

О.Б. Дормешкин, проф., д-р техн. наук;  
Н.И. Воробьев, проф., д-р техн. наук;  
Г.Х. Черчес, ст. науч. сотр., канд. хим. наук; А.Н. Гаврилюк, асп.  
(БГТУ, г. Минск)

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ПРИ КИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ

Основным сырьем для производства фосфорной кислоты и комплексных удобрений на ОАО «Гомельский химический завод» на протяжении долгого периода времени являлся хибинский апатитовый концентрат. Процессы его кислотной переработки на фосфорную кислоту и комплексные удобрения подробно изучены и технологии их получения детально разработаны. Однако к настоящему времени поставки хибинского апатита резко сокращены, а при использовании новых видов поставляемого фосфатного сырья, таких как ковдорский апатит и сирийский фосфорит, возникают технологические трудности, связанные с наличием в них примесей соединений магния и кислоторастворимых силикатных минералов. Известно, что присутствие большого количества примеси соединений магния оказывает негативное влияние на процесс сернокислотного разложения природных фосфатов [1]. Предлагаются разные способы исключения этого влияния, вплоть до проведения обезмагнивания сырья до его переработки на фосфорную кислоту [2].

В данной работе изучены свойства осадков, образующихся при кислотном разложении различных видов фосфатного сырья, поставляемого на ОАО «Гомельский химический завод».

Исследование проведено с использованием природных фосфатов различных месторождений: хибинского и ковдорского апатита, фосфоритов Сирии и Каратау. Эти виды фосфатного сырья отличаются как содержанием основной фазы – апатита, так и количественным и фазовым составом примесей. Из магний- и кремнийсодержащих примесей в состав ковдорского апатита входит силикат магния и доломит, в состав фосфоритов – доломит, глауконит, кварц.

Разложение фосфатного сырья проводили смесью серной и фосфорной кислот при температуре 80°C в течение 2,5 ч. Норма серной кислоты соответствовала стехиометрической с учетом содержания CaO и MgO в расчете на получение экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Необходимое количество раствора разбавления ( $H_3PO_4 + H_2O$ ) рассчитывали исходя из получения ЭФК с массовой

долей  $P_2O_5$  26% по дигидратному режиму и использования 98%-ной серной кислоты. Навеска фосфата составляла 30 г.

Разложение проводили в трехгорлой колбе объемом 250 мл, помещенной в термостат и снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. К раствору разбавления добавляли порциями фосфат в течение 5 мин. Серную кислоту вводили в образовавшуюся суспензию 9-ю порциями через равные промежутки времени в течение 2 ч для обеспечения постоянной концентрации сульфат-ионов. После этого суспензию перемешивали еще в течение 0,5 ч. Скорости вращения мешалки в процессе разложения увеличивали от 300 до 900 об/мин по мере загустевания суспензии.

После окончания разложения суспензию фильтровали, часть полученного влажного осадка промывали ацетоном, высушивали на воздухе при комнатной температуре и исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, гранулометрического анализа и электронной микроскопии.

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра "D8 Advance" фирмы "Bruker". ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США) в области  $300-4000\text{ см}^{-1}$ , образцы готовили прессованием таблеток с бромидом калия. Для определения гранулометрического состава осадков использовали лазерный микроанализатор размеров частиц «Анализетте 22» фирмы FRITSCHE GmbH. Электронно-микроскопический анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM – 5610LV.

По данным рентгенофазового анализа основной кристаллической фазой осадков, образующихся при разложении природных фосфатов смесью серной и фосфорной кислот в указанных условиях, является  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ . Присутствует также  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , количество которого минимально при разложении ковдорского апатита и максимально при разложении хибинского апатита. В состав осадка, полученного при разложении фосфоритов Каратау, входит также заметное количество кварца. ИК спектры осадков подтверждают результаты рентгенофазового анализа.

При исследовании размеров частиц осадков установлено, что наиболее крупные кристаллы образуются при разложении хибинского апатита, наиболее мелкие – при разложении фосфоритов. Осадок, полученный при разложении ковдорского апатита, по размерам частиц является промежуточным между хибинским апатитом и фосфоритами (рисунок 1, а, б, в, г). Максимальный размер частиц осадка и доля частиц  $\leq 50\text{ мкм}$  составляют, соответственно: из хибинского апатита –

