

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ
UDK
Научни рад

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

**МОГУЋНОСТ ПРИМЈЕНЕ ФОСФОРНИХ ЈЕДИЊЕЊА У
ПРОИЗВОДЊИ ГЛИНИЦЕ**

**POSSIBILITIES FOR IMPLEMENTATION OF PHOSPHOROUS COMPOSITIONS IN
PRODUCTION OF ALUMINA**

Јанко Микић[#]
Фабрика глинице “Бирач” а.д. Зворник

ИЗВОД

Пошто је производња глинице компликован и скуп процес у којем многобројни фактори утичу на повећање цијене производа, добродошао је сваки иновациони поступак или додатак у процес који смањује цијену готовог производа.

Фосфорна киселина се употребљава у многим областима индустрије и пољопривреде, као што су производња соли које се користе као ђубрива (калијум – калцијум – амонијум и други фосфати), те много других соли потребних у прехранбеној, текстилној, стакларској и другим индустријама. У овом раду се покушава осмислити употреба фосфорне киселине и фосфатних једињења као помоћног средства у производњи глинице у сврху повећања капацитета производње, као и добијања нових продуката из отпадних компоненти, те производа којим би се уштедјело на текућем одржавању опреме.

Кључне речи: Фосфорна киселина, фосфатни цемент, моларни однос, црвени муљ, активно цјепиво, изолациона маса.

ABSTRACT

Hence production of alumina is complicated and expensive process whereat numerous factors influence increase of costs of production, any innovative procedure or addition to process which decreases price of finished product is welcomed.

Phosphorous acid is used in many areas of industry, agriculture etc., such as production of salts used in fertilizers (potassium-calcium-ammonium and other phosphates), as well as many other salts required in food, textile, glass and other industries.

Aim of this work is attempt to find usage of phosphorous compositions as subsidiary medium in production of alumina with a view to increasing of production capacities, as well as creation of new products from waste disposal components, as well as product which would save costs of running maintenance.

Key words: Phosphorous acid, phosphate cement, mole ratio, red mud, active nucleation, insulation mass.

[#] *Особа за контакт: Aleksandar.Keser@birac.ba*

УВОДНИ ДИО

У производњи глинице по Бајеровом поступку, која се заснива на селективној растворљивости Al_2O_3 – компоненте бокситне руде у алкалним растворима, постоје два основна и супростављена хемијска процеса :

1. Процес рашчињавања бокситне руде (бемитног поријекла) у аутоклавним апаратима са јаким алкалним растворима (16 % Na_2O) и високим температурама (245 °C) по слиједећој хемијској једначини:
 $2 AlOON + Na_2O \rightarrow 2 NaAlO_2 + H_2O$, са стварањем алуминатног раствора.

2. Процес разлагања (излучивања, декомпозиције) алуминатног раствора, разријеђеног алкалног раствора (11 % Na_2O) на сниженим температурама (60 °C) у апаратима велике запремине, декомпозицијом, по слиједећој хемијској једначини:
 $2NaAlO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + Na_2O$, са испадањем у талог чврсте компоненте алуминијум хидроксида.

Док се прва реакција одвија са задовољавајућим хемијским искоришћењем од 85 – 90 %, друга хемијска реакција или процес декомпозиције је доста компликован процес који захтијева задовољење многих услова и чије искоришћење је значајно ниже у односу на прву реакцију и износи само 50 – 55 %.

Сваки проценат повећања разлагања алуминатних раствора доводи до повећања капацитета производње и значајних уштеда .

Увођењем одређене количине фосфорне киселине или алуминијум фосфата као дестабилизатора у алуминатни раствор

постиче се значајно повећање његовог разлагања.

Друга позиција у производњи глинице, гдје би се могле постићи одређене економске добити, а уједно и смањити еколошки проблеми, је обрада отпадног црвеног муља фосфорном киселином или њеним модификованим саставом.

Црвени муљ је нуспродукт реакције бр. 1 тј. рашчињавања боксита и као баласт у производњи глинице се одлаже на муљне депоније, гдје представља перманентну еколошку опасност за земљу, воду и ваздух. Сматра се значајним сваки покушај разраде његове употребе, на чему интензивно раде многобројни институти и научници у свијету.

