

УДК 661.833

О. Б. Дормешкин, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе (БГТУ);**А. Н. Гаврилюк**, ассистент (БГТУ);**Г. Х. Черчес**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС
ПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Исследован фазовый состав различных источников фосфатного сырья. На основании балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав исследуемых природных фосфатов. Выполнен сравнительный анализ технологических показателей производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с учетом фазового состава альтернативных видов фосфатного сырья.

Researches on definition of phase structure of various sources of phosphate raw materials were carried. The possible material compositions of the studied natural phosphate are calculated on the basis of cations and anions balance according their charge. Comparative analyses of technological parameters of the production of phosphoric acid during the transition to alternative forms of phosphate raw materials is executed.

Введение. Производство комплексных удобрений является наиболее прогрессивной отраслью основной химии. Разнообразие вариантов комбинирования элементов в их составе (N, P, K) определяет многообразие видов этих удобрений. Именно применение комплексных удобрений позволит на 65–70% снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически очень трудно при использовании простых форм удобрений.

Единственным производителем комплексных удобрений в Республике Беларусь является ОАО «Гомельский химический завод». Проблема производства фосфорных удобрений Беларуси заключается в том, что месторождения республики (Мстиславское, Ореховское) залегают в сложных геологических условиях и характеризуются низким содержанием полезного компонента (5–12% по P_2O_5). В связи с этим технология изначально разрабатывалась под использование апатитового концентрата, поставляемого российской компанией «Фосагро», т. е. Кировский апатитовый концентрат. Однако запасы данного месторождения значительно истощены, поэтому начиная с 2005 г. на предприятии возникают проблемы, связанные с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок. Это обусловлено существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание P_2O_5 в фосфатной руде Кировского месторождения сократилось с 18,01 до 14,39 мас. %, что, в свою очередь, привело к снижению степени извлечения фосфора в товарный продукт на 4%, резкому возрастанию в 3,5 раза расхода флотационных реагентов [1].

Данная ситуация потребовала поиска иных поставщиков фосфатного сырья, одним из которых явилась российская компания «Еврохим», в состав которой входит Ковдорский горно-обогатительный комбинат (Мурманская область), на базе которого ведется добыча апатитовых концентратов. Планировалось, что с завершением строительства новой обогатительной фабрики компания получит возможность экспортировать фосфорное сырье на ОАО «Гомельский химический завод». На Ковдорском горно-обогатительном комбинате действующая мощность по производству апатитового концентрата, содержащего 38 мас. % P_2O_5 , к 2010 г. составила 2,4 млн. т, а с 2025 по 2050 г. мощность будет снижаться и составит только 1,8 млн. т в год.

В 2011 г. ОАО «Гомельский химический завод» в очередной раз столкнулся с дефицитом поставок фосфатного сырья из России, поэтому для загрузки производственных мощностей было заключено ряд контрактов на поставку сырья из Марокко, Иордании, Сирии и Казахстана. Кроме того, прорабатываются варианты поставки фосфатного сырья из Венесуэлы, Вьетнама и ряда других Африканских стран и стран Юго-Восточной Азии.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что на современном этапе становится необходимым расширение фосфатно-сырьевой базы путем вовлечения в переработку фосфатов новых месторождений, что является одной из актуальных задач как белорусских, так и российских производителей фосфорсодержащих минеральных удобрений. Не менее актуальным вопросом является оценка технической и экономической целесообразности вовлечения низкосортного фосфатного сырья в промышленную переработку.

Как показал опыт ОАО «Гомельский химический завод», переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенного изменения всего технологического режима и в отдельных случаях приводит к тяжелым аварийным ситуациям и остановке производства.

Сотрудниками кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии по заказу ОАО «Гомельский химический завод» выполнен комплекс исследований по установлению влияния видов фосфатного сырья на технологический процесс и технико-экономические показатели получения экстракционной фосфатной кислоты и комплексных удобрений.

Основная часть. Объектами исследования являлись апатитовые концентраты Кировского и Ковдорского месторождений, североафриканские фосфориты месторождений Алжира, Марокко и Туниса, а также ближневосточные фосфориты месторождений Иордании и Сирии.

Образцы фосфатных руд исследованы методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker, ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS компании NICOLET (США) в области 300–4000 см⁻¹.

