

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 66–977+661.635.41:661.15'2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ФОСФОРА ИЗ ФОСФОРИТА

© 2023 г. В. М. Скачков^а, *, Л. А. Пасечник^а, И. С. Медянкина^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

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

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

Гидротермальным синтезом из фосфорита получены силикаты кальция с наноразмерной игольчатой структурой. В условиях автоклавной обработки фосфорита щелочным раствором в присутствии диоксида кремния при температуре 250°C из фосфорита извлекается фосфор в виде раствора фосфата натрия. Такой подход позволяет вовлечь в безотходную переработку сырье с низким содержанием фосфора за счет синтеза силикатов кальция, востребованных во многих отраслях промышленности. Полученные при этом растворы фосфатов пригодны для использования в сельском хозяйстве, а при соответствующей очистке — в пищевой промышленности. Определены режимы гидротермального синтеза: температура 250–300°C, время выщелачивания 3 ч, концентрация NaOH 150 кг/м³.

Ключевые слова: фосфорит, апатит, силикат кальция, фосфор, щелочной раствор

DOI: 10.31857/S0044457X23600810, **EDN:** DIWJBI

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты кальция, природные и синтетические, востребованы во многих отраслях: как наполнители [1, 2], модификаторы [3], сорбенты [4], детергентные добавки [5], для нужд строительства [6]. Способы получения силикатов кальция разнообразны [7, 8], давно отмечены перспективы их производства [9]. Апатиты можно рассматривать в качестве источника кальция, стоит только отделить его от фосфора. Традиционно для переработки минерального фосфорсодержащего сырья с целью извлечения фосфора применяют два основных способа: сернокислотное разложение фосфатов (сернокислотная экстракция) и термические методы восстановления фосфора, которые представляют собой сложные многостадийные гетерогенные процессы [10–15]. Эти производства несут экологическую угрозу и нуждаются в утилизации твердых отходов, очистке промышленных отходящих газов и сточных вод [16, 17], так как экологии в настоящее время уделяется большое внимание [18]. Потребление фосфатной продукции неуклонно растет. По данным геологической службы США на 2021 г., ежегодно в мире ее производится 220 млн т, из них 14 млн т в РФ [19], в 2022 г. мировое потребление фосфорных удобрений снизилось примерно до 48 млн т, мировая добыча фосфатной руды составила также 220 млн т, в том числе в России 13 млн т, что на 1 млн т меньше [20]. Фосфор — один из

главных элементов питания растений [21], но, кроме этого, его соединения имеют другое применение [22–24]. В классической технологической последовательности фосфорные удобрения производят из фосфорных кислот [25], полученных из апатитов. Необходим новый подход к комплексной переработке минерального фосфорсодержащего сырья, обеспечивающей его технико-экономическую эффективность и безотходность. В настоящей работе рассмотрена принципиальная возможность получения силикатов кальция из апатитов, а фосфорсодержащий раствор рассматривается как побочный, но ценный продукт. Гидротермальный синтез, в том числе различных фосфатов, широко применяется в химической практике [26, 27]. Нами был проверен метод щелочной экстракции ионов PO_4^{3-} [28], перевод фосфора в растворимую форму в виде фосфата натрия и формирование силикатов кальция из апатитов и диоксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил образец сирийских фосфатов, предоставленный ООО “СТГ Логистик”, крупностью <5 мм. Морфологию и химический состав образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LA (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разре-

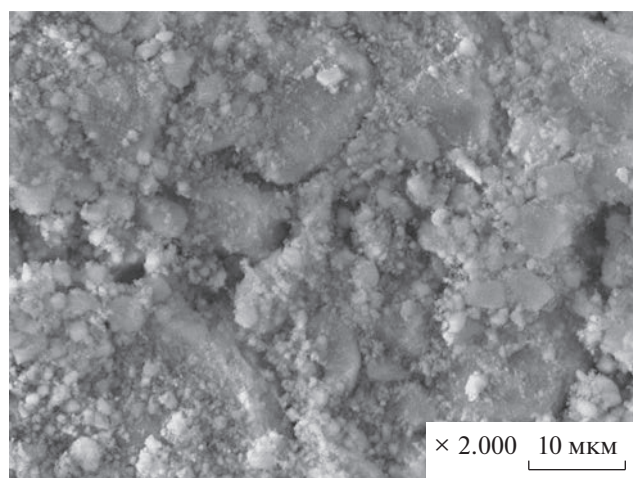


Рис. 1. Микрофотография измельченного фосфорита.