Трећа позиција могуће употребе фосфорне киселине тј. фосфатних везива је у комбинацији са шамотним брашном као фосфатни цемент, за припрему малтера за озид ватросталних пећи.

Фосфатна везива имају за разлику од осталих минералних везива ту особину да на повећаним температурама добијају на чврстоћи.

Тиме би се на ротационим пећима за калцинацију глинице постигла боља дуговјечност ватросталног озиди и постигли бољи економски ефекти у експлоатацији пећи у смислу смањења трошкова текућег одржавања, а и побољшања квалитета производа.

Мјеста употребе фосфатних система у производњи глинице су приказана у слиједећој табели :

Табела 1 . Мјесто могуће употребе фосфатних једињења

Фосфатно једињење	Степен супституисаности фосфатних једињења	$H = P_2O_5 / Al_2O_3$	Мјесто могуће примјене
Na_3PO_4	Тросупституисани	1,0	За производњу активног цјепива
$AlPO_4$			
$Al_2(HPO_4)_3$	Двосупституисани	1,5	За израду малтера за озид ротационих пећи
$Al(H_2PO_4)_3$	Једносупституисани	3,0	За производњу грађевинске изолационе масе.

ПРОИЗВОДЊА АКТИВНОГ ЦЈЕПИВА

За провођење процеса разлагања алуминатног раствора уводи се у њега велика количина алуминијум хидроксида као цјепиво (цјепиви однос достиже 1,5 – 2, 5 и више). (Цјепиви однос је тежински однос количине Al_2O_3 као чврсте компоненте која се уноси као цјепиво, према количини Al_2O_3 растворене у алуминатном раствору).

То цјепиво је пасивизирано многобројним примјесима као што су Ga, V_2O_5 , P_2O_5 , CO_3^{2-} , SiO_2 , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , органске материје, а такође и цинк, које рашчињавањем прелазе у алуминатне растворе и током циркулације тих раствора нагомилувају се у њима и негативно утичу на брзину процеса разлагања.

Увођењем у процес декомпозиције активног цјепива које омогућава 15 – 20 пута смањење цјепивог односа, добијају се већи приноси по јединици запремине декомпозира, смањује се оптерећење на филтрациону и таложну апаратуру, потрошња електричне енергије за мијешање и транспорт хидратне пулпе итд. (Активно цјепиво је новонастали алуминијум хидроксид, без онечишћења која га пасивизирају, са повећаном количином активних тачака на својим зрнима – врховима и ивицама кристала, дефектним мјестима, дислокацијама итд., као позицијама за раст кристала. Мања величина кристала и повећана специфична површина нису предуслов за бољу активност цјепива).

За добијање активног цјепива користи се додаток фосфорне киселине (3-5 kg P_2O_5/m^3 алуминатног раствора), као најбоље дестабилизационо средство.

Течна ортофосфорна киселина као тробазна киселина увођењем у лужнати раствор даје три низа соли: једно -, дво – и тросупституисане: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 .

Раствор тросупституисаних натријумових соли има лужнату, двосупституисаних –

слаболужнату, а једносупституисаних киселу реакцију.

У алуминатном раствору, гдје је концентрација натријум хидроксида висока ($140 – 160 kg/m^3 Na_2O_k$), а количина уведене фосфорне киселине мала ($3 – 5 kg/m^3 P_2O_5$), стварају се тросупституисане натријумове соли у којима је фосфор присутан у облику ањона $(PO_4)^{3-}$.

Још бољи ефекти се могу постићи увођењем у алуминатни раствор алуминијум фосфата.

Алуминијум са ортофосфорном киселином може стварати такође три типа једињења : једно – дво и тросупституисани алуминијум фосфат $Al(H_2PO_4)_3$, $Al_2(HPO_4)_3$, $AlPO_4$, од којих су прва два кисели ортофосфати, а трећи је неутралан, са моларним односима $H = P_2O_5 / Al_2O_3 = 3; 1,5$ и 1, по редослиједу.

