

Изучение формирования свойств техногенных отложений в отвалах фосфогипса при переработке исходного сырья различных месторождений

М.А. Ивочкина

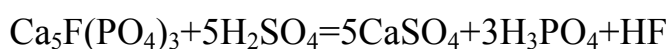
Отвалами фосфогипса называются инженерные сооружения, возводимые в процессе переработки фосфатных руд планомерным складированием отходов.

Фосфатное сырье представлено двумя главнейшими типами руд: апатитовыми и фосфоритовыми; в первых апатит образует янокристаллический агрегат, во вторых - фосфаты кальция из группы апатита представлены скрыто - или микрокристаллическими образованиями. Месторождения апатитов связаны с изверженными и метаморфическими породами, образуясь в результате эндогенных процессов, в то время как месторождения фосфоритов - с осадочными породами, формируясь в результате экзогенных процессов. В мировом балансе добываемого фосфатного сырья основная роль принадлежит фосфоритовым рудам (90%); в нашей стране, наоборот, благодаря наличию уникальных месторождений Хибинского массива, доля апатитовых руд в составе фосфатного сырья является доминирующей.[1]

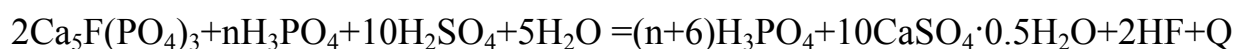
Выполнено изучение отходов производства фосфорной кислоты на химкомбинатах г. Воскресенск и г. Балаково из хибинских апатитов и фосфоритов Каратауского и Егорьевского месторождений. Апатитовые руды ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$), используемые в обоих случаях, были представлены главным образом кальцийфторапатитом с небольшим количеством гидроксилapatита и других форм изоморфного замещения. Из минералов-примесей в апатитовой руде содержатся нефелин, пироксены — эгирин, титаномагнетит, ильменит, сфен, полевые шпаты и др.

Фосфориты Каратау и Егорьевского месторождения являются породами осадочного происхождения, образовавшимися в результате осаждения из морской воды. Они содержат в основном мелкокристаллический аморфный фосфат кальция с небольшим содержанием примесей в виде глауконита, лимонита, кальцита, доломита, магниевых силикатов, алюмосиликатов, каолина, полевых шпатов, кварца, гранита и органические вещества. [2]

Основными промышленным способом получения фосфорной кислоты на предприятиях ОАО «ФосАгро» и «Уралхим» на сегодняшний день является экстракционный, использующий разложение природной фосфатной руды кислотами. Кислотный метод основан на вытеснении сильными кислотами фосфорной кислоты из апатитов и фосфатов. Наибольшее распространение на практике нашел метод сернокислотной экстракции. Процесс при использовании фосфатного сырья протекает по следующему суммарному уравнению:



Разложение апатитового концентрата серной кислотой более сложный химический процесс, происходящий на первом этапе в присутствии некоторого количества оборотной фосфорной кислоты. Реакция разложения апатитового концентрата в этом случае может быть представлена следующим суммарным уравнением:



В зависимости от температуры процесса и концентрации P_2O_5 в растворе сульфат кальция (фосфогипс) выделяется в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидратный режим), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидратный режим) и CaSO_4 (ангидридный режим). Промышленное распространение нашли первые два режима. [3]

Химический состав фосфогипса в основном не зависит от качества используемого фосфатного сырья, а определяется способом производства экстракционной фосфорной кислоты. В таблице 1 приведен химический состав фосфогипса Каратауских фосфоритов, а также Кольских апатитовых

концентратов.

Таблица № 1

Химический состав фосфогипса [3,4]

Фосфогипс	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	F	H ₂ O
ПА	32.5	1.5	44.2	0.10	19.4
ПК	31.5	1.1	42.3	0.10	18.1
ДА	23.0	0.6	32.3	0.18	15.0
ДК	21.7	1.2	29.6	0.13	14.0

Изучение физико-механических свойств отходов производства фосфорной кислоты производилось для пяти разновидностей фосфогипса – дигидрата (Д) и полугидрата (П), полученных при переработке исходного сырья с различных месторождений: Хибинские апатиты (А), Егорьевские (Е) и Каратауские (К) фосфориты.

