DOI - 10.32743/UniTech.2021.86.5.11799

УТИЛИЗАЦИЯ ФОСФОГИПСА МЕТОДОМ АММИАЧНОЙ КОНВЕРСИИ ЕГО С ХЛОРИДОМ КАЛИЯ

Темиров Голиб Бахтиёр угли

мл. науч. сотр. лаборатории фосфорных удобрений
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Temirovgolib1995@gmail.com

Алимов Умарбек Кадырбергенович

д-р. техн. наук,
вед. научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович

д-р. техн. наук, главный научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: diana-ye@yandex.com

Намазов Шафоат Саттарович

д-р. техн. наук, проф., акад., заведующий лабораторией,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Каймакова Дина Абдурахимовна

мл. науч. сотр. лаборатории фосфорных удобрений
Института общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

DISPOSAL OF PHOSPHOGYPSUM BY AMMONIUM CONVERSION WITH POTASSIUM CHLORIDE

Golib Temirov

Junior follow, phosphate fertilizers laboratory,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Umarbek Alimov

DSc., leading researcher, phosphate fertilizers laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Atanazar Seytnazarov

DSc., chief researcher, phosphate fertilizers laboratory,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Shafoat Namazov*DSc., prof., academician, Head of the Laboratory,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Dina Kaymakova***Junior follow, phosphate fertilizers laboratory,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Изучен процесс конверсии фосфогипса предприятия АО «Аммофос-Максам» путем конверсии его в аммиачном растворе хлоридом калия. Процесс конверсии был проведен при норме хлорида калия к гипсу от 100 до 200% стехиометрии при постоянном массовом соотношении аммиачный раствор и фосфогипс равное 5 : 1 при температуре 25°C и времени перемешивания 30 мин. Результаты исследований показали, что с увеличением нормы хлорида калия от 100 до 160% от стехиометрии приводит к повышению степени конверсии фосфогипса от 50,68 до 72,98% соответственно. Однако дальнейшее увеличение нормы приводит к снижению степени конверсии фосфогипса до 68 и 71%. Это по всей видимости можно заключить обратной реакции сульфата калия с продуктами конверсии как хлоридом кальция с образованием сингенита.

ABSTRACT

The conversion process of phosphogypsum from the enterprise JSC "Ammophos-Maxam" by converting it in an ammonia solution with potassium chloride has been studied. The conversion process was carried out at a rate of potassium chloride to gypsum from 100 to 200% stoichiometry at a constant mass ratio of ammonia solution and phosphogypsum equal to 5: 1, at a temperature of 25 ° C and a stirring time of 30 minutes. The research results showed that with an increase in the rate of potassium chloride from 100 to 160% of stoichiometry leads to an increase in the degree of conversion of phosphogypsum from 50.68 to 72.98%, respectively. However, a further increase in the norm leads to a decrease in the degree of conversion of phosphogypsum to 68 and 71%. It is most likely possible to conclude the reverse reaction of potassium sulfate with conversion products such as calcium chloride with the formation of syngenite.

Ключевые слова: фосфогипс, хлорид калия, сульфат калия, конверсия, аммиачный раствор, солевой состав.

Keywords: phosphogypsum, potassium chloride, potassium sulfate, conversion, ammonia solution, salt composition.

Фосфогипс является техногенным отходом производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) сернокислотной переработкой природных фосфатов. В зависимости от вида фосфатного сырья в среднем для получения 1 т 100 P₂O₅ в виде ЭФК образуется 5-6 т фосфогипса. Однако в условиях быстрого темпа роста населения на планете наблюдается увеличение потребности на фосфорные удобрения на 2,5%, что составляет 45-46 млн. т P₂O₅ в год. На столько же увеличивается количество фосфогипса, выбрасываемого в отвал. Согласно [1] накопление фосфогипса во всем мире оценивается примерно в 100–280 миллионов тонн в год. Накопление огромных объемов техногенного отхода, занимаемые пахотные поля, вызывает не только экологическую проблему, но и сокращение пашни на душу человека от 0,24 до 0,08 га к 2050 году. В мире количество утилизируемого фосфогипса составляет всего лишь 8-10%. Важным аспектам переработки фосфогипса в основном посвящены в изучении и повышении ценности этого продукта в качестве материала для покрытия тротуара, дороги, [2], строительного (цемент, гипс) [3–6] в качестве источника редко земельных элементов [7] или же удобрения в области сельского хозяйства [8].

