

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Исследование растворимости в воде систем $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навукі. - 1999. - № 2. - С. 114 – 117.
2. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. – Изд. 3 – е пер. и доп. - Л.: Химия, 1972. - 464 с.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 1. – Изд. 3-е пер. и доп. – Л.: Химия, 1970. – 1006 с.
4. Соколовский А.А.. Усовершенствование графических расчетов по диаграммам растворимости четырехкомпонентных систем // ЖПХ. - 1956. – Т. 29, № 5. – С. 743 – 752.

УДК 661.635

Н. И. Воробьев, профессор;
 М. Т. Соколов, доцент;
 Г. Х. Черчес, ст. науч. сотр.;
 Н. В. Гребенько, доцент

БЕЛОРУССКИЕ ФОСФОРИТЫ – НОВЫЙ ВИД ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Belarussian phosphorites may be used as the raw materials for production of phosphoric acid, phosphoric and complex fertilizers.

Современное сельскохозяйственное производство невозможно без применения минеральных удобрений, одним из видов которых являются фосфорные удобрения. В настоящее время потребность Республики Беларусь в фосфорных удобрениях составляет 220-250 тыс. т в год в пересчете на 100% P_2O_5 .

Единственным производителем фосфорных удобрений в республике является Гомельский химический завод (ГХЗ), мощность которого составляет 150 тыс. т в год 100% P_2O_5 . Сырьем для получения фосфорных удобрений на ГХЗ служит апатитовый концентрат Хибинского месторождения, импортируемый из России по цене 78 долларов США за 1 тонну. Анализ ситуации, сложившейся на сырьевом фосфатном рынке СНГ в настоящее время, приводит к заключению о необходимости включения в самом близком будущем в промышленную переработку еще недавно считавшихся «неперспективными» местных месторождений. Два крупнейших поставщика фосфатного сырья в бывшем СССР – комбинат «Апатит» и ПО «Кара-Тау» по ряду причин

(территориальная отдаленность, ухудшающееся качество добываемой руды и, как следствие, растущие цены на концентрат, неритмичность поставок) уже не могут рассматриваться в роли долгосрочных партнеров для ГХЗ.

Из четырех разведанных в той или иной степени республиканских месторождений фосфоритов наибольший интерес по запасам, условиям залегания и добычи представляет месторождение «Мстиславль» Могилевской области. Общие запасы фосфоритов данного месторождения оцениваются в 175 млн. тонн.

Фосфориты Мстиславльского месторождения представляют собой скрытокристаллические стяжения фосфатного минерала, который цементируют вмещающие глауконито-кварцевые пески и образуют желваки неправильной формы размером от 0,5 до 6,0 и более сантиметров. Руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового геолого-промышленного типа, для которого характерны невысокие значения по содержанию P_2O_5 (от 6 до 13%).

Фосфатные минералы фосфоритов Мстиславльского месторождения относятся к группе апатитов, характеризуются скрытокристаллической микроструктурой и широким спектром изоморфных замещений (в основном за счет CO_3^{2-} , F^- , OH^-).

В качестве минералов-примесей в рудах Мстиславльского месторождения присутствуют кварц, глауконит, полевой шпат, кальцит.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа проб мытого продукта (МК) (пробы 1, 2) и флотоконцентратов (ФК) (пробы 3-6)*.

Таблица 1

**Химический состав проб мытого продукта и флотоконцентратов
Мстиславльского месторождения**

Фосфорит и флотоконцентрат	Содержание, %										
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	F	SO_3	H_2O	н. о.	п.п.п
МК-1	9,65	16,50	0,64	1,40	1,47	63,90	1,10	0,79	0,47	1,36	8,38
МК-2	16,44	27,66	0,72	2,05	1,80	45,56	1,87	1,02	0,79	1,12	6,80
ФК-1	20,53	34,76	1,30	2,40	2,05	26,20	2,19	1,22	0,83	0,67	8,70
ФК-2	21,37	36,21	0,86	2,61	1,43	23,85	2,34	1,82	0,65	0,99	8,92
ФК-3	23,85	39,85	1,08	2,28	1,53	16,80	2,70	1,95	0,44	0,73	9,45
ФК-4	26,96	43,81	0,96	1,76	1,20	8,14	3,25	2,45	0,50	0,59	10,33

*) Пробы мытого концентрата представлены Институтом геологических наук НАНБ, пробы флотоконцентратов получены в Институте общей и неорганической химии НАНБ при флотационном обогащении Мстиславльских фосфоритов.

