

УДК 661.833

**А. Н. Гаврилюк<sup>1</sup>, О. Б. Дормешкин<sup>1</sup>, И. А. Русак<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>ОАО «Гомельский химический завод»**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
РАЗЛИЧНЫХ МАРОК МАРОККАНСКИХ ФОСФОРИТОВ**

Исследована возможность переработки серно-кислотным разложением различных марок марокканских фосфоритов на ЭФК и комплексные удобрения. На основании полученных данных можно сделать вывод, что характер зависимостей коэффициентов разложения данных видов фосфатного сырья от концентрации серной кислоты имеет достаточно сложный вид, что обусловлено особенностями минералогического состава. При этом размер, форма и морфология образующихся кристаллов осадков существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

По результатам химического, микроскопического и рентгенофазового анализов осадков, образующихся в результате кислотного разложения предложенных видов фосфатного сырья, установлено, что оптимальными условиями проведения процесса сернокислотного разложения для фосфоритов являются: концентрация серной кислоты в жидкой фазе менее 25 мас. %, норма расхода серной кислоты 100–105%, температура 80°C, продолжительность не менее 2 ч. Установлено, что различия в количественном составе отдельных фосфорсодержащих фаз, в частности апатита и карбонатфторапатита, оказывают заметное влияние на характер, кинетику и количественные показатели процесса разложения. Наиболее приемлемым к переработке считается марокканский фосфорит марки К-9.

**Ключевые слова:** фосфориты, фазовый состав, кислотное разложение, фосфогипс, степень разложения, фаза, сульфат кальция, сульфатный режим, размер кристаллов.

**Для цитирования:** Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б., Русак И. А. Исследование особенностей сернокислотного разложения различных марок марокканских фосфоритов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 115–126.

**A. N. Hauryliuk<sup>1</sup>, O. B. Dormeshkin<sup>1</sup>, I. A. Rusak<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>OJSC “Gomel Chemical Plant”**STUDY OF THE FEATURES OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION  
OF DIFFERENT GRADES OF MOROCCA PHOSPHORITES**

The possibility of processing various grades of Moroccan phosphorites into extraction phosphoric acid and complex fertilizers by sulfuric acid decomposition has been studied. Based on the data obtained, it can be concluded that the nature of the dependences of the decomposition coefficients of these types of phosphate raw materials on the concentration of sulfuric acid have a rather complex form, which is due to the peculiarities of the mineralogical composition. At the same time, the size, shape and morphology of the precipitate crystals formed in this case differ significantly depending on the concentration of sulfuric acid used.

According to the results of chemical, microscopic and X-ray phase analyzes of sediments resulting from the acid decomposition of the proposed types of phosphate raw materials, it was found that the optimal conditions for the process of sulfuric acid decomposition for phosphorites are: the concentration of sulfuric acid in the liquid phase is less than 25 wt. %, sulfuric acid consumption rate 100–105%, temperature 80°C, duration not less than two hours. It has been established that differences in the quantitative composition of individual phosphorus-containing phases, in particular apatite and carbonate fluorapatite, have a significant effect on the character, kinetics and quantitative indicators of the decomposition process. The most acceptable for processing is Moroccan phosphorite grade K-9.

**Key words:** phosphorites, phase composition, acid decomposition, phosphogypsum, degree of decomposition, phase, calcium sulfate, sulfate mode, crystal size.

**For citation:** Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Rusak I. A. Study of the features of sulfuric acid decomposition of different grades of morocca phosphorites. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 115–126 (In Russian).

**Введение.** Производство комплексных удобрений является наиболее прогрессивной отраслью основной химии, а также одним из наиболее развитых сегментов белорусской химической промышленности. Именно применение комплексных удобрений позволит на 65–70% снизить затраты на внесение удобрений и оптимизировать минеральное питание растений, что практически невозможно при использовании простых форм удобрений [1].

Ведущим производителем комплексных удобрений в Республике Беларусь является ОАО «Гомельский химический завод». Предварительно разведаны Мстиславское и Лобковичское месторождения фосфоритов и поисково оценены Ореховское и Приграничное месторождения. Первые два находятся в Могилевской области, последние – в Брестской. Запасы пентаоксида фосфора по четырем месторождениям составляют около 50 млн т. Руды месторождений относятся к подтипу бедных маложелезистых желваковых руд и пригодны для получения фосфоритной муки.