Моларни однос одређује киселост суспензије и даје однос садржаја фосфорног анхидрита према оксидима за неутрализацију ($H = P_2O_5 / Me_xO_y$), а у крајњем збиру изражава степен неутрализације киселине.

Алуминијум фосфати код разлагања алуминатних раствора посједују највећу активност код молекуларног односа H нешто мањим од јединице.

Код тих фосфатних раствора, осим основне масе $AlPO_4$ су садржане и мале количине неизрегованог алуминијум хидроксида, који допунски дјелује као високоактивно цјепиво.

Дјеловање фосфата на разлагање алуминатних раствора се може објаснити са двије поставке.

По првој, додаци са садржајем фосфора су јаки иницијатори, који убрзавају процес уједињавања јона алуминијума у групације са већим степеном полимеризације, који доводе до појаве асоцијата (удружења).

По другој, узимајући у обзир површинско – активне особине фосфата, стварање

клица чврсте фазе на бази асоцијата се врши на мањим критичним димензијама клица.

У процесу разлагања раствора са фосфорним додацима издваја се алуминијум хидроксид повећане активности, који посједује јаке цјепиве особине разлагајући растворе са високим технолошким показатељима и са малим цјепивим односима (0,1 – 0,01).

За производњу активног цјепива морамо узети у обзир чињеницу да је фосфорна компонента изванредно растворна у лужнатим растворима, те да би се избјегла контаминација цјелокупног раствора у фабрици, потребно је изоловати један дио опреме и раствора само у ову сврху. Након почетног дозирања фосфорне киселине у алуминатни раствор и издвајања талога активног цјепива, који се након угушења одваја филтрацијом, у одфилтрирани тзв. матични раствор се додаје нова количина пасивизираниг хидрата за поновно растварање и добијање алуминатног раствора.

Код тог иновационог дијела технолошког процеса, потребно је створити услове за одвијање хемијске реакције у супротном смјеру у односу на разлагање алуминатног

раствора. Растварање пасивизираниг хидрата у матичном раствору у присуству дестабилизационе фосфатне компоненте је потребно вршити у аутоклавима на повећаним температурама и притисцима.

За растварање алуминијум хидроксида у матичним растворима потребна је температура од 130 °С, а за његово растварање у дестабилизационим растворима са фосфатним ањонима температура је већа и мора се експериментално одредити.

Након скидања са притиска и хлађења раствора доћи ће до спонтане реакције разлагања алуминатног раствора и испадања активног хидрата у талог.

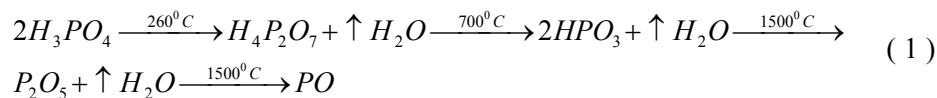
Пошто су у овом затвореном систему лужната и фосфатна компонента у циркулацији, потребно је само повремено надокнађивати њихове губитке, као и поправљати концентрације раствора упаравањем, због уношења у систем воде за прање хидрата од лужнате компоненте .

Добијено активно цјепиво би се користило за задовољење постојећих производних потреба, а са преосталим дијелом би се могло изаћи на свјетско тржиште као са новим атрактивним производом .

ПРОИЗВОДЊА ГРАЂЕВИНСКЕ ИЗОЛАЦИОНЕ МАСЕ

Ортофосфорна киселина (H₃PO₄) се може посматрати као фосфатно везиво, пошто се загревањем постепено поликондензује у пирофосфорну (H₄P₂O₇), а затим у

метафосфорну (HPO₃), трансформишући се на почетку у сирупасту течност, а затим у стакласти монолит, а у крајњем збиру у гасовити фосфорни оксид.



Структура H₃PO₄ се састоји од изолованих тетраедара [PO₄]³⁻, међусобно везаним водоничним везама.

Фосфатна везива су раствори фосфата (најчешће киселих) добијени неутрализацијом киселина (оксидима или хидроксидами) или растварањем фосфата у води.

