

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 2, Number 306 (2016), 89 – 95

UDC 661.63:662

**RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS
AND POSSIBILITY OF ALUMINOSILICATES USE FOR PURIFICATION
OF PHOSPHORUS-CONTAINING SLUDGES****A.S.Tleuov¹, S.D.Arystanova², Zh.M.Altbayev³, S.T.Tleuova⁴, M.Sagat⁵, Sh.K. Shapalov⁶**M.Auezov South Kazakhstan state university
shermahan_1984@mail.ru

Key words: phosphorus-containing sludges, aluminosilicate minerals, bentonites, sorbents, X-ray phase researches, elementwise composition, microstructure.

Annotation. In the course of production of yellow phosphorus a quantity of phosphorus-containing slimes which exit depends on many factors (quality of training of raw materials, an operating mode of furnaces etc. is undoubtedly formed.). The problem of processing and utilization of slimes despite essential shift in this question, still remains actual since except again formed "fresh" slime, exists a lot for many years the saved-up slime.

Physical and chemical characteristics of raw materials – phosphoric sludges, Darbaza bentonite clays and refractory clays of the Lenger minefield are studied.

In work use of natural mineral sorbents for purification of phosphorus-containing slimes of the polluting impurity is offered. The technology of high-quality granulated sorbents producing from natural aluminosilicate minerals is developed for sorption process of release of phosphorus of slime. Such sorbents possessing a considerable amount of a time in the conditions of adsorption process effectively absorb organic and mineral impurity therefore stability of phosphorus in water is broken.

Sorption destruction of structure of phosphoric slime with the subsequent release of phosphorus from it is based on use of available aluminosilicate minerals possessing the developed mesoporosity. Refractory and bentonite clays belong to such materials of South Kazakhstan minefields.

The sorption method provides considerable degree clear natural and technogenic environments of impurity therefore creation new or improvement of the sorbents which are available technologies of sorbents producing for release of phosphorus from sludges on the basis of available mineral raw materials is actual.

УДК 661.63:662

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ****А.С.Тлеуов¹, С.Д.Арыстанова², Ж.М.Алтыбаев³, С.Т.Тлеуова⁴, М.Сагат⁵, Ш.К.Шапалов⁶**Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова
shermahan_1984@mail.ru

Ключевые слова: фосфорсодержащий шлам, алюмосиликатные минералы, бентониты, сорбенты, рентгенофазовые исследования, поэлементный состав, микроструктура.

Аннотация. В процессе производства желтого фосфора несомненно образуется некоторое количество фосфорсодержащих шламов, выход которых зависит от многих факторов (качества подготовки сырья, режима работы печей и т.д.). Проблема переработки и утилизации шламов несмотря на существенный сдвиг в этом вопросе, все еще остается актуальной, т.к. кроме вновь образующегося «свежего» шлама, существует еще много за долгие годы накопившего шлама.

Исследованы физико-химические характеристики исходных сырьевых материалов – фосфорных шламов, бентонитовых глин Дарбазинского и тугоплавких глин Ленгерского месторождения.

В работе предлагается использование природных минеральных сорбентов для очистки фосфорсодержащих шламов от загрязняющих примесей. Для сорбционного процесса выделения фосфора из шлама разработана технология получения высококачественных гранулированных сорбентов из природных алюмосиликатных минералов. Такие сорбенты, обладающие значительным количеством пор в условиях процесса адсорбции эффективно поглощают органические и минеральные примеси, в результате чего стабильность фосфора в воде нарушается.

Сорбционное разрушение структуры фосфорного шлама с последующим выделением из него фосфора, основано на использовании доступных алюмосиликатных минералов, обладающих развитой мезопористостью. К таким материалам относятся тугоплавкие и бентонитовые глины Южно Казахстанских месторождений.

Сорбционный метод обеспечивает значительную степень очистки природных и техногенных сред от примесей, поэтому создание новых или совершенствование имеющихся технологии получения сорбентов для выделения фосфора из шламов на основе доступного минерального сырья является актуальным.

Введение

Механизму шламообразования посвящены многочисленные работы как отечественных, так и зарубежных исследователей [1,2].

Было показано, что условие их возникновения – высокая разность полярностей фаз. При высокой разности полярностей фаз система фосфор – минеральная часть–вода стабилизируется тонкодисперсными минеральными частицами, представляющими собой конденсированные возгоны сырьевых материалов, а также органическими примесями фосфора [3].