Однако необходима доразведка месторождений и составление технико-экономического обоснования целесообразности их вовлечения в разработку, что не позволяет на данном этапе рассчитывать на их применение в технологическом процессе.

**Основная часть.** Технология производства на ОАО «Гомельский химический завод» изначально разрабатывалась под использование Кировского апатитового концентрата, поставляемого в настоящее время российской компанией «Фосагро» [2]. Белорусское предприятие ежегодно завозило из России более 200 тыс. т апатитового концентрата и более 100 тыс. т фосфоритной муки. Для ритмичной работы завода требуется поставка апатитового концентрата в объеме порядка 40 тыс. т в месяц [3]. Однако запасы данного месторождения истощаются, поэтому у предприятия обостряются проблемы, связанные с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок. Это обусловлено, во-первых, существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание  $P_2O_5$  в руде снизилось 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, а во-вторых, отсутствием возможности открытия новых месторождений нефелин-apatитовых руд на доступных горизонтах в Хибинах [4].

Данная ситуация требовала поиска альтернативных поставщиков фосфатного сырья, которым явилась еще одна российская компания

«Еврохим». В ее состав входит Ковдорский горно-обогатительный комбинат (Мурманская область), на котором ведется добыча апатитовых концентратов. Предполагалось, что с завершением строительства новой обогатительной фабрики компания получит возможность экспортировать фосфорное сырье на ОАО «Гомельский химический завод». На ОАО «Ковдорский ГОК» действующие мощности по производству апатитового концентрата, содержащего 38 мас. %  $P_2O_5$ , к 2010 г. составили 2,4 млн т, а с 2025 по 2050 г. мощности будут снижаться и составят только 1,8 млн т/год [5].

Однако еще в 2011 г. ОАО «Гомельский химический завод» в очередной раз столкнулся с дефицитом поставок фосфатного сырья из России, поэтому для поддержания необходимого объема загрузки предприятию были заключены контракты на поставку сырья из Сирии и Казахстана [2]. В рамках межправительственных соглашений прорабатываются варианты поставок фосфатного сырья из Венесуэлы, Вьетнама и ряда других стран Африки и Юго-Восточной Азии.

Необходимо отметить, что в Африке добывается около 2,5 млн т фосфатного сырья, подавляющая часть которого экспортируется. Мировым лидером по запасам фосфора является Марокко. Общие запасы фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  в этой стране, где руды представлены исключительно зернистыми фосфоритами, составляют более 40% мировых [6]. Содержание  $P_2O_5$  в рудах колеблется от 20 до 34 мас. %, что делает фосфориты из Марокко достаточно интересным альтернативным российским апатитам видом фосфатного сырья.

Все это позволяет сделать вывод: на современном этапе становится необходимым расширение фосфатно-сырьевой базы путем вовлечения в переработку фосфатов новых месторождений, что и является одной из актуальных задач белорусских предприятий, производящих минеральные удобрения. Не менее актуальной задачей является обоснование технической возможности и экономической целесообразности вовлечения низкосортного фосфатного сырья в переработку на комплексные минеральные удобрения, а также повышение эффективности использования фосфатного сырья.

Как показал опыт ОАО «Гомельский химический завод», переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенного изменения технологического режима, а в отдельных случаях может привести к аварийным ситуациям и остановке производства. Все это требует проведения научных исследований по установлению оптимального технологического

режима переработки альтернативных источников фосфатного сырья в условиях действующих на промышленных предприятиях технологических процессов и оборудования.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования выбраны североафриканские фосфориты из Марокко марок К-9, К-10 и К-20, на поставку которых у ОАО «Гомельский химический завод» заключены контракты.

Для проведения количественных и качественных анализов образцы фосфатного сырья, представленные заказчиком, анализировали на содержание соответствующих элементов и соединений с использованием стандартных методов, регламентируемых нормативной документацией (ГОСТ, ТУ).

Определение содержания различных форм фосфора проводили фотоколориметрическим методом по желтому фосфорно-ванадиевомолибденовому комплексу [7]. Относительная ошибка метода  $\pm 1\%$ . При определении фосфора за результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2–0,5% (в зависимости от форм фосфора) при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Извлечение фтора осуществляли отгонкой при постоянной температуре, с последующим определением его содержания с помощью ионоселективного электрода [8].