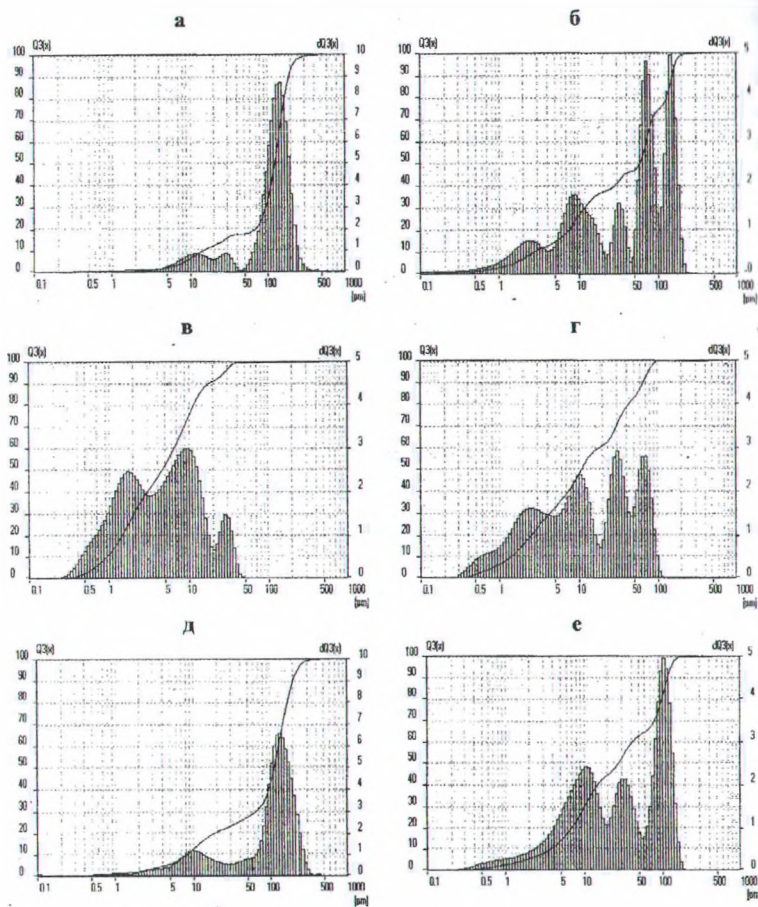
450  $\mu\text{m}$  и 17,4%, ковдорского апатита – 250  $\mu\text{m}$  и 46,8%, фосфорита Киратау – 150  $\mu\text{m}$  и 82,7%, сирийского фосфорита – 50  $\mu\text{m}$  и 100%.

Для установления влияния примесей соединений магния (карбонатов, силикатов), присутствующих в сырье всех месторождений, кроме хибинского апатита, проведены опыты с использованием хибинского апатита с добавками основного карбоната магния и силиката магния. Соединение магния перемешивали с апатитом, количество добавки в расчете на  $\text{MgO}$  составляло 3%. При этом установлено, что распределение по размерам частиц осадков, образующихся при разложении хибинского апатита в присутствии основного карбоната магния и хибинского апатита без добавок, практически совпадает (рисунок 1, а, д). В присутствии силиката магния происходит уменьшение размеров частиц осадка, и в этом случае распределение по размерам частиц приближается к данным, полученным для ковдорского апатита (рисунок 1, б, е).

На микрофотографиях полученных осадков наблюдаются игольчатые кристаллы, размеры которых соответствуют указанным выше.

Полученные данные указывают, что уменьшение размеров кристаллов сульфата кальция, наблюдаемое при кислотном разложении исследованных природных фосфатов, в значительной мере обусловлено присутствием в сырье растворимых в кислотах силикатов, в том числе силикатов магния. Образующиеся в этих случаях гелеобразные кремниевые кислоты обволакивают кристаллы сульфата кальция, препятствуют их росту, замедляют превращение полугидрата в гипс и затрудняют фильтрацию суспензии.

На основании проведенных исследований можно заключить, что для производства экстракционной фосфорной кислоты необходимо использовать природные фосфаты с минимальным содержанием соединений магния и силикатных минералов. Фосфатное сырье, содержащее данные примеси, целесообразно перерабатывать на комплексные удобрения без разделения фосфорной кислоты и фосфогипса, а путем аммонизации фосфорнокислотных гипсодержащих суспензий и, при необходимости получения сбалансированных марок NPKS удобрений, последующего их смешения с карбамидом и хлоридом калия.