Узбекистан имеет свою собственную базу по переработке местного фосфорита – месторождение

Центрального Кызылкума на фосфорные удобрения. Проблема утилизации фосфогипса остается для республики нерешенной, хотя в отвалах в настоящее время накоплено свыше 100 млн. т данного вида отхода. Одним из перспективных направлений в области переработки фосфогипса на наш взгляд является использование его для получения бесхлорных удобрений для сельского хозяйства. Дело в том, что в республике функционирует производство хлорида калия на АО «Дехканабадский завод калийных удобрений». Однако, сбыт этого вида продукта ограничен, в связи с его невостребованностью среди хлорофобных культур (цитрусовые растения, виноград, табак и др.).

Исходя из вышеизложенного конверсия фосфогипса хлоридом калия в среде аммиачного раствора для получения бесхлорного калия – сульфата калия является целью настоящего исследования.

В качестве исходного сырья был использован фосфогипс АО «Аммофос-Максам», полученный в ди гидратном режиме. Фосфогипс был предварительно промыт дистиллированной водой, высушен, измельчен до размера частиц 0,20 мм и имел следующий состав (мас.%): 33,28 CaO; 47,60 SO₃; 0,7 P₂O₅; 0,14 Al₂O₃; 0,05 Fe₂O₃; 0,41 F. KCl квалификации – технический был доставлен из АО «Дехканабадский завод калийных удобрений» с составом 58% K₂O,

что соответствует 92% KCl. Хлорид калия перед применением был измельчен до 0,20 мм. Также был использован 25 %-ный аммиак квалификации ч.д.а. по ГОСТу 3760–79. Процесс конверсии фосфогипса с хлоридом калия в аммиачном растворе проводили в стеклянном реакторе, снабженный гидрозатвором. Реактор был помещен в магнитную мешалку для тщательного перемешивания сырьевых компонентов. Сперва в реактор вводили аммиачный раствор и в нем растворяли тонко измельченный KCl.

Затем в содержимое в реакторе дозировали необходимое количество фосфогипса. Норму фосфогипса к хлористому калию варьировали от 100 до 200% на образование сульфата калия. Однако, соотношение аммиачного раствора к фосфогипсу, т.е. жидкой фазы (Ж) к твердой (Т) держали постоянно Ж : Т = 5 : 1. Полученную, таким образом, суспензию интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин. при температуре 25°C.

После завершения процесса реакцию массу в реакторе фильтровали на воронке Бюхнера, приме-

няя один слой фильтровальной бумаги. Далее твердую фазу подвергали сушке при 95°C, а затем вместе с жидкой фазой проводили анализ на содержание K_2O , CaO , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ по известным методикам [9, 10].

Ион SO_4^{2-} определяли гравиметрическим методом, K_2O методом осаждения используя тетрафенилборат натрия [11, 12], CaO — комплексометрическим титрованием трилоном Б, Cl^- — аргонометрическим — прямым титрованием раствором $AgNO_3$ в присутствии K_2CrO_4 . Пробы жидкой фазы предварительно доводили азотной кислотой до нейтральной среды согласно методике, описанной [13]. Содержание аммиака в фильтрате определяли по ГОСТ 3760–79 «Реактивы. Аммиак водный. Технические условия».

В таблице 1 представлены составы твердых фаз после завершения процесса конверсии при нормах 100-200%, $T=25^\circ C$ при постоянной Ж : Т = 5 : 1 и продолжительности времени – 30 мин.

Таблица 1.