Химический анализ проводился в БГТУ по методикам, принятым в качестве стандартных при определении состава природных фосфатов [1].

Рентгенофазовый анализ указывает на наличие в представленных образцах следующих фаз: α -кварц ($d = 3,34(100)$; $4,26(35)$; $1,81(17)$), фторапатит ($d = 2,80(100)$; $3,44(40)$; $1,83(30)$), кальцит ($d = 3,03(100)$; $3,86(12)$; $2,23(18)$), доломит ($d = 2,89(100)$; $2,19(30)$; $1,78(30)$), франколит ($d = 2,69(100)$). Отличие представленных проб состоит в количественном содержании обнаруженных фаз.

Инфракрасная спектроскопия подтвердила наличие фаз, идентифицированных с помощью рентгенофазового анализа, а также было установлено наличие в пробах глауконита $K_{1-x}\{(Al,Fe)_2[Al_{1-x}Si_{3+x}O_8](OH)_2\}$, частоты поглощения, cm^{-1} : 405, 470, 520, 590, 650, 695, 780, 810, 1100, 1200, 1640, 3470, 3630.

При определении возможности химической переработки природных фосфатов, кроме информации о содержании P_2O_5 , CaO, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 и способах обогащения, важной является информация о содержании и вещественном составе фторсодержащих соединений.

Анализ данных табл. 1. указывает на то, что в представленных пробах молярное соотношение F : P_2O_5 , характерное для стехиометрического фторапатита (2/3), значительно превышено. Вероятнее всего, избыточный фтор (по отношению к $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$) входит в состав флюорита – CaF_2 (рефлексы, $d = 3,153(94)$; $1,93(100)$).

В настоящее время в химической промышленности используются, в основном, два способа переработки фосфатных руд: кислотный и термический, причем кислотным способом перерабатывается 70-80% всей руды [2].

Каждый из этих двух способов обладает своими достоинствами и недостатками. Основным недостатком кислотного метода, с точки зрения полноты использования природных ресурсов фосфора, являются предъявляемые им жесткие требования к качеству сырья [3]. С другой стороны, кислотные методы просты, значительно менее энергоемки, чем термические и, как следствие, себестоимость 1 т P_2O_5 в продуктах кислотной переработки заметно ниже, чем в термических. Но это – при условии применимости к данному типу руды кислотного разложения.

Проблема вовлечения в промышленную переработку природных фосфатных руд белорусских месторождений осложняется низким качеством сырья. При этом кондиционным сырьем для кислотной пере-

работки считаются природные фосфаты не только с высокой концентрацией фосфора (по действующим ТУ и ГОСТам минимально допустимая для сернокислотной экстракции массовая доля P_2O_5 равна 24%, для азотнокислотной – 22%), но и с жестким нормированием таких вредных для кислотной переработки примесей, как оксиды железа, алюминия и магния [3].

При кислотной переработке фосфоритов большинство содержащихся в них примесей переходит в раствор, что приводит к снижению качества получаемых удобрений, к увеличению потерь фосфора. Примеси железа и магния снижают активность жидкой фазы, в результате чего замедляется разложение фосфорита и увеличивается расход кислоты. Органические примеси (гуминовые кислоты, остатки флотационных реагентов и др.), в небольших количествах содержащиеся в фосфоритах, также относятся к нежелательным примесям при их разложении минеральными кислотами.