По внешнему виду фосфогипсы представляет собой мономинеральную, полнокристаллическую, мелкозернистую породу серовато-белого цвета с характерным шелковистым блеском и слабым специфическим запахом, характеризуется рыхлым сложением и беспорядочной текстурой. Начальная влажность фосфополугидратов составляет 25-30 %, а фосфодигидратов – 35-40%. Малоувлажненный материал представлен комками, слагающимися в рыхлую массу, с межкомковыми пустотами. В высушенном виде это мелкодисперсный порошок.

По данным гранулометрического анализа, преобладающая фракция всех разновидностей фосфогипса — это частички размером 0,1 - 0,01 мм. Лабораторное определение плотностей разновидностей фосфогипса 1,27 - 1,47 г/см³ характеризует их, как свежееотсыпанные в отвал. Плотность минеральной части фосфодигидрата 2,3 - 2,4 г/см³, фосфополугидрата 2,5 - 2,75 г/см³. [5]

Результаты лабораторного изучения фосфогипсовых отходов

Фосфо-гипс	W _{ест.} , %	P, г/см ³	ρ _{ск.} , г/см ³	P _{мин.} , г/см ³	φ град.	c МПа
ПА	25.0	1,3	1,24	2,51	32	0,038
ПК	29.2	1,47	1,21	2,50	32	0,046
ПЕ	30.1	1,27	0,96	2,53	34	0,050
ДА	36.0	1,36	1,06	2,37	15	0,020
ДК	37.0	1,26	1,05	2,36	13	0,034

Установлено, что для полугидрата сульфата кальция характерны более высокие значения угла внутреннего трения (32° - 34°) и сцепление (0,046-0,050 МПа), чем для дигидрата сульфата кальция ($\varphi = 13$ - 15° , $c = 0,020$ - $0,034$ МПа).

Из полученных данных следует, что свойства отходов производства фосфорной кислоты не зависят от химико-минералогического состава исходного сырья, а определяются различиями в технологических процессах на завершающей стадии переработки, образующих один из двух видов отходов – дигидрат или полугидрат сульфата кальция.

Предприятие ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» на первых этапах в существующий отвал №2 складировало отходы в виде дигидрата сульфата кальция. Высота отвала при этом достигла 30 метров. Затем произошло изменение технологии производства с переходом на образование отходов в виде полугидратов сульфата кальция. На сегодняшний день высота отвала составляет 80 метров при углах наклона 30 - 32 град. Он расположен в горной выработке площадью около 60 га, образовавшейся после отработки месторождения фосфорита. Объемы заскладированных отходов в отвал по состоянию на 2011 год оцениваются порядком 22 млн.м³.

Данные обстоятельства предопределили создание двухслойной системы отвала, где нижняя часть сложена дигидратом, а верхняя часть – из дигидратов, образовавшихся при перекристаллизации полугидратов сульфата

кальция.

Таким образом, в теле отвала фосфогипсы обладают специфическими структурно-механическими, прочностными и деформационными свойствами. Рассмотрим их более подробно.

Фосфодигидраты вывозились с химкомбината в виде рыхлой мелкокристаллической массы во влажном и водонасыщенном состоянии (влажность 35-40%). При попадании в отвал они претерпевают изменения. При этом на начальной стадии преобладают процессы дегидратации и физико-химического уплотнения, приводящие к формированию более плотного осадка с жесткими цементационными связями. Эти процессы протекают более активно в течение первых дней, за которые влажность фосфогипсов снижается до 20-27 %, а прочностные характеристики возрастают (сцепление от 0,02 МПа до 0,044 МПа, угол внутреннего трения с 15° до 34°).[6]

Свежеотсыпанные фосфодигидраты обладают высокой проницаемостью ($K_{\phi}=1,0-3,0\text{м/сут}$).[7] По мере увеличения высоты отвалов нижние слои фосфогипсов уплотняются, что ведет к снижению их проницаемости. А также к состоянию полного водонасыщения. Эти обстоятельства определяют формирование в техногенных массивах водоносных горизонтов, режим которых в значительной степени определяет условия устойчивости откосов за счет гидростатических и гидродинамических сил.

