1976. – 367 с.
3. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья /Под ред. проф. А.Л. Гольдонова, проф. Б.А. Копылева. – Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1982.
4. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М.: Химия, 1983. – С. 26 – 30.
5. Парфенов О.Г. Фосфор содержащие удобрения и экология: Аналитический обзор /АН СССР. Сиб. отделение. Институт химии и хим. технологий ГПНТБ. – Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1990. – 102 с.
6. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. –Л.: Химия, 1981.–224 с.
7. Соколовский А.А., Унамянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М. : Химия, 1977. – 376с.
8. Технология фосфорных и комплексных удобрений /М.В. Андреев, А.А. Бродский, Ю.А. Забелешинский и др. / Под ред. С.Д. Венчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 463 с.
9. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1974. Т. 2.
10. Колобова М.Л. Украинские фосфориты, их химический состав и агрохимическая характеристика: Дис... на соискание степени кандидата с/х наук. . – Киев, 1955.
11. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е.Л. Яхонтова, И.А. Петропавловский, В.Ф. Камышов, И.А. Спиридоновна. - М. : Химия, 1988. – 288с.
12. Конвинсар Л.В., Кистанова А.М., Елагина Н.Н. Разработка технологии отделения нерастворимого остатка при азотнокислотной переработке фосфоритов Каратау //XIV Всесоюзная науч. – техн. конференция по технологии неорганических веществ и минер. удобрен. Тез. докл.– Львов.: В. и. – 1988. – Ч. 2. – С. 9.

Поступила в редакцию 6 декабря 2005 г.