Как уже отмечалось, менее требовательны к качеству исходного сырья термические методы [4]. Несмотря на некоторые известные недостатки (высокая энергоемкость) используемого промышленного способа, еще недавно считалось [5, 6], что термические способы более перспективны, так как позволяют более полно использовать имеющиеся сырьевые ресурсы.

Учитывая сложный состав фосфоритов Мстиславльского месторождения, а также сложности, возникающие на стадии его флотационного обогащения (оценка ИОНХ НАН РБ), в данной работе были исследованы как термические, так и кислотные методы переработки различных концентратов данного месторождения.

Из достаточно широкого спектра термических методов были выбраны, как наиболее подходящие для данного типа руды, гидротермическое обесфторивание, кислотно-термическая переработка и электротермическое восстановление.

Гидротермическая переработка природных фосфатов, содержащих фторапатит, заключается в обработке их водяным паром в присутствии кремнезема при высоких температурах (выше $1000^\circ C$). Водяной пар и диоксид кремния играют в этом процессе роль химических реагентов, в результате воздействия которых фтор переходит в виде HF в газовую фазу, а фосфаты превращаются в продукты, легко усвояемые растениями и животными [7].

Результаты термодинамического анализа процесса гидротермического обесфторивания флотоконцентратов указывают на то, что высокой степени удаления фтора можно достичь при температурах 1350-

1450° С, т. е. ведя процесс обесфторивания в расплаве. При этом энергозатраты на получение 1 т обесфторенного продукта составят ~ 1,85 МВт · ч.

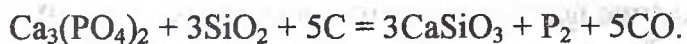
Экспериментальное исследование процесса обесфторивания проводили на установке, включающей трубчатую печь, систему напуска и увлажнения воздуха, систему контроля и регулировки температуры. Исследование проводили в диапазоне температур 900-1300° С с предварительно гранулированным флотоконцентратом. Было установлено, что, несмотря на достаточно длительное время выдержки – 30 мин, степень обесфторивания не превышала 23%. В то же время доля P₂O₅, растворимого в 0,4% HCl, составляла от 87 до 99% от общего количества P₂O₅ в продукте.

Сущность кислотно-термического метода переработки заключается в том, что к фосфориту, перерабатываемому гидротермическим методом, добавляют перед термообработкой фосфорную кислоту. При этом интенсифицируется процесс обесфторивания, повышается концентрация полезного компонента в продукте, снижается температура обжига.

Результаты термодинамического расчета системы флотоконцентрат-ортофосфорная кислота показывают, что уже при 800° С наиболее термодинамически вероятным фосфорсодержащим соединением будет пирофосфат кальция (Ca₂P₂O₇). Полное обесфторивание в данной системе возможно уже при 1200° С, при этом продукт представляет собой смесь пирофосфата кальция с ортофосфатом и кремнеземом. Расчетные энергозатраты на получение 1 т продукта оцениваются на уровне 0,18 МВт · ч.

В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что при соотношении CaO : P₂O₅ = 2, времени выдержки 60 мин возможно получение продукта с содержанием P₂O₅ 41,98-44,36 мас. дол.%, при этом 95-99% P₂O₅ от общего его содержания растворимы в 0,4% HCl. Остаточное содержание фтора в продукте было на уровне 0,02-0,05 мас. дол.%. Фазовый состав продуктов кислотно-термической переработки, как и предсказывал термодинамический анализ, представляет собой смесь Ca₂P₂O₇, Ca₃(PO₄)₂, Ca₁₀F(PO₄)₆ и α-SiO₂.

Сущность электротермического восстановления заключается в том, что при нагревании смеси фосфорита, кварцита и кокса до температур 1500-1600° С протекает реакция



Фосфор конденсируют из обжигового газа и направляют на дальнейшую переработку в фосфорную кислоту.

Термодинамический анализ системы показал, что полное восстановление фосфатов до P_2 следует ожидать при температурах 1500-1550° С. Основным продуктом конденсированной фазы, вероятнее всего, будет метасиликат кальция – $CaSiO_3$. Расчетами установлено, что энергозатраты на получение 1 т фосфора составят 12,63 МВт·ч.