Содержание магния и кальция в образцах, количественный анализ на железо и алюминий определяли комплексонометрическим методом [9, 10]. Содержание калия и натрия – методом пламенной фотометрии [11]. Допустимые расхождения между параллельными определениями не превышали 0,3 абс. %.

Доломит или известняк, входящий в состав североафриканских фосфоритов, разлагали соляной кислотой, выделяющийся  $\text{CO}_2$  определяли по разности между общим объемом газа и воздуха и объемом воздуха, оставшегося после поглощения  $\text{CO}_2$  концентрированным раствором гидроксида калия [10].

Определение влажности выполняли методом высушивания в термостате, точность метода –  $\pm 5\%$  [12], а также с использованием электронного анализатора влажности МА 30 фирмы Sartorius (Германия), точность измерения –  $\pm 0,05\%$ .

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Межплоскостное расстояние рассчитывали по закону Вульфа – Брэгга. При расшифровке рентгенограмм применяли базу данных [13]. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios фирмы PANalytical (Нидерланды).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье микроскопе Nicolet iN 10 (США). ИК-спектры осадков записывали в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием таблеток с КВг; в случае смолообразного влажного вещества пасту наносили на таблетку КВг. Отнесение полос ИК-спектров проводили с использованием справочника [14, 15].

При исследовании процесса сернокислотного разложения фосфатного сырья процесс осуществляли в термостатируемом реакторе (трехгорлая колба объемом 250 мл), снабженном перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром. Температура разложения  $80^\circ\text{C}$ . К раствору серной кислоты определенной концентрации добавляли фосфатное сырье, полученную суспензию перемешивали в течение заданного периода времени при фиксированной скорости вращения мешалки и температуре. После окончания разложения фосфатного сырья полученную суспензию переносили в мерную колбу, разбавляли водой до 500 мл, перемешивали и фильтровали через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Осадок промывали водой до рН 5–6 и высушивали до постоянной массы при температуре  $95^\circ\text{C}$ . В высушенном осадке определяли содержание усвояемого и общего  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в фильтрате – содержание водорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

По результатам анализов находили коэффициенты разложения сырья как по содержанию водорастворимого и лимоннорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $K_1$ ), так и по разности между общим и лимоннорастворимым  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. по содержанию неусвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $K_2$ ). Кроме того, рассчитывали среднее арифметическое значение  $K_1$  и  $K_2$  ( $K_p$ ):

– при сернокислотном разложении:

$$K_1 = (m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}}) + m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув. ос}})) / m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}});$$

$$K_2 = 1 - (m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ. ос}}) - m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув. ос}})) / m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}});$$

$$K_p = (K_1 + K_2) / 2,$$

$m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}})$  – масса водорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{ув. ос}})$  и  $m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ. ос}})$  – массы усвояемого и общего  $\text{P}_2\text{O}_5$  в высушенном осадке; где  $m(\text{P}_2\text{O}_{5\text{исх}})$  – масса  $\text{P}_2\text{O}_5$  в навеске фосфатного сырья.

Высушенные осадки и продукты сушки суспензий исследовали методами рентгенофазового и химического анализа.

Оценку погрешности результатов экспериментов при исследовании конверсионных процессов выполняли путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе по описанной ранее методике [16].

**Результаты и их обсуждение.** Результаты химического анализа представленных специалистами ОАО «Гомельский химический завод» образцов североафриканских фосфоритов из Марокко марок К-9, К-10 и К-20 приведены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ показал, что основными фазами всех исследованных образцов фосфатного сырья являются фторапатит, карбонатфторапатит, кварц и флюорит. В качестве дополнительных фаз можно выделить кальцит, карбонатгидроксифторапатит, силикат кальция, анортит и доломит. Эти образцы очень близки по рентгенографическим данным и однозначно методом рентгенофазового анализа не идентифицируются. Небольшие отличия можно наблюдать при длине волны  $2\theta$ , равной 28, 31, 36,5 и 41.

ИК-спектры образцов являются практически идентичными. На них в области колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$  тетраэдра наблюдаются обычные для апатита полосы поглощения: при 570, 578 и 605  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные деформационным колебанием, и полосы при 1045, 1100 и 970  $\text{cm}^{-1}$  – валентными колебаниями. Присутствие в структуре апатита карбонатного иона проявляется в виде полос при 1430 и 1460  $\text{cm}^{-1}$  за счет валентных колебаний. Наличие карбонат-иона также обусловлено согласно рентгенофазовому анализу присутствием в образцах кальцита, идентифицированного методом ИК-спектроскопии по характерной области 710–720  $\text{cm}^{-1}$  деформационного колебания связей карбонатного иона в кальците и его валентного колебания с полосой при 1430  $\text{cm}^{-1}$ . Следовательно, ИК-спектры позволяют сделать выводы о присутствии как карбонатапатита, так и кальцита. Однако содержание кальцита значительно ниже.