шающая способность 3.0 нм при 30 кВ) с рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03° , время 2 с) в Центре коллективного пользования “Рентгеноструктурный анализ” ИХТТ УрО РАН, идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки по базе рентгенографических стандартов JCD D PDF2 (USA, Release 2016).

Термодинамические расчеты выполняли с помощью программы HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)). Химический количественный анализ проводили на спектрометрической установке DELTA-300, на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000) и рентгенофлуоресцентном анализаторе Delta Series DS-2000 (Innov-X Systems, Inc., США) с программным обеспечением InnovX’s PC Software (v 2.5).

Минеральный состав фосфорита, 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 [29]. Радиационный фон материала (дозиметр Мастер 1) – 0.11 мкЗв/ч. Химический состав фосфорита по основным компонентам, мас. %: CaO 65.2–66.4; P_2O_5 24.2–28.0; SiO_2 2.4–5.4; F 1.5–1.9.

Синтез силикатов кальция проводили в автоклавной установке Parr 4560 (США) объемом 450 см^3 при температуре до 300°C и давлении до 20 МПа. Использовали NaOH (ч. д. а., ГОСТ 4328-77), КОН (ч., ГОСТ 24363-80), моло-

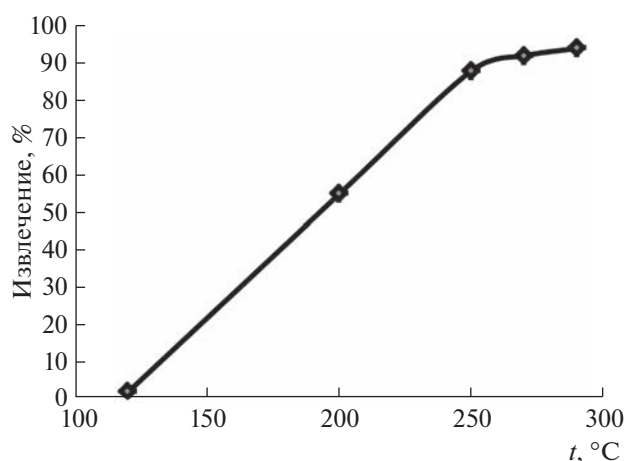


Рис. 2. Зависимость извлечения фосфора из гидроксиапатита от температуры.

тый кварц (трубка кварцевая) и кремниевую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., ГОСТ 4214-78). Материалы измельчали в вибрационной мельнице с ага-товой ступкой и шариком MLW 4000 KM 1 (Германия). Отделение растворов от твердых продуктов проводили на центрифуге ОС-6МУХЛ4.2 (Россия), скорость вращения ротора составляла от 600 до 3000 об/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фосфорит перед обработкой измельчали в вибрационной мельнице (загрузка материала в мельницу не более 10 г, время измельчения 8 ч до крупности частиц $<200 \text{ мкм}$, рис. 1).

Для определения температуры гидротермального синтеза фосфорит обрабатывали в автоклаве в присутствии кремниевой кислоты большим избытком щелочного раствора. Фосфорит смешивали с кремниевой кислотой или молотым кварцем в массовом соотношении 1 : 1 и заливали 30%-ным раствором NaOH до соотношения (по массе) ж : т = 5 : 1. Автоклавную обработку вели в течение 1 ч при различных температурах, о полноте взаимодействия судили по извлечению фосфора в раствор (рис. 2).

Установлено, что температура гидротермального синтеза в щелочном растворе должна быть не ниже 250°C , чтобы большая часть фосфора была извлечена из фосфорита в раствор в виде фосфатов натрия.

Предположено несколько механизмов протекания процесса разложения апатитов в щелочном растворе:

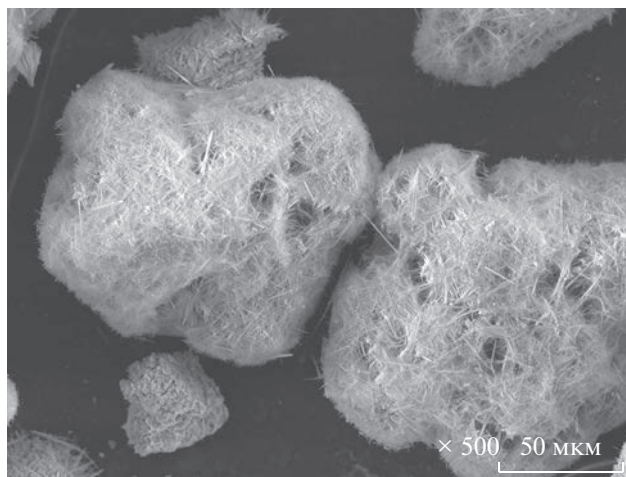
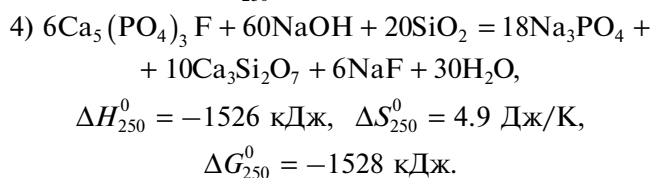
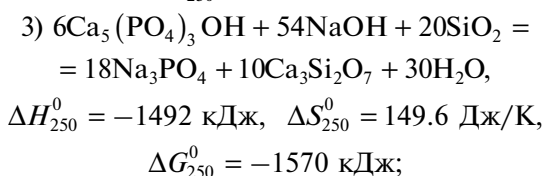
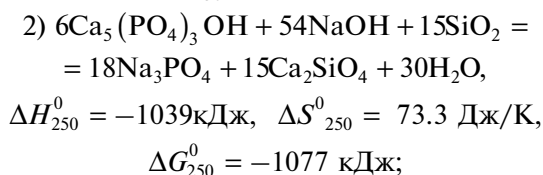
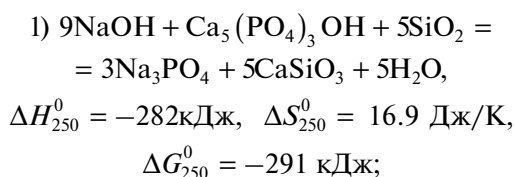


Рис. 3. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания фосфорита в NaOH.



Расчет изобарно-изотермических потенциалов показал возможность самопроизвольного протекания реакций при температуре 250°C.

Дальнейшая оптимизация гидротермального синтеза в лабораторном автоклаве показала лучшие результаты при следующих условиях: измельченный фосфорит в количестве 10 г смешивали с 8 г SiO₂ в виде измельченного кварца (или 8–8.5 г кремниевой кислоты), добавляли 15 г NaOH и заливали 0.1 л воды (~150 кг/м³), далее вели обработку в автоклаве в течение 1–3 ч при постоянном перемешивании, температуре 250°C и давлении 3.7 МПа. После охлаждения жидкость центрифугированием отделяли от осадка. Промытый дистиллированной водой осадок (рис. 3)

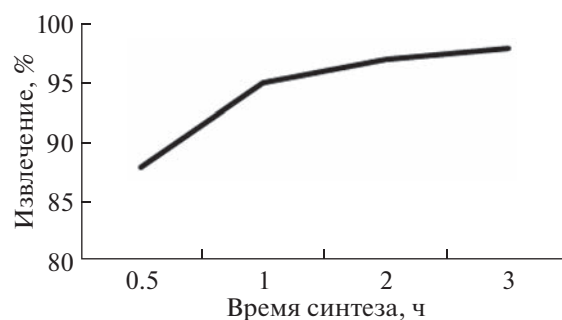


Рис. 4. Зависимость извлечения фосфора в раствор от времени автоклавной обработки.

имел следующий химический состав, мас. %: CaO 29.2–30.2; P₂O₅ 0.2–1.2; SiO₂ 56.5–57.7. Средняя длина образовавшихся крупных игл составляла 10–15 мкм, толщина – 200–400 нм. Тонкие волосоподобные структуры, опутывающие, как паутина, основной каркас, имели наноразмерную толщину порядка 20–50 нм и длину примерно 2–5 мкм.

Извлечение фосфора из фосфорита с учетом его содержания в нерастворимом остатке достигает 98% за 3 ч автоклавной обработки (рис. 4).

Величина извлечения зависит от времени операции при выбранной температуре, достичь высоких показателей удастся за 3 ч. Полученные растворы фосфата натрия анализировали на содержание фосфора. Содержание P₂O₅ в растворах составляло 16.8–25.9 кг/м³.