В последнее время механизм образования шлама трактуется в несколько иной форме.

Шламообразование – это процесс высокотемпературной адсорбции и капиллярной конденсации паров фосфора пылевидными минеральными частицами, который начинается уже на стадии возгонки фосфора и продолжается в электрофильтре [4]. В дальнейшем, не уловленная в электрофильтре пыль, продолжает взаимодействие с конденсирующимся фосфором и охлаждаемой водой.

В результате появляется устойчивое соединение – эмульсия фосфора в воде, стабилизированная тонкодисперсными твердыми частицами.

Ввиду того, что система фосфор - минеральные частицы является трудноразделимой, для разрушения структуры этой системы нужна такая технология, которая способствовала бы отделению фосфора от механических и органических примесей.

Несмотря на промышленную реализацию некоторых способов переработки фосфорсодержащих шламов в производстве фосфора, на сегодняшний день отсутствует универсальный способ их комплексной и эффективной технологии утилизации, в частности очистки фосфорных шламов от загрязняющих примесей. Поэтому несомненный интерес представляют разработки, направленные на поиск новых способов переработки фосфорных шламов, в том числе, использование сорбентов на основе природных минералов для очистки фосфора от механических и органических примесей [5].

Рассматривая фосфорный шлам как стабилизированную высокоактивными загрязнениями эмульсий фосфора в воде, нами предлагается способ очистки фосфорсодержащих шламов твердыми сорбентами на основе алюмосиликатных материалов таких, как бентониты, тугоплавкие глины и др. При этом основной упор делается на алюмосиликаты местных Южно-Казахстанских месторождений [6,7].

Методы эксперимента

Аналитический контроль осуществляли следующими методами:

- на содержание нерастворимого остатка и на микропримеси химическим и полуколичественным спектральным анализами;
- на содержание элементарного фосфора методом отгонки в лабораторной электропечи
- определение фазового и элементного составов методами рентгенографии, термографий, растровой электронной микроскопии и др.

При выполнении работы использовался комплекс традиционных методов физико-химического анализа.

Для исследований сорбционных свойств мелкокристаллических глинистых пород,

содержащих переменный состав аморфных минералов, а также гидрослюд были отобраны пробы природных бентонитовых глин Келесского месторождения, а также вспучиваемые тугоплавкие глины Ленгерского месторождения.

Исследования химического состава исследуемых проб и изучение их структуры и минералогических особенностей проводили с использованием спектрального и электронно – микроскопического анализов.

Рентгенофазовые исследования проводили на приборе ДРОН-3, дериватограммы снимали на Q-дериватографе системы S-PAYLUG, F-PAYLUG.

Минералогический состав и характеристики фазовых структур исходных материалов изучались на растровом электронном микроскопе серии JSM-6490LV.

Результаты и обсуждение

Шлам обладает меньшей плотностью, чем чистый фосфор, которая составляет 1200 кг/м^3 . При его разогреве до температуры 333-353К происходит разделение фаз. Так как чистый фосфор имеет плотность 1720 кг/м^3 , он остается в нижней части, а шлам - более легкий собирается выше. Шлам обладает низкой плотностью из-за наличия включений воды. При производстве желтого фосфора могут образовываться шарообразные, бесформенные гранулы размером менее 20 мкм, похожие на песок, который принято называть «гранулированный». Такой шлам обычно образуется в сточных водах или при разогреве шлама. Содержание водной фазы в таких шламах достигает 50%.

Для исследований нами отобраны представительные пробы фосфорных шламов и бентонитовых глин из нескольких участков Келесского месторождения ЮКО.

Химический состав шламов ТОО «Кайнар» и ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав фосфорных шламов

состав, %										
наименование	p ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	Na ₂ O K ₂ O	Fe ₂ O ₃	c _{общ}	п.п.п., %
фосфорный шлам ндфз	18,5	16,24	3,92	16,13	3,35	4,19	2,72	2,25	29,3	3,35
фосфорный шлам тоо «кайнар»	16,32	13,93	3,76	42,75	2,78	9,02	5,21	1,5	-	4,8

Исследования по определению физико-химических особенностей бентонитов и тугоплавких глин для получения из них сорбентов, проводились с использованием современных физико-химических (термографический, рентгенофазовый, электронно-микроскопический и др.) методов анализа.