Как показали результаты исследований, основной фазой всех образцов фосфатов является фторапатит, в некоторых возможно присутствие фторгидроксиапатита или фторгидроксикарбонатапатита. Эти апатиты близки по рентгенографическим данным и однозначно методом рентгенофазового анализа не идентифицируются. На присутствие гидроксиапатита указывает наличие в ИК-спектрах кировского и ковдорского апатитов, а также фосфорита из Марокко полосы при 3540 см⁻¹, характерной для валентных колебаний группы ОН, хотя не исключено присутствие других минералов, содержащих гидроксогруппы. В ИК-спектрах всех фосфатов имеются полосы разной интенсивности и формы в области 1430–1460 см⁻¹, характерной для валентных колебаний карбонат-иона. По структуре эти полосы несколько отличаются от полос, имеющих в ИК-спектрах доломита и кальцита, и близки полосам, присутствующим в ИК-спектрах карбонатапатитов, что позволило сделать выводы об их присутствии.

На основании данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, а также результатов химического анализа выполнены балансы по катионам и анионам с учетом их заряда и рассчитан фазовый состав исследуемых природных фосфатов.

В табл. 1–3 приведена методика расчета применительно к кировскому апатиту. В частности, по данным химического анализа рассчитывалось химическое количество элементов (табл. 1) и зарядов соответствующих им ионов, присутствие которых наиболее вероятно (табл. 2). При расчете количества компонентов и содержания фаз использованы неокругленные значения молярных масс. Число значащих цифр определялось значением количества компонента, содержание которого в образце минимально, а также компонентов, оставшихся в избытке или недостатке при расчете содержания фаз. В данном примере суммарный заряд катионов превышает суммарный заряд анионов на некоторую величину Δ, что в свою очередь указывает на возможность присутствия в эквивалентном количестве ионов ОН в виде конституционной воды, входящей в состав основных солей.

Таблица 1

Результаты расчета химического количества компонента

Результаты химического анализа в расчете на оксиды или элементы		Рассчитанные данные химического количества компонента	
компонент	мас. %	компонент	моль
H ₂ O	0,22	–	–
P ₂ O ₅	39,16	P	0,55177
CaO	50,32	CaO	0,89733
MgO	0,09	MgO	0,00223
F	3,27	F	0,17212
Fe ₂ O ₃	0,54	Fe	0,00676
Al ₂ O ₃	1,63	Al	0,03197
SO ₃	0,10	SO ₃	0,00125
SiO ₂	1,00	SiO ₂	0,01664
CO ₂	Отс.	–	–
K ₂ O	0,032	K	0,00068
Na ₂ O	0,29	Na	0,00936
Cl	0,16	Cl	0,00451
Н.о.	0,19	SiO ₂	0,00316
Σ	97,00		
Σ (без н.о.)	96,18		

По соотношению элементов, присутствующих в наибольшем количестве (Ca, P, F), можно полагать, что основной фазой данного фосфатного сырья является фторапатит. В то же время более высокое по сравнению с фторапатитом соотношение P : F и Ca : F указывает на возможное присутствие хлор- и гидроксиапатита или их смеси. Соотношение Ca : P незначительно меньше, чем в апатитах, поэтому присутствие других кальцийсодержащих фаз маловероятно, однако не исключает наличия небольшого количества других фосфорсодержащих фаз.

Таблица 2
Результаты расчета баланса зарядов ионов

Катионы		Анионы	
компонент	моль	компонент	моль
Ca ²⁺	1,79466	PO ₄ ³⁻	1,65531
Mg ²⁺	0,00446	F ⁻	0,17212
Fe ³⁺	0,02028	SO ₄ ²⁻	0,00250
Al ³⁺	0,09591	SiO ₃ ²⁻	0,03328
K ⁺	0,00068	без н.о.	0,02696
Na ⁺	0,00936	Cl ⁻	0,00451
Σ	1,92535	Σ (без н.о.)	1,86140
		Δ	0,06395
Δ = OH; в расчете на H ₂ O 0,031975 моль, или 0,58 мас. %			
		Варианты	
		вместо SiO ₃ ²⁻	
		SiO ₄ ⁴⁻	0,06656
		без н.о.	0,05392
		Σ (без н.о.)	1,88836
		Δ	0,03699
Δ = OH; в расчете на H ₂ O 0,01850 моль, или 0,33 мас. %			

Расчет количества предполагаемой фазы проводился в большинстве случаев по компоненту, присутствующему в недостатке, с учетом того, чтобы избыток или недостаток другого компонента был минимальным. Избыточное количество оставшихся компонентов использовалось далее для расчета других фаз. При снижении избыточного количества оставшихся компонентов до величин, не превышающих 0,5% в пересчете на оксид, расчеты завершались.