Взаимодействие КОН с апатитом с целью синтеза силиката кальция и экстракции фосфора в раствор в виде фосфатов калия может протекать по реакции:

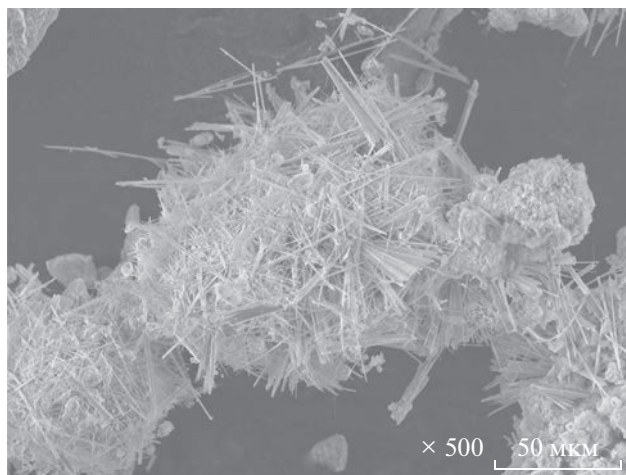


Рис. 5. Микрофотография твердого остатка после выщелачивания фосфорита в КОН.

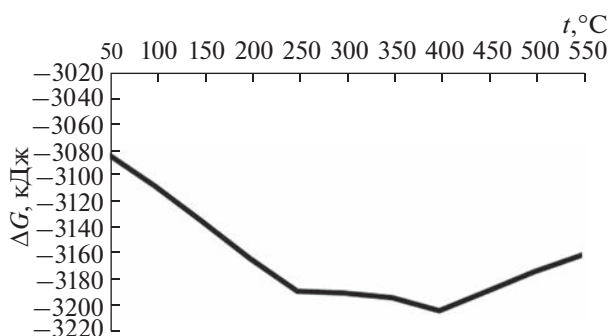
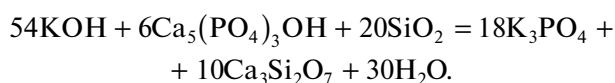


Рис. 6. Изменение энергии Гиббса реакции взаимодействия гидроксиапатита с SiO_2 и КОН в зависимости от температуры.



Автоклавная обработка фосфорита раствором КОН при температуре 250°C показала недостаточное извлечение фосфора в раствор, оно не превышает 50%. Образующийся силикат кальция имеет игольчатую морфологию (рис. 5). Расчет энергии Гиббса реакции взаимодействия апатита с КОН показал минимум при 400°C (рис. 6), следовательно, нужны более высокие температуры обработки.

Полученные силикаты кальция имеют наноразмерную игольчатую морфологию. По данным рентгенофазового анализа (рис. 7), они состоят из Ca_2SiO_4 ($50 \pm 2\%$), $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10–20%) и CaSiO_3 (25–35%), их сумма составляет >90 мас. %, остальное приходится на примесные фазы: $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.

Время автоклавной обработки (1–3 ч) мало влияет на фазовый состав силикатов кальция, при увеличении времени обработки происходит небольшое смещение в сторону образования фазы CaSiO_3 за счет снижения $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка фосфорита щелочным раствором в автоклаве в присутствии диоксида кремния приводит к гидротермальному синтезу силикатов кальция с игольчатой морфологией, в раствор переходит более 90% фосфора в виде фосфата натрия, который после соответствующей очистки может быть использован в сельском хозяйстве и в пищевой промышленности. Синтезированные силикаты кальция могут применяться в различных областях промышленности в качестве микроармирующего наполнителя к резинотехническим изделиям, а также в пластмассах и строительных бетонах. В лабораторных условиях установлены следующие режимы автоклавной обработки: соотношение

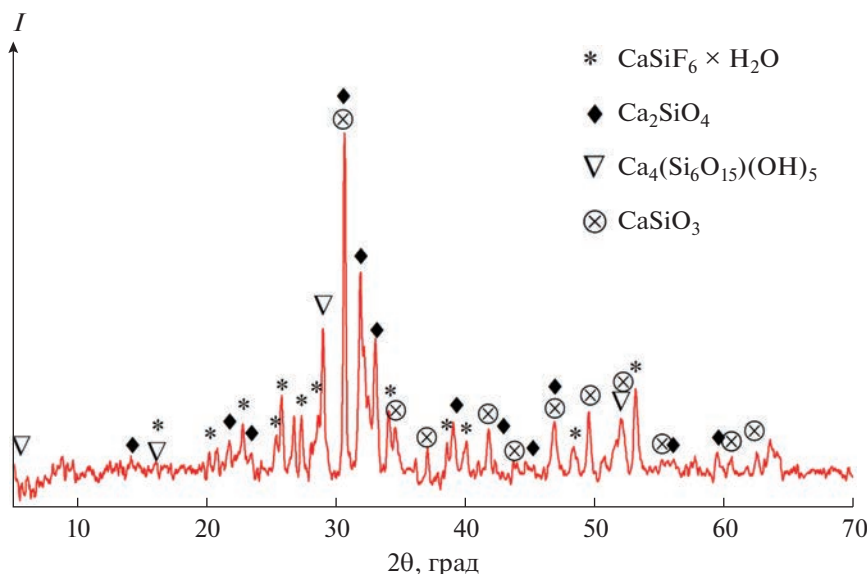


Рис. 7. Дифрактограмма синтезированных в NaOH силикатов кальция.