В области деформационного колебания воды имеются полосы при 1630  $\text{cm}^{-1}$ , а в области валентных колебаний – слабые широкие полосы при 3400–3450  $\text{cm}^{-1}$ . На возможное присутствие незначительного количества гидроксоapatита указывает наличие в ИК-спектрах фосфоритов Марокко полос в области 3500–3540  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний группы  $\text{OH}^-$ , хотя не исключено присутствие других минералов, содержащих гидроксогруппы.

По результатам термогравиметрического анализа образцов фосфоритов из Марокко различных марок можно отчетливо определить две стадии дегидратации образцов. В интервале температур 60–255°C происходит удаление адсорбированной воды на внутренней поверхности межкристаллических минералов, входящих в состав фосфорита и нерастворимой части удобрений. Данное явление сопровождается ярко выраженным эндозэффектом в области 60–160°C.

Вода, количество которой определяется по изменению массы для образца фосфоритов из Марокко марки К-9, составляет 1,43 мас. %, марки К-10 – 0,89 мас. %, марки К-20 – 1,29 мас. %, что вполне соответствует результатам, представленным в табл. 1.

Свыше 255°C начинается следующая дегидратация фосфата, т. е. удаление конституционной воды из состава образцов, которая заканчивается примерно к 600°C. В этом же температурном интервале фиксируются выгорание и удаление рассеянного органического вещества и обезвоживание минералов – примесей.

Таблица 1

**Химический состав североафриканских фосфоритов из Марокко различных марок**

Компоненты	Содержание в зависимости от марки, мас. %		
	К-9	К-10	К-20
$\text{P}_2\text{O}_5$ общ	31,23	31,64	32,42
$\text{P}_2\text{O}_5$ вод	0,62	0,41	0,52
$\text{P}_2\text{O}_5$ усв	13,64	12,98	12,10
CaO	49,17	50,19	51,43
MgO	0,59	0,62	0,73
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,95	2,35	2,38
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,28	0,42	0,40
$\text{Na}_2\text{O}$	0,48	0,60	0,62
$\text{K}_2\text{O}$	0,11	0,10	0,10
$\text{CO}_2$	3,86	3,75	3,80
$\text{SO}_3$	0,95	0,72	1,19
F	3,73	3,37	3,42
Cl	0,0057	0,0061	0,0059
$\text{H}_2\text{O}$	1,76	1,63	1,36
$\text{SiO}_2$	4,16	3,96	3,42
н. о. в HCl	3,07	2,64	2,10
Cd	0,00123 (или 12,3 ppm)	0,0016 (или 16,0 ppm)	0,00115 (или 11,5 ppm)
Pb	0,00042 (или 4,2 ppm)	0,000424 (или 4,24 ppm)	0,000413 (или 4,13 ppm)
As	0,00183 (или 18,3 ppm)	0,002084 (или 20,84 ppm)	0,00169 (или 16,9 ppm)
Hg	<0,000125 (или 1,25 ppm)	<0,000125 (или 1,25 ppm)	<0,000125 (или 1,25 ppm)

Неглубокий эндотермический эффект при 330–600°C обусловлен наложением эффектов полиморфного превращения кварца и началом декарбонизации кальциевых минералов. Скорость потери массы значительно возрастает в области разложения карбонатных минералов при 600–900°C и заканчивается при 1000°C, что подтверждает интенсивное разложение кальцита в данном интервале температур.

Выделившийся  $\text{CO}_2$ , количество которого определяется по потере массы для образца фосфоритов из Марокко марки К-9, составляет 5,67 мас. %, марки К-10 – 5,27 мас. %, марки К-20 – 4,73 мас. %, что незначительно, но отличается от результатов, представленных в табл. 1.