В рассматриваемом примере (табл. 3) количество основной фазы Ca₅(PO₄)₃F, рассчитанное по фтору, равно 0,17212 моль. Избыток оставшихся компонентов составляет: фосфора – 0,55177 – 0,17212 · 3 = 0,03541 моль, кальция – 0,89733 – 0,17212 · 5 = 0,03673 моль. Количество следующей фазы Ca₅(PO₄)₃OH, рассчитанное

по оставшемуся избытку кальция, составляет 0,03673 : 5 = 0,00735 моль. Фосфор остается в избытке в количестве 0,03541 – 0,03673 · 0,6 = 0,01337 моль. Далее рассчитывали содержание фаз возможных примесей: нефелина (Na, K)AlSiO₄, эгирина NaFe(SiO₃)₂, кварца, фосфата алюминия. Количество кварца приняли равным количеству нерастворимого остатка в расчете на SiO₂. Количество (Na, K)AlSiO₄, рассчитанное по сумме натрия и калия, составляет 0,01004 моль. При этом остаются в избытке алюминий и кремний: Al – в количестве 0,03197 – 0,01004 = 0,2193 моль, Si – в количестве 0,01664 – 0,00316 – 0,01004 = 0,00344 моль. По этому избытку кремния рассчитывали количество NaFe(SiO₃)₂ – 0,00344 : 2 = 0,00172 моль. Хотя все количество натрия было использовано при расчете содержания предыдущей фазы, его недостаток в расчете на оксид составляет незначительную величину – 0,05%. Избыток железа составляет 0,00676 – 0,00172 = 0,00504 моль. Содержание AlPO₄ рассчитывали по избытку фосфора, равному 0,01337 моль. Алюминий при этом находится в избытке в количестве 0,02193 – 0,01337 = 0,00856 моль. Содержание оставшихся компонентов составляет менее 0,5% в расчете на оксиды. Отклонение суммарного содержания фаз от суммы исходных компонентов составило около 2%, что является приемлемым для данного расчета.

Для идентификации и расчета содержания примесей, кроме данных химического и рентгенофазового анализов, дополнительно использовались литературные сведения, поскольку из-за малой интенсивности рефлексов примесей на рентгенограммах можно говорить только о вероятности присутствия отдельных фаз. Примеси, включающие компоненты в количестве менее ~0,5%, учитывались в расчете состава не всех образцов.

Таблица 3

Результаты расчета содержания фаз

Фаза	Содержание фазы			Избыток или недостаток (–) компонента		
	рассчитано по компоненту	моль	мас. %	компонент	моль	мас. % в расчете на оксид
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	по F	0,17212	86,80	P Ca	0,03541 0,03673	–
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	по изб. Ca	0,00735	3,69	P	0,01337	–
(Na, K)AlSiO ₄	по Na и K	0,01004	1,44	Al Si	0,02193 0,00344	–
NaFe(SiO ₃) ₂	по изб. Si	0,00172	0,40	Na Fe	–0,00172 0,00504	–0,05 0,4
SiO ₂	по н.о.	0,00316	0,19	–	–	–
AlPO ₄	по изб. P	0,01337	1,63	Al	0,00856	0,44
<i>Итого</i>			94,15			

Полная расшифровка рентгенограмм (описание фаз) проводилась с использованием базы данных JCPDS International Centre for Diffraction Data.

На основании полученных данных по составу исходного фосфатного сырья (табл. 4) и рассчитанных материальных балансов был проведен анализ влияния различных видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных минеральных удобрений (табл. 5).