Фосфати су соли фосфорних киселина у којима се фосфор налази у већој валентности (+5). Основни структурни дијелови фосфатних ањона су такође тетраедри [PO₄]³⁻.

У зависности од поступка сједињавања тетраедри [PO₄]³⁻ стварају ланчана, прстенаста, разграната полимерна једињења, или како их углавном називају кондензованим

фосфатима (полифосфати, полиметафосфати, ултрафосфати).

Разликујемо слиједеће ортофосфате: Неутралне или тросупституисане, на примјер $AlPO_4$ (моларни однос $P_2O_5 / Al_2O_3 = 1$) и киселе: хидроортофосфате или двосупституисане, на примјер $Al_2(HPO_4)_3$ (моларни однос $H = 1,5$) или дихидроортофосфате или једносупституисане, на примјер $Al(H_2PO_4)_3$ ($H = 3,0$).

За минералне везе се користе једно и двосупституисани фосфати алуминијума (кисели ортофосфати), који се стварају реакцијом алуминијум хидроксида (оксида) са фосфорном киселином са молекуларним односом $H = P_2O_5 / Al_2O_3 = 3,0 \div 1,5$.

Алумофосфатна везива се праве обичним растварањем $Al(OH)_3$ у ортофосфорној киселини без гријања или са гријањем на $60 - 80$ °C, гдје се стварају стабилни водени раствори алумофосфата код моларног односа $H = P_2O_5 / Al_2O_3 > 3$, а метастабилни код $H < 3$.

Понашање алумофосфатних везива код загревања се карактерише периодом аморфизације, процесима полимеризације фосфатних функционалних група, периодом стварања стакластог стања, те кристализације с дјелимичним издвајањем фосфорног анхидрита.

Фосфатни цементи (који се понекад зову цементи фосфатног очвршћавања) су системи гдје се врши узајано хемијско дјеловање полазне чврсте компоненте и течности за очвршћавање (очвршћивач), која садржи фосфатне ањоне.

Главни хемијски процес који иницира очвршћавање цементних фосфатних система је киселинско–базно дјеловање течне протонизоване околине са чврстим

$$X = \frac{P_2O_5}{Al_2O_3} = \frac{H_3PO_4}{Al(OH)_3} = \frac{G_{H_3PO_4} / M_{H_3PO_4}}{G_{Al(OH)_3} / M_{Al(OH)_3}} = \frac{G_{H_3PO_4}}{G_{Al(OH)_3}} 0,796, \quad (2)$$

а одатле

$$G_{Al(OH)_3} = \frac{V_K \rho_K}{X} 0,796, \text{ кг} \quad (3)$$

материјалима базичне околине. Свака реакција киселинско базног узајамног дјеловања у хетерогеним дисперзним системима типа чврсто – течно је основа за синтезу везивих материја и материјала.

Практично је утврђено да оксиди Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , MoO_3 , TiO_2 , ZrO_2 отврдњавају с H_3PO_4 само код загревања; оксиди Fe_2O_3 , Y_2O_3 , FeO , Mn_2O_3 , NiO , CuO , SnO , V_2O_5 отврдњавају на собној температури, а оксиди CaO , SrO , BaO , MnO , HgO због реакција које бурно протичу с H_3PO_4 не отврдњавају.

Фосфатни цементи се добијају очвршћавањем праха оксида, хидроксида, соли јаких киселина или стакленог праха – фосфорном киселином.

Фосфатни цементи се могу примјењавати на високим и изузетно високим температурама.

Као квалитетне чврсте компоненте фосфатних цемената могу се користити минерални продукти сложеног хемијско – минералношког састава, како природног, тако и технолошког порјекла.

Отпадни црвени муљ је по хемијском саставу вишеккомпонентни систем и састоји се од, (%): Fe_2O_3 (40 – 50), Al_2O_3 (12 – 18), SiO_2 (10 – 16), TiO_2 (6 – 8), Na_2O (5 – 10) итд. па се може користити као чврста компонента за синтезу фосфатних цемената.

Као течну компоненту смо користили дјелимично модификовану (50 – 60%) фосфорну киселину са моларним односом $H = 3,0 - 2,5$.