Экспериментальное исследование проводили в интервале температур 1400-1600° С, модуль кислотности варьировали от 0,8 до 1,2, время выдержки – 30-60 мин, избыток кокса – 10% от стехиометрии.

Было установлено, что восстановление фосфора в системе фосфорит-кварцит-кокс начинается при температуре 1200° С. При модуле кислотности, равном 1,0, времени выдержки 30 мин и температурах 1550-1600° С возможно практически полное извлечение фосфора (93-95%) в газовую фазу.

Вторым этапом работы явилась отработка технологического режима кислотного разложения фосфоритов Республики Беларусь для получения экстракционной фосфорной кислоты и ее переработка в комплексные удобрения.

Кислотный способ переработки фосфоритов основан на разложении флотоконцентратов серной кислотой с получением экстракционной фосфорной кислоты. Для получения ЭФК сернокислотным разложением фосфоритов по дигидратному режиму использовали циклический метод имитации непрерывного способа с трехкратной промывкой фосфогипса.

В каждом цикле проводили четыре опыта, используя в качестве раствора разбавления в первом опыте воду, а в следующих опытах – смесь продукционной кислоты и фильтрата после первой промывки фосфогипса. Для промывки фосфогипса в первом опыте использовалась вода, в последующих опытах – последовательно фильтраты после второй и третьей промывки фосфогипса и вода. Кроме этого, исследование влияния технологических параметров на показатели процесса проводили с использованием в качестве раствора разбавления и растворов для промывки фосфогипса модельных растворов с заданным содержанием основных компонентов. Все фильтраты и осадки анализировали на содержание основных компонентов по стандартным методикам [1]. По результатам анализов рассчитывали технологические показатели процесса: коэффициент извлечения P_2O_5 в жидкую фазу,

коэффициент эффективности отмывки фосфогипса, коэффициент технологического выхода, гипсовое число и другие.

Процесс получения ЭФК изучен в зависимости от содержания P_2O_5 в концентрате (20-28%), нормы серной кислоты (98-105% в расчете на суммарное содержание CaO и MgO в концентрате), отношения Ж : Т в продукционной пульпе (1,7-2,5), продолжительности разложения (2-5 ч). Температуру поддерживали в пределах $75 \pm 5^\circ C$.

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели процесса сернокислотного разложения концентратов белорусских фосфоритов

Параметры, показатели	Концентрат				
	ФК-1	ФК-1	ФК-2	ФК-3	ФК-4
Норма H_2SO_4 , %	100	100	100	100	100
Продолжительность, ч	2	5	5	5	5
Коэффициент извлечения P_2O_5 в жидкую фазу, %	97,80	98,80	97,10	98,30	97,90
Коэффициент эффективности отмывки фосфогипса, %	99,00	99,00	99,40	98,30	98,20
Коэффициент технологического выхода, %	99,00	99,00	99,40	98,30	98,20
Отношение Ж : Т в продукционной пульпе	96,80	97,80	96,50	97,10	96,20
Гипсовое число	2,20	2,15	1,90	2,00	2,40
Химический состав ЭФК, %	1,30	1,38	1,36	1,40	1,48
P_2O_5	23,24	24,12	26,78	25,83	26,00
CaO	0,53	0,67	0,40	0,16	0
MgO	1,30	0,82	0,60	1,35	0,02
Fe_2O_3	2,93	2,61	3,43	2,51	0,74
Al_2O_3	2,11	2,12	--	1,11	1,63
F	0,26	0,67	0,67	--	0,93
SO_3	7,85	8,31	4,41	3,69	1,36

Во всех опытах степень разложения фосфорита достигала высоких значений – 97-99%, степень отмывки фосфогипса при этом составляла 98,2-99,4%. Таким образом, технологический выход P_2O_5 при переработке концентратов белорусских фосфоритов достигает 96,2-97,8%.