На основании полученных данных рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, а также данных химического анализа и балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный состав исходных фосфоритов из Марокко марок К-9, К-10 и К-20. При этом для идентификации и расчета содержания фаз примесей использованы литературные сведения о возможном составе фосфатного сырья, поскольку из-за малой интенсивности рефлексов примесей на рентгенограммах можно говорить только о том, что присутствие данного соединения не исключается. Не все примеси, включающие компоненты в количестве менее ~0,5%, учитывались в расчете состава образцов. Сумма масс всех компонентов не равна 100%, так как при помощи рентгенофазового анализа невозможно установить, какие именно фазы присутствуют в образце при их малом количестве. Так, согласно литературным данным, фосфатное сырье может содержать в своем составе гипс, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, глауконит, эгирин, полевые шпаты, силикаты магния, сфен, нефелин, эгирин. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Из выполненного химического анализа (см. табл. 1) видно, что значительного отличия в химическом составе не замечено. В то же время из

табл. 2 наблюдается существенное перераспределение количественного содержания отдельных фаз, в частности фторапатита и карбонатфторапатита. Как известно из литературы, карбонатсодержащее фосфатное сырье является более легко разлагаемым по сравнению с апатитом, что позволяет предположить, что кинетические кривые и количественные показатели процесса кислотного разложения для указанных марок будут отличаться. Кроме того, отмечается большее содержание  $\text{MgO}$  в фосфорите Марокко марки К-20 (0,73 мас. % против 0,59 и 0,62 мас. % у марок К-9 и К-10) и содержание полуторных оксидов в марках К-10 и К-20 (2,77 и 2,78 мас. % против 2,23 мас. % у марки К-9), что составляет не более 9% от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Кальциевый модуль для все марок варьируется в интервале 1,57–1,58. По мере увеличения номера марки уменьшается содержание нерастворимого в  $\text{HCl}$  осадка с 3,07 до 2,10 мас. %. Известно, что одним из негативных факторов, ограничивающих широкое использование фосфоритов ряда африканских стран на мировом рынке, является значительное содержание в них примесей тяжелых металлов, что не позволяет использовать полученные на их основе удобрения в сельском хозяйстве. Как видно из данных химического анализа, марокканские фосфориты всех марок содержат незначительное количество этих примесей, не превышающее регламентируемые значения.

По своему химическому и минералогическому составу, в том числе и по содержанию тяжелых металлов, они могут быть рекомендованы для переработки на экстракционную фосфорную кислоту кислотными методами.

Таблица 2

Фазовый состав фосфоритов из Марокко различных марок

Наименование фазы	Молекулярная формула	Содержание, мас. %		
		Марка К-9	Марка К-10	Марка К-20
Фторапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	34,98	25,43	33,02
Карбонатфторапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	45,77	58,07	53,56
Кварц	$\text{SiO}_2$	3,07	2,64	2,10
Кальцит	$\text{CaCO}_3$	1,12	2,31	1,37
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,71	0,46	1,47
Силикаткальция	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	0,37	2,93	0,68
Карбонатгидроксифторапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}(\text{OH})$	2,12	2,78	3,27
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,32	1,63	2,64
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	1,76	25,43	1,36

При сравнении вещественного состава установлено, что основными фазами образцов являются фторапатит (25–35 мас. %) и карбонатфторапатит (45–58 мас. %), причем в марке К-10 соотношение карбонатфторапатита к фторапатиту составляет 2,28, в то время как у других марок – от 1,3 до 1,68. При этом в его составе не идентифицирован доломит, который присутствует в марках К-9 и К-20 (1,47 и 2,71 мас. % соответственно). Такие отличия в вещественном составе марки К-10 являются существенными и могут оказывать значительное влияние на технологический режим его кислотного разложения. В то же время все виды сырья с высоким содержанием карбонатов разлагаются серной кислотой с обильным пеновыделением, что потребует применения пеногасителей. С увеличением марки фосфатного сырья растет содержание общего фосфора от 31,23 до 32,42 мас. %, что делает более привлекательным вовлечение в переработку марки К-20, но требуется оценить экономическую составляющую.

Целью дальнейших исследований явилось изучение физико-химических особенностей процесса сернокислотного разложения исследуемых видов фосфатного сырья, обоснование оптимальных условий процесса кислотной переработки, обеспечивающих максимальный коэффициент разложения сырья в производстве экстракционной фосфорной кислоты.