Бентонитовые глины – тонкодисперсные породы восковидного характера, голубовато-зеленого, серого, желтого или коричневого цвета, состоящие из глинистых минералов монтмориллонитовой группы с более или менее значительной примесью кварца, каолинита, гидрослюд, биотита, гипса, цеолита, пирита, окислов железа и др. минералов. Бентонитовые глины образуются в результате химического разложения вулканических пеплов и лав в морской воде или при наземном выветриваний [8].

Результаты определения дисперсности глин показали, что основная масса глин состоит из пелитовых частиц (0,01-0,001 мм), содержание которых колеблется в следующих пределах:

- в Дарбазинских глинах – 75-86%
- в глинах Кынгракского участка – 87,6-91,6 %
- в глинах участка «Южный» - 80-90%

Количество частиц менее 0,001 мм в лучших сортах глин достигает 70%.

В таблице 2 приводятся результаты химических анализов некоторых технологических проб бентонитовых глин.

Таблица 2 – Химический состав технологических проб бентонитов различных участков

наименование проб	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	п.п.п.
дарбазинская глина	61,66	14,33	5,39	5,76	5,85	1,2	1,6	0,8	9
кынгракский участок	60,11	14,23	5,79	0,84	2,28	1,1	1,95	0,56-2,5	8,58
участок «южный»	56,85	15,01	5,96	0,65	2,3	0,92	2,42	0,67-1,16	6,72

Из анализа данных таблицы 2 следует, что проба Дарбазинской глины характеризуется повышенным содержанием SiO_2 , особенно CaO и MgO нежели в пробах других участков бассейна.

Пробы двух других участков имеют приблизительно одинаковый состав по содержанию основных компонентов. Поэтому в тектоническом отношении участок «Южный» приурочен к южному крылу Кынгракской породы.

Содержание в пробах CO_2 находится в пределах 0,2-1,26%, SO_3 -0,27-3,15%. Глины дисперсные и высокопластичные. Крупнозернистые включения ($> 0,5$ мм), представлены в основном гипсом и составляют 0,06-4,55%.

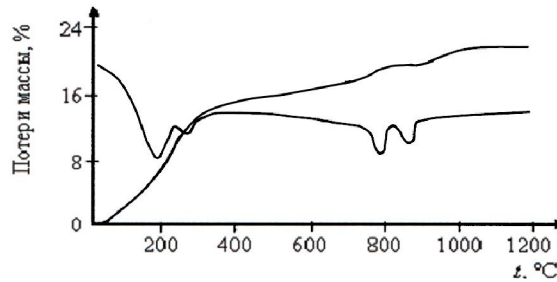


Рисунок 1 - Результаты ДТА и ДТГ бентонитовой глины

Кривая ДТА бентонитовой глины (рис. 1) характеризуется двухступенчатым эндоэффектом удаления поверхностной и кристаллогидратной влаги при $175-230^\circ\text{C}$. В области $790-830^\circ\text{C}$ наблюдается 2 эндоэффекта средней интенсивности, характеризующие процессы декарбонизации магний и кальций содержащих минералов.

Кривые ДТГ исследуемых проб бентонитовой глины имеют характерные изменения образования газообразных продуктов при соответствующих эндоэффектах дегидратации и декарбонизации минералов.

Результаты рентгенографического анализа бентонитовой глины Дарбазинского месторождения приведены на рисунке 2.

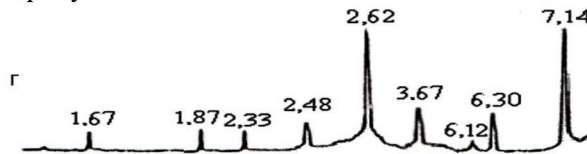


Рисунок 2 – Рентгенограмма бентонитовой глины Дарбазинского месторождения

Рентгенограмма бентонитовой глины характеризуется более интенсивными дифракционными максимумами фаз каолинита с d равными 7,14; 3,67; 2,48; 2,33; монтмориллонита 6,30; 2,62; 1,67 и полигорскит с d равными 6,12; 2,62; 1,87.