Состав твердой фазы продукта конверсии фосфогипса хлоридом калия в 25 %-ном аммиачном растворе при массовом соотношении аммиачный раствор и фосфогипс 5 : 1

№	Нормы	Степень конверсии, %	$K_2O_{общ.}$	$SO_{4общ.}$	$CaO_{общ.}$	Cl
1	100	50.68	27.62	30.78	26.82	13.87
2	120	61.44	28.23	32.61	20.14	18.06
3	140	65.89	30.16	32.91	19.54	16.52
4	160	72.98	35.62	35.87	13.40	15.09
5	180	68.33	31.64	33.12	17.39	17.85
6	200	71.02	33.41	34.19	15.16	17.24

Как видно из таблицы увеличение нормы хлорида калия к фосфогипсу приводит к увеличению степени конверсии. Однако это более значительно выявлено при нормах от 100 до 160%, что составляет от 50,68 до 72,98% соответственно.

Далее увеличение нормы приводит к снижению степени конверсии фосфогипса.

Так в чем заключается снижение образования K_2SO_4 в последних двух нормах?

В научно-технических литературах имеются разные мнения по поводу влияния нормы и количества массового соотношения гипса к аммиаку.

Например в работе [13] детально изучено влияние нормы расхода хлористого калия от стехиометрии в пределах 100-176% при времени перемешивания 40 мин, массового соотношения гипса и аммиака 1 : 4, в 25 %-ном аммиачном растворе, на степень конверсии. Установлено, что увеличение нормы расхода KCl от стехиометрии от 100 до 176% оказывает положительное действие на образование K_2SO_4 в конечном продукте от 24,98 до 93,22% соответственно.

Низкое содержание сульфата калия в твердой фазе при 100 и 140% нормах объясняется образованием сингенита – $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ в количестве 73, 41 и 24,12%, найденное методом рентгенографического исследования. В данном случае оптимальной является норма 160%, при котором степень конверсии составляет 93,10%.

Если в этом исследовании авторы считают, что увеличение нормы KCl к $CaSO_4$ приводит к повышению степени конверсии, то авторы Фернандес и Винт [14] утверждали, что полученный K_2SO_4 является метастабильным и имеет тенденцию к дальнейшему превращению в сингенит.

Они также обнаружили, что при более высоких концентрациях аммиака (> 36 мас.%) выход K_2SO_4 из KCl 97,3%, что был получен за 35 мин при 30% избытке гипса. Данное явление также подтверждается исследователями [15], где говорится, что количество фосфогипса превышает его стехиометрическое значение, скорость превращения KCl в K_2SO_4 увеличивается, а время, необходимое для достижения максимальной конверсии, уменьшается.

Однако по нашему мнению увеличение степени конверсии с увеличением нормы хлорида калия до

определенной нормы, а затем её снижение можно объяснить следующим образом:

При низких нормах реакция конверсии протекает с образованием сингенита (1), при средних

увеличенных нормах процесс конверсии протекает в сторону образования сульфата калия.

Дальнейшее увеличение нормы способствует взаимодействию продуктов реакции – сульфата калия и хлорида кальция между собой. В результате чего образуются вновь кристаллы сингенита (3).

Исходя из результатов исследований более оптимальной является 160 %-ная норма расхода KCl от стехиометрии для образования K_2SO_4 . В связи с этим, на основе результатов исследований из таблицы 1 приведён состав компонентов в виде иона и окиси в твердых и жидких фазах продуктов конверсии, проведенной при 160 %-ной норме KCl (табл.2).

Таблица 2.

Компонентный и солевой состав продуктов конверсии фосфогипса хлоридом калия в 25 %-ном растворе аммиака при массовом соотношении раствор аммиака : фосфогипс = 5 : 1 при температуре 25°C

Ионный состав твердой фазы, мас. %				Ионный состав жидкой фазы, мас. %				
K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	NH_4^+
29.56	9.56	35.15	15.09	9.73	2.25	0.79	9.44	9.53
Состав твердой фазы в виде оксидов				Состав жидкой фазы в виде оксидов				
K_2O	CaO	SO_3	Cl^-	K_2O	CaO	SO_3	Cl^-	NH_3
35.62	13.40	29.29	15.09	11.72	3.15	0.66	9.44	9.53
Солевой состав твердой фазы, мас. %				Солевой состав жидкой фазы, мас. %				
K_2SO_4	KCl	CaSO_4	CaCl_2	K_2SO_4	KCl	CaCl_2	NH_3	H_2O
56.06	20.75	20.53	2.66	1.44	11.44	6.24	9.53	71.35

Также расчетным путём приведён солевой состав этих двух фаз. Как видно из табличных данных, твердая фаза в основном состоит из сульфата калия в количестве 56.06%.