Исследования влияния технологических параметров на процесс сернокислотного разложения североафриканских фосфоритов различных марок проводили при норме расхода серной кислоты, составляющей 90–110% от стехиометрии. Концентрацию серной кислоты в жидкой фазе варьировали в пределах от 15 до 60 мас. %. Разложение проводили при температуре  $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$  в течение 30 и 240 мин. Полученные суспензии разбавляли водой с последующей фильтрацией. Результаты химического анализа фильтратов и осадков и рассчитанные по этим данным показатели процесса представлены в табл. 3. Значения коэффициентов разложения, рассчитанные по анализу проб фильтратов ( $K_1$ ) и осадков ( $K_2$ ), отличаются на 0,1–5,0%, что позволяет сделать вывод о достоверности полученной информации.

Результаты исследований показали, что характер зависимостей коэффициентов разложения различных видов фосфатного сырья от концентрации серной кислоты имеют достаточно сложный вид, что обусловлено особенностями минералогического состава.

В процессе сернокислотного разложения фосфатного сырья идет кристаллизация из рас-

творы сульфата кальция в жидкой фазе в одной из его кристаллогидратных модификаций [17]. Результаты рентгенофазового анализа образцов твердой фазы свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического составов отдельных видов сырья в интервале применения концентрации серной кислоты от 15 до 60 мас. %. (рис. 1).

Так, при использовании серной кислоты с концентрацией до 30 мас. % в жидкой фазе сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с небольшим количеством полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) в некоторых образцах, при использовании кислоты с концентрацией 30–55 мас. % в жидкой фазе – преимущественно в виде полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) с небольшим количеством гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), а при использовании серной кислоты с концентрацией выше 55 мас. % в жидкой фазе – в виде ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ). Полученные результаты значительно отличаются от ранее известных данных по характеру кристаллизации сульфата кальция в процессе сернокислотного разложения в присутствии в системе оборотной фосфорной кислоты применительно для условий получения ЭФК [17], так как не хватает продолжительности процесса для перекристаллизации в устойчивую фазу сульфата кальция. Так, известно, что основной фазой, образующейся при получении ЭФК в практических условиях в температурном интервале  $65\text{--}85^\circ\text{C}$ , является гипс, при  $85\text{--}100^\circ\text{C}$  – полугидрат, тогда как кристаллизация ангидрита наблюдается при температурах свыше  $100^\circ\text{C}$  [18].

Результаты исследований физико-химических особенностей кислотного разложения фосфоритов, а также выводы о характере влияния условий разложения на основные технологические показатели процесса, полученные на основании данных химических и рентгенофазовых исследований, полностью коррелируются с данными электронно-микроскопических исследований (рис. 2). В частности, размер, форма и морфология кристаллов осадков, образующихся при сернокислотном разложении, существенно различаются в зависимости от концентрации применяемой серной кислоты.

Оптимальные условия кристаллизации сульфата кальция наблюдаются при использовании серной кислоты с концентрацией в жидкой фазе менее 30 мас. %, который осаждается в виде отдельных, достаточно крупных призматических монокристаллов ромбической сингонии, сильно развитых вдоль вертикальной единичной оси, размером до 100 мкм (рис. 2, б).

Таблица 3

**Результаты исследования процесса разложения североафриканских фосфоритов  
серной кислотой в зависимости от концентрации серной кислоты**

Концентрация серной кислоты, мас. %	Распределение различных форм $P_2O_5$ , мас. %, от $P_2O_5_{исх.}$			$K_1$	$K_2$	$K_p$
	вод.	усв. ос	общ. ос			
Марка К-9						
15	71,22	2,76	29,37	0,7398	0,7338	0,7368
20	66,75	8,69	31,04	0,7544	0,7765	0,7655
25	78,54	3,79	23,68	0,8233	0,8011	0,8122
35	49,09	9,47	49,29	0,5856	0,6018	0,5937
45	53,98	12,45	44,14	0,6644	0,6832	0,6738
55	70,68	2,47	27,10	0,7315	0,7537	0,7426
60	61,15	3,31	36,05	0,6447	0,6726	0,6587
Марка К-10						
15	69,64	8,38	33,33	0,7802	0,7505	0,7654
20	85,17	6,68	14,59	0,9184	0,9209	0,9196
25	81,46	4,69	19,31	0,8615	0,8538	0,8577
35	71,68	5,22	27,90	0,7691	0,7732	0,7711
45	47,66	12,49	53,42	0,6015	0,5907	0,5961
55	77,17	4,81	23,46	0,8198	0,8136	0,8167
60	62,22	8,55	37,02	0,7077	0,7153	0,7115
Марка К-20						
15	64,13	5,56	33,25	0,6968	0,7231	0,7100
20	45,17	7,63	52,22	0,5280	0,5542	0,5411
25	51,46	7,14	46,63	0,5860	0,6051	0,5955
35	74,71	3,16	28,71	0,7787	0,7445	0,7616
45	64,92	12,28	31,93	0,7719	0,8035	0,7877
55	58,89	8,50	39,30	0,6740	0,6920	0,6830
60	54,35	5,14	45,55	0,5949	0,5959	0,5954