Данные по основным технологическим показателям производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья [2, 3] позволили сделать следующие выводы:

– переход на альтернативные виды сырья приводит к существенному возрастанию количества пульпы, направляемой на стадию фильтрации (на 500–630 кг пульпы на 1 т фосфатного сырья или на 20–25 т в час), и увеличению нагрузки на фильтры; кроме того, при выполнении расчетов не учитывалось существенное ухудшение реологических и химико-технологических свойств образующихся на стадии экстракции суспензий (вязкость, текучесть, фильтруемость), обусловленных повышенным содержанием соединений магния и кремнефторидов натрия, образованием геля кремниевой кислоты, поэтому практические показатели процесса фильтрации при переходе на альтернативные виды сырья будут существенно ниже;

– возрастание количества циркуляционной пульпы, направляемой в экстрактор, при переходе на альтернативные виды сырья достигает 5 т на 1 т фосфатного сырья (или до 200 т в час), что с учетом среднего удельного веса пульпы, равного $1,5 \text{ т/м}^3$, составляет 133 м^3 ; таким образом, за счет увеличения количества циркуляционной пульпы полезный объем экстрактора снижается на 15%;

– существенное уменьшение в 1,5–2 раза количества выделяющихся в газовую фазу при разложении соединений фтора (с 21,07 до 9,72 кг на 1 т фосфатного сырья) вызывает снижение количества выделяемого на стадии абсорбционной очистки фтора и, как следствие, уменьшение количества получаемых в виде товарной продукции фторосолей.

Кроме того, недостаток фтора приводит к дебалансу соотношения $F : \text{SiO}_2$ в экстракционной пульпе, возрастанию количества свободной (несвязанной) кремниевой кислоты и дополнительному ухудшению процесса фильтрации и упарки (в виде отложений на трубопроводах, газоходах и греющих поверхностях);

– снижение концентрации продукционной кислоты с 32 до 25–27%, а также возрастание массы испаряющейся воды служит причиной возрастания энергозатрат при последующей упарке и переработке продукционной кислоты в производстве комплексных удобрений на основе фосфатов аммония.

Таблица 4

Фазовый состав исследуемых природных фосфатов

Фосфатное сырье	Основные фазы	Фазы примесей
Апатиты		
Кировский апатит	Фторапатит, гидроксоapatит (фторгидроксоapatит)	Нефелин, эгирин, оксид кремния, фосфат алюминия, полевые шпаты, сфен
Ковдорский апатит	Фторапатит, гидроксоapatит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)	Доломит, кальцит, оксид кремния, силикаты и гидроксосиликаты магния, флюорит
Фосфориты		
Алжирский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)	Кальцит, доломит, гипс, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, оксид кремния, полевые шпаты, глауконит
Марокканский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит), кварц	Гипс, кальцит, доломит, флюорит, силикаты кальция
Тунисский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)	Кальцит, доломит, оксид кремния, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, глауконит, эгирин, полевые шпаты, силикаты кальция
Иорданский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит), кварц	Кальцит, гипс, флюорит, эгирин, силикаты кальция
Сирийский фосфорит	Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит), кварц	Кальцит, доломит, гипс, флюорит, силикаты магния и кальция

Таблица 5

Данные по мощности производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья

Вид фосфатного сырья	Расход фосфатного сырья (натура) на 1 т производственной кислоты (на 100% P ₂ O ₅), т/т	Снижение мощности по производственной кислоте (на 100% P ₂ O ₅) при переработке 1 т фосфатного сырья, %	Производительность цеха ЦФК (при одинаковом расходе фосфатного сырья) в пересчете на тыс. т P ₂ O ₅ , т/год	Расход фосфатного сырья (по данным ЦЗЛ ГХЗ), т/ч	Относительное снижение производительности при максимально зафиксированных нагрузках по фосфатному сырью, %	Производительность цеха ЦФК (типовая технологическая нитка) в пересчете на тыс. т P ₂ O ₅ , т/год
Цех фосфорной кислоты 1-й очереди ОАО «Гомельский химический завод»						
Кировский апатит	2,645	100	110 000	46	0	110 000
Ковдорский апатит	2,914 (+0,269)	90,78 (-9,22)	99 858	40	-13,04	86 833
Сирийский фосфорит	3,520 (+0,875)	75,16 (-24,84)	82 676	31*	-33,33	55 716
Тунисский фосфорит	3,852 (+1,207)	68,67 (-31,33)	75 537	31**	-33,33	50 905
Алжирский фосфорит	3,922 (+1,277)	67,45 (-32,55)	74 195	31**	-33,33	50 001
Иорданский фосфорит	3,383 (+0,738)	78,2 (-21,8)	86 020	31**	-33,33	57 970
Кировский апатит (50%) + сирийский фосфорит (50%)	3,14 (+0,495)	84,24 (-15,76)	92 664	39	-15,21	78 562
Кировский апатит (80%) + сирийский фосфорит (20%)	2,952 (+0,307)	89,61 (-10,39)	98 571	39	-15,21	83 571
Кировский апатит (70%) + ковдорский апатит (30%)	2,874 (+0,229)	92,06 (-7,94)	101 266	40	-13,04	88 057
Ковдорский апатит (80%) + алжирский фосфорит (20%)	3,096 (+0,451)	85,46 (-14,54)	94 006	40	-13,04	81 744
Кировский апатит (50%) + алжирский фосфорит (50%)	3,327 (+0,682)	79,5 (-20,5)	87 450	40	-13,04	76 043
Ковдорский апатит (70%) + Сирия 70/30	3,070 (+0,425)	86,16 (-13,84)	94 776	39	-15,21	80 354
Ковдорский апатит (40%) + Марокко 40/60	2,971 (+0,326)	89,03 (-10,97)	97 933	42	-8,7	89 417
Цех фосфорной кислоты 2-й очереди ОАО «Гомельский химический завод»						
Кировский апатит	2,645	100	86 087	36	0	86 087
Сирийский фосфорит	3,520 (+0,875)	75,16 (-24,84)	64 703	24	-33,33	43 135
Марокканский фосфорит	3,095 (+0,45)	85,48 (-14,52)	73 587	36	0	73 587

* При переходе с кировского апатита на сирийский фосфорит, по данным обследования ЦЗЛ ГХЗ, падение подачи (расхода) по сырью за счет высокого содержания CO₂ (3,25%) составило 33,33%.

** Расход фосфоритов из Туниса, Алжира и Иордании принимается аналогичным расходу по сирийскому фосфориту, так как данные источники фосфатного сырья характеризуются повышенным содержанием CO₂ (от 2,08 до 6,32%).

Присутствие в альтернативных видах фосфатного сырья карбонатов в составе карбонатапатитов, фторгидрокарбонатапатитов, доломита, кальцита приводит к выделению на стадии разложения значительного количества углекислого газа (от 26 до 39 кг CO₂ на 1 т фосфатного сырья или до 1,04–1,56 т в час), след-

ствием чего является обильное пенообразование в экстракторе. В связи с обильным пенообразованием за счет выделения углекислого газа при использовании альтернативных видов фосфатного сырья практический объем реакционной массы в экстракторе (пульпы) должен быть снижен на 25–40%, поскольку существующий в

цехе ЦФК-1 экстрактор не обеспечит требуемой производительности, либо необходима реконструкция цеха с монтажом нового экстрактора требуемого объема и фильтра с большей поверхностью фильтрации;

– расчетное уменьшение мощности по продукционной кислоте составило от 8,66 до 27,21% (в зависимости от вида альтернативного сырья), при этом норма расхода фосфатного сырья возросла с 2,804 (для Кировского апатита) до 3,07–3,852 т/т, что в свою очередь приводит к значительному снижению количества получаемой ЭФК до 20–30 тыс. т P_2O_5 в расчете на одну типовую технологическую нитку.

Заключение. Сравнительный анализ и расчет технологических показателей производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья на основе расчета данных гипсового числа (Г) и значений выхода фосфогипса (ФГ) на 1 т P_2O_5 в продукционной фосфорной кислоте подтвердили

снижение мощности по продукционной кислоте до 25% даже в случае наличия экстрактора необходимого объема (с учетом процесса пенообразования) и обеспечения необходимой площади (производительности) фильтрации.

Литература

1. Смирнов, Ю. М. К вопросу модернизации производства хибинского апатитового концентрата / Ю. М. Смирнов // Хим. пром-сть. – 2001. – № 9. – С. 12–15.
2. Дыбина, П. В. Расчеты по технологии неорганических веществ / П. В. Дыбина, А. С. Соловьева, Ю. И. Вишняк. – М.: Высш. шк., 1967. – 524 с.
3. Позин, М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин; под ред. проф. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1977. – 496 с.

Поступила 20.02.2013