При исследовании влияния основных технологических параметров на показатели процесса установлено, что химический состав ЭФК как по P_2O_5 , так и по основным примесям, в первую очередь определяется составом исходного концентрата. В первых трех партиях концентратов (образцы ФК-1-3) содержание P_2O_5 было сравнительно невысоким, а Fe_2O_3 и Al_2O_3 , напротив, повышенным. В связи с этим суммарное содержание полуторных оксидов металлов по отношению к содержанию P_2O_5 составляло 16-22%.

При разложении концентратов с более высоким содержанием P_2O_5 и более низким содержанием полуторных оксидов (образцы ФК-3,4, табл. 2) получена более концентрированная ЭФК, содержащая меньшее количество соединений железа и алюминия. Суммарное содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 по отношению к содержанию P_2O_5 в продукционной ЭФК составило 9,8%. Результаты позволяют заключить, что для получения ЭФК могут быть использованы концентраты белорусских фосфоритов, содержащие 27-28% P_2O_5 и не более 3% $Fe_2O_3+Al_2O_3$.

При стехиометрической и более высокой норме серной кислоты содержание SO_3 в продукционной ЭФК циклических опытов превышало допустимый уровень. Причиной этого могло явиться достаточно высокое содержание SO_3 в концентрате. Изменяя норму серной кислоты и количество SO_3 в растворе разбавления, удалось уменьшить содержание SO_3 в ЭФК.

Поскольку для производства многих видов удобрений требуется ЭФК более высокой концентрации, чем получаемая сернокислотной экстракцией фосфатных концентратов, была изучена возможность концентрирования ЭФК из белорусских фосфоритов путем ее упаривания.

Для исследования использовали образцы ЭФК разного состава, полученные из различных партий концентратов. Упаривание осуществляли при нагревании кислоты до температуры кипения. Степень упарки контролировали по количеству выпаренной воды. В результате упарки были получены образцы ЭФК с содержанием P_2O_5 45-54%. При этом наблюдалось образование осадка, количество которого не превышало 4% от массы кислоты. Характерной особенностью упарки

ЭФК явилось загустевание кислоты при увеличении концентрации более 50%, поэтому фосфорная кислота может быть упарена до концентрации 45-48%. Для получения экстракционной фосфорной кислоты и ее упарки рекомендуются нормы технологического режима, представленные в табл. 3.

Третьим этапом работ явилась отработка технологического режима получения комплексных удобрений на основе белорусских фосфоритов.

В качестве основного метода переработки белорусских фосфоритов на комплексные удобрения был выбран метод сернокислотного разложения с получением экстракционной фосфорной кислоты и последующей переработкой ее на аммофос. Это обусловлено тем, что на Гомельском химическом заводе уже действуют аналогичные производства, в связи с чем внедрение белорусских фосфоритов в качестве исходного сырья для получения фосфорных удобрений может быть осуществлено на действующем оборудовании и не потребует дополнительных капитальных вложений.

Таблица 3

Нормы технологического режима производства фосфорной кислоты из фосфоритов

Показатели	Значение параметра
Расход H_2SO_4 , % (от стехиометрической нормы)	98-100
Температура экстракции, °С	75-80
Продолжительность экстракции, ч	5-6
Концентрация H_2SO_4 (своб.) в жидкой фазе пульпы, %	2,0-2,5
Концентрация продукционной фосфорной кислоты, % P_2O_5	24-26
Коэффициент разложения Кр, %	97-99
Коэффициент отмывки P_2O_5 Кот, %	98-99
Коэффициент выхода P_2O_5 , %	95-98
Концентрация упаренной кислоты, %	45-48

Получение аммофоса осуществлялось следующим образом: упаренную ЭФК разбавляли водой до концентрации 32-43% и нейтрализовали газообразным аммиаком до конечного значения рН 3,6-5,5. Продолжительность аммонизации составляла 15-20 мин. Полученные образцы аммофоса анализировали на содержание водорастворимого и усвояемого P_2O_5 и аммонийного азота по стандартным методикам [1].