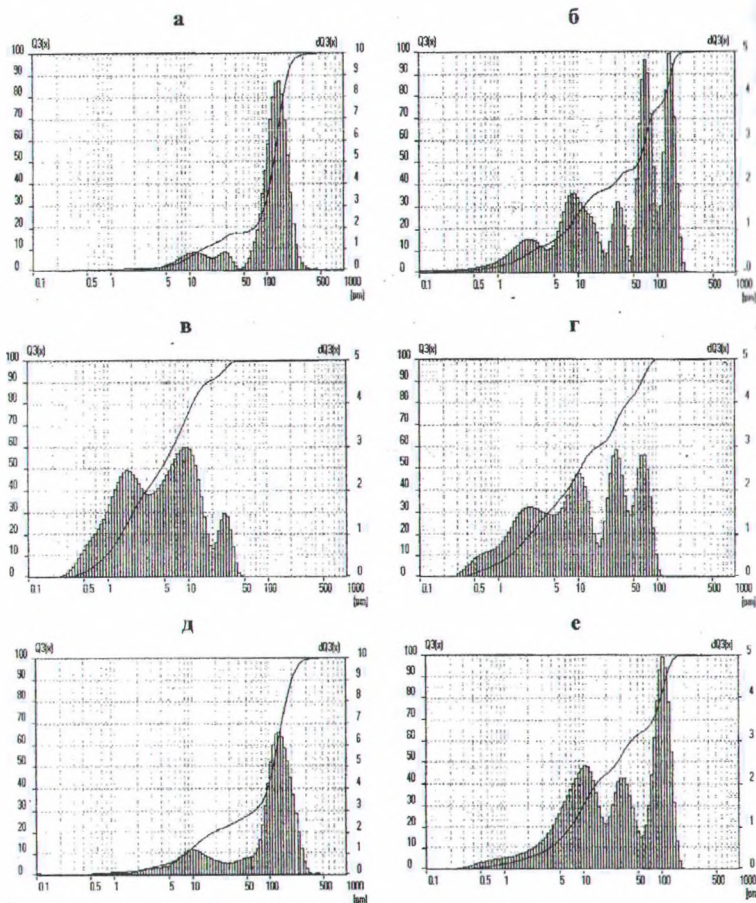
а – хибинский апатит; б – ковдорский апатит; в – сирийский фосфорит; г – фосфорит Каратау; д – хибинский апатит с добавкой основного карбоната магния; е – хибинский апатит с добавкой силиката магния

**Рисунок 1 – Распределение по размерам частиц осадков, образующихся при разложении природных фосфатов смесью серной и фосфорной кислот**

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

2 Исследование технологии фосфорной кислоты и концентрированных фосфорсодержащих удобрений из ковдорского апатита / Т.И. Завертяева [и др.] // Хим. пром. – 1986. – № 9. – С. 532–535.



а – хибинский апатит; б – ковдорский апатит; в – сирийский фосфорит; г – фосфорит Каратау; д – хибинский апатит с добавкой основного карбоната магния; е – хибинский апатит с добавкой силиката магния

**Рисунок 1 – Распределение по размерам частиц осадков, образующихся при разложении природных фосфатов смесью серной и фосфорной кислот**

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

2 Исследование технологии фосфорной кислоты и концентрированных фосфорсодержащих удобрений из ковдорского апатита / Т.И. Завертяева [и др.] // Хим. пром. – 1986. – № 9. – С. 532–535.

MPXV7002DP фирмы Freescale Semiconductor Inc (широкий диапазон измеряемых протечек).

На установке тестируется арматура широкого диапазона геометрических размеров и различных классов. Это потребовало улучшения метрологические характеристики используемых промышленных датчиков MLH250PSB01A и MPXV7002DP за счет специально разработанных алгоритмов обработки текущей информации с датчиков давления и температуре. Решений о величине протечки формировалось за счет относительности изменения фиксируемых параметров и интегрирования на протяжении известного периода. Вместе с оптимизацией постоянных времени цифровых фильтров измерительного тракта определением стационарности, вышесказанное позволило увеличить точность и чувствительность предложенного технического решения измерения величины протечки.

Для определения стационарности был выбран критерий серий. Это позволило уменьшить требования к вычислительным ресурсам микропроцессорного модуля, а также избавило от требования нормальности случайных процессов попадающих в измерительный тракт. С помощью критерия серий обрабатывалась информация о текущем давлении и температуре, определялась скорость изменения сигнала и устанавливались оптимальные параметры фильтра усреднения, которые позволяли работать измерительной схеме в области минимального квадратичного отклонения. Предложенный ряд подходов к построению преобразователей измерения протечек запорной арматуры позволяет на основании единого цифрового блока определять класс арматуры. Точность измерения первичных преобразователей определяется стабильностью условий их эксплуатации и точностью ввода исходной информации.

Представленные результаты получены в результате выполнения хозяйдоговора ХД 24-079 «Разработка цифрового счетчика протечек». Разработанные приборы для измерения протечек запорной арматуры успешно прошли промышленные испытания и внедрены на ОАО «ГродноАзот».

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Сеймов, С.В. Испытания трубопроводной арматуры / С.В. Сеймов, В.А. Калашников, Б.П. Железнов. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 162 с. (Библиотека по испытаниям и контролю качества).

2 Пат. 4,033,175 США МКИ G01M 003/32. Gas leakage measuring device / Shiwaku; Takayuki (Япония); Miyazaki; Takeshi (Япония); Mitutoyo Manufacturing Co., Ltd. № 50-114974; Заявл. 18.09.1975; Опубл. 11.05.1976; НКИ 73/49.2. – 18с.