За прорачун тежинских односа компоненти превели смо моларни однос H у тежински однос по формулама:

Смјеса киселине и алуминијум хидроксида је гријана до започињања реакције компонената, која је егзотермна и брза, а индукује се промјеном боје од млијечно бијеле у сиву (са смањењем Н реакција је све бурнија).

Мјешањем компоненти тј. црвеног муља и модификоване фосфорне киселине долази до интензивне реакције уз издвајање гасова и надимање суспензије.

Даљим мјешањем каше, која се све више згушњава, смањује се њена запремина, а након пар часова маса је довољно очврсла да се може извадити из калуца.

Очврслата маса има изузетно велику шупљикавост, али недовољну чврстоћу да

би се могла користити као самостални грађевински материјал.

Стога се предлаже могућност њене употребе као пунила, између унутрашњих и вањских зидова, код извођења грађевинских радова, као јевтиног изолационог материјала.

Припрема смјесе би се вршила непосредно пре уградње мјешањем у грађевинским мјешалицама осушеног црвеног муља и раније припремљене модификоване фосфорне киселине. Припремљена маса би се након краћег мијешања, док још има довољну течљивост сипала у предвиђене шупљине.

ПРОИЗВОДЊА ВАТРОСТАЛНОГ МАЛТЕРА

У овом случају фосфатно везиво треба направити непосредно пре мијешања са шамотним брашном, због слабе постојаности модификоване фосфорне киселине моларног односа $N = 2$.

Везива суспензија је доста густа и може се примјењивати и као лијепак за комбинације керамика, метал, стакло, уз евентуални додатак неког инертног материјала.

ЗАКЉУЧАК

Из напријед наведених података перспективе употребе фосфорне киселине и фосфатних једињења у производњи глинице су доста добре.

Производњом активног цјепива и његовим дозирањем у процес изузетно би се поправили технолошки параметри, а уједно и цјелокупна економика пословања, поготово ако би се дио производа продавао другим фабрикама глинице.

То би био јединствен производ у свијету, што му даје посебну атрактивност, како у економском погледу, тако и по пропагандним ефектима и угледу фабрике.

Та производња би се могла дефинисати као добијање из једног полупроизвода -

Након 24 часа уграђени малтер веже шамотне опеке тако добро, да се тешко могу раздвојити, а као што је познато након лаганог гријања пећи до одређене температуре малтер на бази фосфатног цемента добија на чврстоћи и обезбјеђује дуговјечност уграђеног ватросталног озида.

сличног, али далеко вриједнијег и атрактивнијег.

Код производње масе за изолацију грађевинских објеката, поента је у процесу рециклаже, гдје би се од једног отпадног потпуно безвриједног и еколошки несигурног продукта, производио други, који би уз то доносио одређену економску добит, а уједно доприносио ријешавању проблема заштите природе.

Проблем коришћења црвеног муља је дуготрајан и комплексан, па се сматра значајним сваки па и овај скроман покушај који води у том правцу.

Такође и употребом фосфатног малтера за озид ротационих пећи могу се постићи значајни економски ефекти по питању

дуготрајности експлоатације истих без застоја.

Све три производње би се могле реализовати у Фабрици глинице “ Бирач “

која посједује задовољавајућу количину резервне опреме и довољан број стручне радне снаге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузњецова Т.В., Сичев М.М., Осокин А.П., Корњејев В.И., Судакас Л.Г., „Специјални цементи – глава 6 - Фосфатни везиви системи (цементи и везива)“ Санкт-Петербург - Стројиздат СПб 1997.
2. Стрелов К.К., „Теоретске основе технологије ватросталних материјала – глава 4 - Неки специјални процеси технологије ватросталних материјала“ Москва – Металургија 1985.
3. Бут Ј.М., Сичев М.М., Тимашев В.В., „Хемијска технологија везивих материјала – глава 19 – Нови типови цемената“ Москва – Виша школа 1980.
4. Романов Л.Г., „Разлагање алуминатних раствора“ Алма – Ата – Наука 1981.