Фосфополугидраты в отвале претерпевают более значительные трансформации, связанные с изменением их химико-минералогического состава. Преобразование полугидратов в дигидраты – это сложный физико-химический процесс, вызываемый адсорбцией воды частицами полугидрата сульфата кальция, растворением и ростом центров кристаллизации дигидрата, т.е. это непрерывный совместный процесс растворения полугидрата и кристаллизация дигидрата. Взаимодействие полугидрата с водой протекает по смешенной схеме, т.е. одновременно по теории А. Ле Шателье (с растворением части вещества в воде при избытке, с

перенасыщением и переходом в дигидрат) и топохимически, по А.А. Байкову, с прямым присоединением воды к твердой фазе. Кроме того, существует мнение, что при гидратации полугидрата сульфата кальция при недостатке воды компоненты взаимодействуют топохимически с образованием частичек дигидрата в высокодисперсном состоянии. [8]

Кристаллы дигидрата растут, переплетаются, сростаются, обуславливая схватывание и твердение фосфогипса с образованием более прочных пород. Однако при дальнейшем наращивании отвала нормальные нагрузки постепенно растут, происходит нарушение структуры твердеющего фосфогипса с образованием микротрещиноватости, его уплотнение и возрастание показателей сцепления от 0,038 МПа до 0,045 МПа.

Анализ результатов изучения свойств техногенных отложений в отвалах фосфогипса позволяет отметить:

- насыпное тело отвала характеризуется изменчивостью по структурным особенностям и физико-механическим свойствам, что позволяет выделить в техногенных породах три слоя: фосфогипсы рыхлые, трещиноватые (ИГЭ-1а); фосфогипсы плотные (ИГЭ-1б); фосфогипсы пластичные, водонасыщенные (ИГЭ-1в).
- гидрогеологические условия отвала характеризуются наличием техногенного водоносного горизонта, приуроченного к фосфогипсам, который определяет условия устойчивости откосов.

Инженерно-геологические исследования послужили основой для выполнения расчетов устойчивости отвалов на предприятие ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» при дальнейшем их наращивании до высоты 120 метров.

Результаты лабораторного изучения фосфогипса, отобранного из тела
отвала

№№ П.п.	Инженерно- геологические элементы	Угол внутреннего трения, град.	Сцепление, МПа	Плотность, г/см ³
1	ИГЭ-1а	32	0.028	1.5
2	ИГЭ-1б	29	0.045	1.7
3	ИГЭ-1в	34	0.044	1.8

Литература

1. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – М.: Из-во Московского Университета, 2004.
2. Ахметов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. - Ташкент, 1980
3. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. и др. Фосфогипс и его использование. – М.: Химия, 1990 – 224 с.
4. Методические рекомендации по применению фосфодигидрата сульфата кальция при строительстве автомобильных дорог. – М, 1989
5. Отчет по НИР «Изучение физико-механических свойств фосфогипсов, полученных при переработке сырья из Каратауского и Егорьевского месторождений фосфоритов на ОАО «Воскресенские минеральные удобрения». - СПб, 2012
6. Отчет по НИР «Изучение инженерно-геологических условий и разработка рекомендации по оптимизации параметров отвалов ООО «Воскресенские минеральные удобрения». - СПб, 2011
7. Отчет об инженерно-геологических изысканиях на отвалах фосфогипсов «Воскресенского химкомбината». - М., 1964.
8. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986