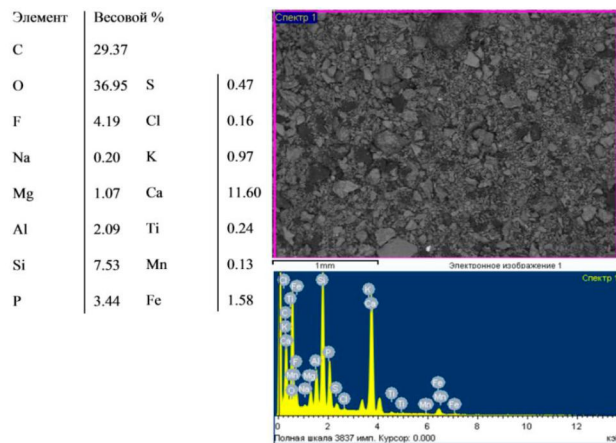


Рисунок 3 – Поэлементный состав и микроструктура фосфорного шлама ТОО «Казфосфат» (НДФЗ)

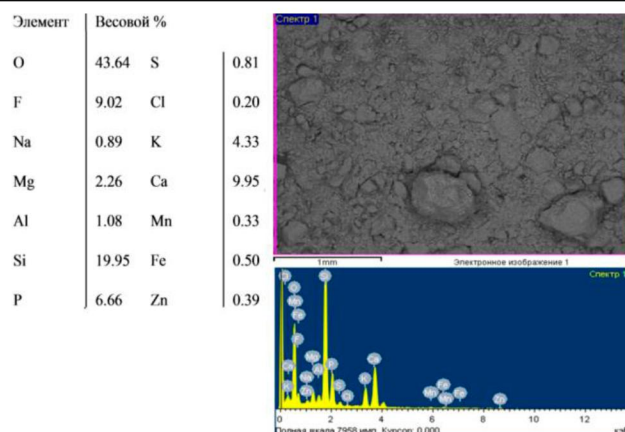


Рисунок 4 - Поэлементный состав и микроструктура фосфорного шлама ТОО «Кайнар»

Из данных рисунков 3, 4 следует, что общая микроструктура анализируемых проб фосфорных шламов характеризуется включениями крупных минералов силикатов кальция в виде неправильной формы осколочных шестигранных кристаллов $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и округлых мелких зерен воллостанита $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Микроструктура анализируемой пробы фосфорного шлама ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) на поверхности соответствует поэлементному составу и дифракционным максимумам по шкале спектра 1. Наблюдаются единичные овальные формы минералов $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, соединения алюмосиликатов калия, которые характеризуются небольшими включениями минералов бесцветных изометричных, таблитчатых структур с размерами зерен 6-10 мкм. Прозрачно серые пленкообразные и каемочные образования характерны для минералов: фосфата кальция $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ и фторида кальция CaF_2 . Межфазное пространство характеризуется наличием углерода в виде темных табличек, неправильных шестигранников и призм.

На рисунке 4 приведена микроструктура и поэлементный состав фосфорного шлама ТОО «Кайнар». Анализируемый участок четко иллюстрирует крупные осколочные шестигранные минералы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с размерами кристаллов 60-80 мкм и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ с характерными светлыми овальными минералами с размерами 20-40 мкм. Наличие в изучаемой шламовой пробе гидратных соединений фосфатов кальция характеризуется пленочной и несформулированной структурой минералов. В общей массе микроструктуры пробы силикаты и алюминаты кальция составляет 60-65%. Незначительные содержания кальция, ферритов кальция и диоксида не превышает 10-13%. Массовое содержание включений фосфатов и фторидов кальция составляет 16-22%.

Результаты поэлементного состава и электронного изображения микроструктуры бентонитовой глины приведены на рисунке 5. В микроструктуре пробы бентонитовой глины Дарбазинского месторождения наблюдается значительное преобладание минералов монтмориллонитовой группы чешуйчатых агрегатов и соотношение SiO_2 : R_2O_3 достигает 8-10 [9].

В микроструктуре пробы бентонитовой глины Дарбазинского месторождения наблюдается значительное преобладание минералов монтмориллонитовой группы чешуйчатых агрегатов и соотношение SiO_2 : R_2O_3 достигает 8-10. Гидрослюды в бентонитах представлены минералами гидраргелита в виде шестиугольных бензольных пластинок и каолинита в виде псевдогексоганальных чешуек в форме неправильных табличек и червеобразных агрегатов. Алюмосиликатные минералы пирофиллита имеют большую часть промежуточных зеленоватых кристаллов более мелких овально – цепочечных форм.