Химический состав аммофоса, полученного нейтрализацией фосфорной кислоты газообразным аммиаком, представлен в табл. 4.

Условия получения и химический состав аммофоса

Содержание P_2O_5 в ЭФК, %	рН аммонизации	Состав аммофоса, %		
		содержание P_2O_5		Содержание N аммонийного
		водорастворимого	усвояемого	
32	4,8	44,8	--	9,0
42	4,2	48,3	57,2	9,1
43	3,6	48,8	56,2	9,0

При аммонизации были получены образцы аммофоса, которые по содержанию основных компонентов соответствуют требованиям ГОСТа 18978-85 на аммофос марки Б I сорта. Характерной особенностью процесса аммонизации явилось загустевание пульпы при повышении концентрации кислоты до 42-43%, что не позволило провести аммонизацию этой кислоты до более высоких значений рН.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы.

1. Гидротермической переработкой флотоконцентратов Мстиславльского месторождения, проводимой в режиме спекания, можно получить продукт с содержанием $P_2O_{5\text{общ}}$ 27,5-28,5%; при этом 90-95% P_2O_5 растворимы в 0,4% HCl. Остаточное содержание фтора велико и находится на уровне 2,4-2,6%. Для более полного обезфторивания необходимо вести процесс в расплаве при температуре 1450-1500° С.

2. Продукт кислотно-термической переработки при мольном отношении СаО к P_2O_5 , равном 2, с содержанием $P_2O_{5\text{общ}}$ 42,0-44,0% и P_2O_5 , растворимого в 0,4% HCl 95-99%, представляет большой практический интерес и как удобрение, и как кормовая добавка, так как остаточное содержание фтора в нем не превышает 0,05%.

3. Электротермический способ получения элементарного фосфора из флотоконцентрата и мытого концентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения представляет практический интерес, так как основные показатели процесса (энергозатраты, степень извлечения) находятся на уровне соответствующих показателей освоенного промышленностью электротермического способа переработки фосфоритов Кара-Тау (Казахстан, г. Чемкент и г. Джамбул).

4. Сернокислотным способом разложения флотоконцентратов получается экстракционная фосфорная кислота концентрации по P_2O_5 23-26%, которая может быть упарена до концентрации 48% P_2O_5 . Степень извлечения P_2O_5 достигает 97-99%. На основе ЭФК, полученной из флотоконцентратов белорусских фосфоритов, может быть получен аммофос, который по содержанию основных компонентов соответствует требованиям ГОСТ на аммофос марки Б.

Выполненные исследования показали, что все методы переработки белорусских фосфоритов технически осуществимы, однако наиболее перспективным из них является метод сернокислотного разложения с получением экстракционной фосфорной кислоты и последующей переработкой ее на аммофос. Использование в качестве исходного сырья для получения фосфорной кислоты фосфоритов Республики Беларусь на Гомельском химическом заводе и ЭФК в производстве аммофоса не потребует существенных изменений в существующем производстве, и перевод цехов на использование в качестве сырья белорусских фосфоритов может быть осуществлен с минимальными затратами на реконструкцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
2. Джонс Э.Д. Роль фосфора в экономике США // В кн. Фосфор в окружающей среде / Под ред. Э. Гриффита и др. – М.: Мир, 1997. – С. 732.
3. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – Л.: Химия, 1972. – 312 с.
4. Ершов В.А. Исследование процесса электротермической переработки фосфоритов Кара-Тау // Дис. док. техн. наук. – Л., 1973. – 381 с.
5. Вольфович В.И. Фосфор в природе и технике // Вестник АН СССР, 1977. – № 6. – С. 22.
6. Энерготехнологические методы переработки фосфоритов Кара-Тау. Обзор информации // Сер. Энерготехнологические процессы в химической промышленности. – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – С. 6.
7. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства / Под ред. С.И. Вольфовича и др. – М.: Химия, 1964. – 171 с.