Из сведений материального баланса можно видеть, что из 10 г фосфогипса получается почти 15 г

твердой фазы с содержанием более 55% сульфата калия со степенью конверсии 73% на основе 160 %-ной нормы хлорида калия. Это говорит о том, что из 1 тонны фосфогипса ожидается получить 15 тонн сульфат калий содержащий продукт.

Рисунок 1. Материальный баланс процесса конверсии фосфогипса хлоридом в аммиачном растворе при расходе норме хлорида калия 160% от стехиометрии

Таким образом, показана возможность утилизации многотоннажного отхода фосфатной промышленности фосфогипса в сульфат калия путём его конверсии хлоридом калия при стехиометрических нормах от 100 до 200% в аммиачном растворе (25 %-ный раствор). Оптимальная норма хлорида калия к фосфогипсу для проведения процесса стала 160% от стехиометрии, при котором можно

достигать степень конверсии около 73%. Расчитан солевой состав и составлен материальный баланс процесса конверсии, проведенное при оптимальном условии.

Однако для получения сведений по образованию сингенита будут проведены рентгенофазовые анализы, что станут предметом дальнейшего исследования настоящей работы.

Список литературы:

1. T. Hanar, D.L.Aurora C. Mohamed, G. Gatalina, N. Nuria, A.J. Francisco, A.L. Felix., Computense 22, (2009).
2. W.R. Anderson, gypsum aggregate, a viable commercial venture, Proceedings of the Second International Symposium on phosphogypsum, January 1988, publication FIPR n ° 01-037-055, p. 329 – 352.
3. NEVEU B: valorisation des phosphogypses : procerder Charbonnages de France Chimie - Air Industrie, Congre`s Technique de l'IFA, 13 - 16 septembre 1976.
4. K. Murakami: utilization of chemical gypsum for Portland cement, Proceedings of the Fifth International Symposium on Chemistry of cement IV, Cement Association of Japan, 459 Tokyo 1969.
5. M. Singh, M. Garg, and S.S. Rehsi. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. Construction and Building Materials, 7(1), 939–951, 1992.
6. P.K. Mehta and J.R. Brady. Utilization of phosphogypsum in Portland cement industry. Cement and Concrete Research, 7 :537–544, 1977.
7. T.P. Mashifana. Chemical treatment of phosphogypsum and its potential application for building and construction. Procedia Manufacturing, 35, 2019. 641–648.
8. J. V Baird. and E.J. Kamprath (1980) : agricultural use of phosphogypsum on North Carolina Crops, Proceedings of the First International Symposium on phosphogypsum, publication FIPR n ° 01-001-017, p. 133 – 150.
9. М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. - 218 с.
10. ГОСТ 30181.4-94. Минеральные удобрения. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда).
11. ГОСТ 4145-74. Межгосударственный стандарт. калий сернокислый.
12. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия. 41 с.
13. И.И. Гончарик, З.А. Готто, А.Л. Навныко, Н.В. Колбун. Получение сульфата калия путем конверсии фосфогипса и хлорида калия в аммиачном растворе. Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 3. С. 341-346.
14. J.A. Fernandez Lozano, A. Wint, Production of potassium sulfate by an ammoniation process, Chem. Engineer (1979) 688.
15. Samir I. Abu-Eishah, Ali A. Bani-Kananeh, Mamdouh A. Allawzi. K₂SO₄ production via the double decomposition reaction of KCl and phosphogypsum. Chemical Engineering Journal 76 (2000) 197–207.