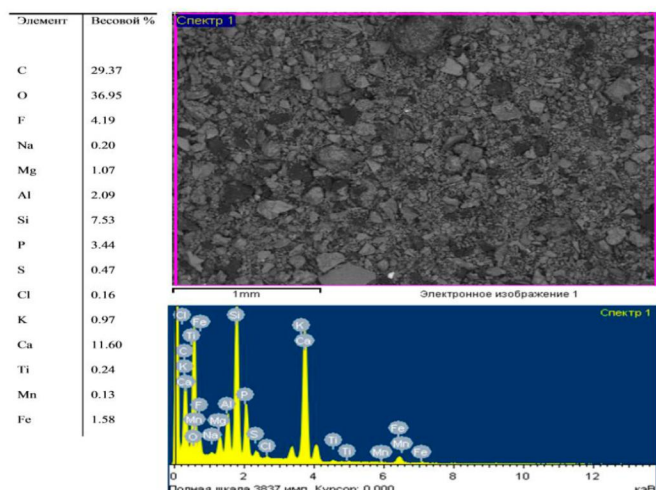


Рисунок 5 - Поэлементный состав и микроструктура бентонитовой глины Дарбазинского месторождения

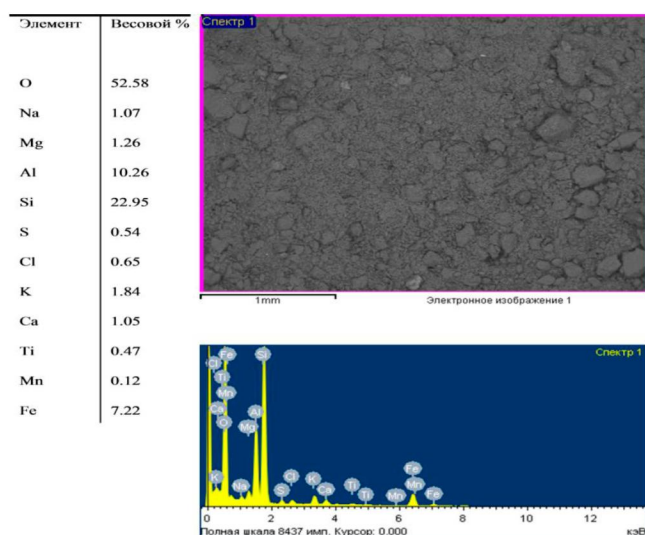


Рисунок 6 - Поэлементный состав и микроструктура глины Ленгерского месторождения

Микроструктура глины Ленгерского месторождения (Рис. 6) отличается от микроструктуры бентонитовых глин значительным преобладанием крупнокристаллических минералов каолинита. Гидрослюды в бентонитах представлены минералами гидраргелита в виде шестиугольных бензольных пластинок и каолинита в виде псевдогексоганальных чешуек в форме неправильных табличек и червеобразных агрегатов. Алюмосиликатные минералы пиррофиллита имеют в виде табличек изогнутой и червеобразных агрегатов. Промежуточной фазой являются минералы роговой обманки от светло – зеленого до зеленовато-черного в форме неправильных удлинённых призм.

Анализ поэлементного и весового состава бентонитовой глины характеризуется высоким содержанием в%: кремния 22,95 -27,58, алюминия 7,85-10,26, калия 1,84 – 2,45, железа 5,21-7,22, натрия 0,60-1,17. Содержание щелочно – земельных металлов находится в пределах 0,62-1,74 %.

Полученные результаты будут служить основой для получения сорбентов, которые будут использованы для очистки фосфорных шламов от загрязняющих примесей.

Выводы

Таким образом, исследованиями физико-химических особенностей используемых сырьевых материалов определены основной фазовой состав и структура минералов, соответствующих поэлементному составу фосфорных шламов и бентонитовых глин.