фосфорит : SiO_2 : NaOH : H_2O = 10 : 8 : 15 : 100, температура $\geq 250^\circ\text{C}$, время гидротермальной обработки 3 ч. При использовании КОН для синтеза силикатов кальция теоретически необходима температура 400°C , что требует соответствующей проверки.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишагин К.А., Твердов И.Д., Готлиб Е.М. и др. // Южно-Сибирский научный вестник. 2022. Т. 43. № 3. С. 67.
<https://doi.org/10.25699/SSSB.2022.43.3.008>
2. Готлиб Е.М., Ха Ф.Т.Н., Хасанова А.Р. и др. // Вестн. Белгородского гос. тех. ун-та им. В.Г. Шухова. 2021. № 1. С. 66.
<https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-1-66-73>
3. Данилова С.Н., Ярусова С.Б., Охлопкова А.А. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 1. С. 105.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6681>
4. Yarusova S.B., Somova S.N., Kharchenko U.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1135.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080316>
5. Mishra C. // Proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2012 Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA March 11–15, 2012 (Light Metals 2012). New Jersey: Wiley John Wiley Sons, 2012. P. 207.
<https://doi.org/10.1002/9781118359259.ch37>
6. Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13. № 6. С. 350.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-350-357>
7. Акатьева Л.В., Иванов В.К., Гладун В.Д. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 4. С. 199.
8. Григорян К.Г., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. и др. // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 3. С. 101.
9. Гладун В.Д., Холькин А.И., Акатьева Л.В. // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 5. С. 201.
10. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: Гуманит. изд. центр "ВЛАДОС", 2000. Т. 1. 368с.
11. Мухоморова Д.Д., Зубова Н.Г. // Сб. тр. IV Междунар. научно-практ. конф. Балаково, 2022. С. 87.
12. Хуррамов Н.И., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У. // Universum: техн. науки. 2021. № 2–3. С. 71.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.83.2-3.71-76>
13. Репина Е.А., Христофорова И.А. // Дни науки студентов ИАСЭ. М., 2021. С. 216.
14. Еришов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. СПб.: Химия, 1996. 248с.
15. Пат. РФ 2643049 (опубл. 2018). Устройство для получения и производства фосфорной кислоты из дыма, получаемого в процессе горения в печи.
16. Новикова Д.А., Андреева А.Н., Колесникова Т.А. и др. // Развитие науки и образования в условиях мировой нестабильности: современные парадигмы, проблемы, пути решения. Материалы междунар. науч.-пр. конф. Ростов-на-Дону, 2021. С. 41.
17. Долгова О.В., Матвеев А.А., Козачек А.В. // Вопр. совр. науки и практ. 2022. № 4 (86). С. 14.
<https://doi.org/10.17277/voprosy.2022.04.pp.014-021>
18. Современные проблемы экологии // Докл. XXIX Всерос. науч.-пр. конф. Тула, 2022. 257 с.

19. U.S. Geological Survey. 2022. 202 p.
<https://doi.org/10.5066/P9KKMCP4>
20. U.S. Geological Survey. 2023. 210 p.
<https://doi.org/10.3133/mcs2023>
21. Соловьев А.В., Сидирова Ю.В. // Вестн. Рос. гос. агр. заочн. ун-та. 2022. № 40. С. 17.
22. Жильева Н.А., Елизарова В.И., Миронова Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 291.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600918>
23. Седов В.А., Гляделова Я.Б., Асабина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 96.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601602>
24. Шапкин Н.П., Сурков М.В., Тутов М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 230.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22020155>
25. Мамуров Б.А., Шашидинов И.Т. // Universum: техн. науки. 2022. № 7–3. С. 13.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.100.7.14014>
26. Тронеv И.В., Шейченко Е.Д., Разворотнева Л.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 318.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601869>
27. Еловигов Д.П., Томкович М.В., Левин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 782.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2206006X>
28. Turaev D.Y., Pochitalkina I.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522020142>
29. Макеев А.Б., Карташов П.М. // Тр. Ферсмановской науч. сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 206.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.038>