Анализ результатов основных физико-химических исследований позволяет сделать вывод о том, что исследуемые глины Келесского и тугоплавкие глины Ленгерского месторождений могут быть использованы для получения сорбентов при очистке фосфорсодержащих шламов от механических и органических примесей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белов В.Н. и др. О влиянии солевого состава конденсационной воды на образование шлама при конденсации фосфора. Тр. ЛенНИИГипрохимо, Л., 1984, 68-73с.
- [2] Кипчакбаев А.Д. Структура фосфорных шламов и методы их разрушения. Автореф. дис.канд. Ленинград, 1982, - 36с.
- [3] Смирнова Н.А. Стабилизация эмульсии фосфора в воде при промышленном производстве фосфора / Журн. прикл. химии, 1985, №1, 25-28с.
- [4] Мурзагалиев Е.Ш., Бишимбаев В.К. Викторов С.В. Сорбционная гипотеза механизма шлагообразования и процесса шлагоподавления в электротермическом производстве маломольбденового фосфора. Доклады Национальной академии наук РК, 2008. №1, С. 41-48.
- [5] Гольдман В.Ф., Ковалев В.Н., Смирнова Н.А. и др. А.С. СССР №1518296. Способ извлечения фосфора из фосфорного шлама. Опубл. 30.10.89 Бюл. №40.
- [6] Месторождение горно-рудного сырья Казахстана: справочник. Том.1.- Алматы, 2000, - 372 с.
- [7] Лыгина Т.З., Михайлова О.А. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов. Учебное пособие. - Казань: КГТУ, 2009. - 80 с.
- [8] Глины и глинистые минералы. Материалы II Российского рабочего совещания (5-8 июня 2012 г., Пушкино Моск. обл.) / Под ред. Т.В. Алексеева, С.Н. Удальцов. ИФХиБПП РАН, 2012. - 78 с.
- [9] Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. - М.: Недра, 1989. - 211 с.

УДК 661.63:662

ФОСФОР ҚҰРАМДАС ШЛАМДАРДЫ ТАЗАРТУҒА АРНАЛҒАН АЛЮМОСИЛИКАТТАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОНЫ ҚОЛДАНУ МҮМКІНШІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Ә.С.Тілеуов¹, С.Д.Арыстанова², Ж.М.Алтыбаев³, С.Т.Тілеуова⁴, М.Сағат⁵, Ш.К.Шапалов⁶

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова
shermahan_1984@mail.ru

Кілтті сөздер: фосфор құрамдас шлам, алюмосиликатты минералдар, бентониттер, сорбенттер, рентгенофазалық зерттеулер, элементті құрам, микроқұрылым.

Анатпа. Сары фосфорды өндіру кезінде көптеген факторлардың (шикізатты дайындау сапасы, пештердің жұмыс режимі т.б.) әсерінен фосфорқұрамдас шламдар пайда болады. Осы шламдарды қайта өңдеп кәдеге жарату айтарлықтай сұрақ тудырса да, бүгінде өзекті мәселе болып тұр, сонымен қатар тек «жаңа» шламды ғана емес көптеген жылдар бойы жинақталған шламдарды да игеру тың мәселе болып тұр.

Бастапқы шикізат материалдардың яғни фосфор шламы, Дарбаза кен орнынан алынған бентонит пен Ленгірдің қиын балқитын саз балшығының физикалық және химиялық сипаттамалары зерттелді.

Бұл ғылыми зерттеуде табиғи минералды сорбенттер арқылы фосфорқұрамдас шламдарды ластанған қоспалардан тазалау процесінің технологиясы ұсынылады.

Осы сіңіру әдісі бойынша фосфорды шламнан бөліп алу үшін, құрамында алюмосиликаты бар табиғи минералдарды шикізаттардан түйіршіктелген сорбенттер жоғары сапалы технологиялық тұрғыда әзірленді.

Мұндай сорбенттер сіңіру процесі кезінде органикалық және минералды қоспаларды тиімді әрі шектеулі сіңіріп, нәтижесінде фосфордың судағы тұрақтылығы бұзылады.

Фосфоршламнан фосфорды бөліп алу құрылымы кезінде, құрамында алюмосиликаттары бар минералдардың кеуектілігі тікелей әсер етеді. Мұндай шикізаттарға қиын балқитын саз балшық пен бентонит сазын жатқызуға болады.

Сіңіру әдісі табиғаттағы техногенді қалдықтарды қоспалардан тазарту процесіндегі мәселелерді қамтамасыз етеді, сондықтан минералды шикізаттардан сорбенттерді өндіру технологиясы жаңа әрі тың тақырып болып табылады.

Поступила 21.03.2016 г.