*Примечание.* Норма расхода серной кислоты 100% от стехиометрии, продолжительность разложения – 60 мин.

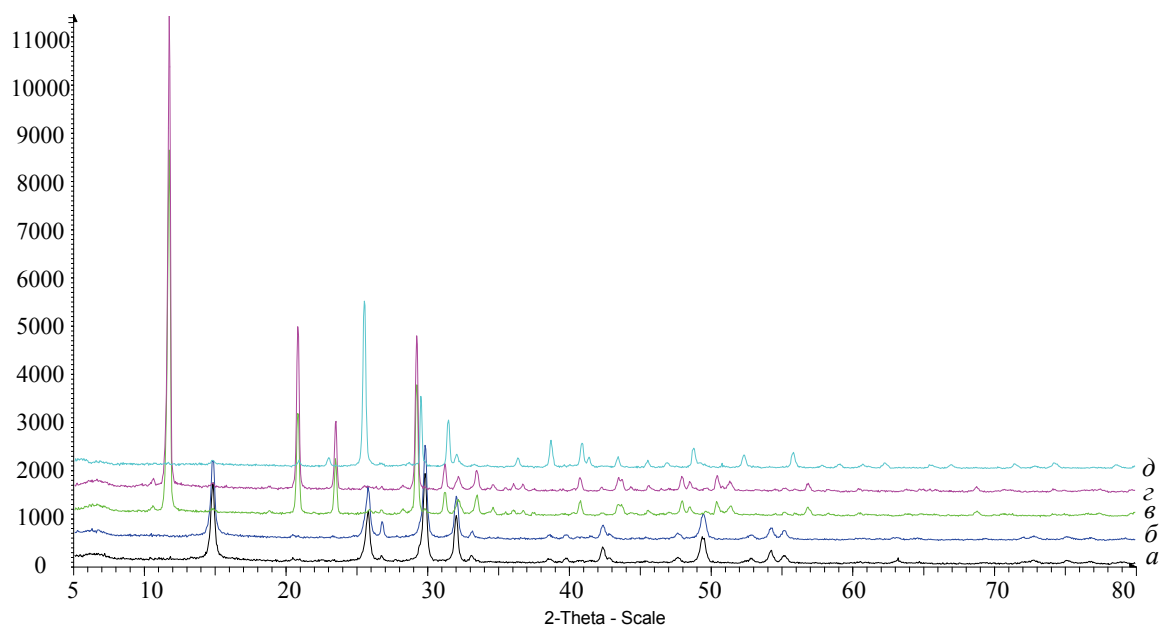


Рис. 1. Совмещенные рентгенограммы образцов твердой фазы, образующихся при сернокислотном разложении североафриканских фосфоритов из Марокко марки К-9.

Концентрация серной кислоты, мас. %:

*a* – 15; *b* – 25; *v* – 35; *z* – 45; *d* – 60



Рис. 2. Микрофотографии образцов осадков, полученных при сернокислотном разложении фосфорита марки К-9 (увеличение  $\times 500$ ).  
Концентрация серной кислоты, мас. %:  
*a* – 25; *б* – 45; *в* – 60

Состав осадка достаточно однороден по форме и размерам кристаллов. Характер образующихся в этих условиях кристаллов сульфата кальция в значительной степени обуславливает хорошие реологические свойства образующихся фосфорнокислых суспензий, их высокую текучесть и низкую вязкость.

Полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде призматических игольчатых кристаллов, образующих отдельные сростки, продольный размер которых не превышает 50 мкм (рис. 2, *a*). Значительное ухудшение процесса разложения фосфоритов марок К-9 и К-10 при использовании серной кислоты концентрацией в жидкой фазе 30–50 мас. % подтверждается данными рис. 2, *б*, на котором идентифицируются отдельные зерна неразложившегося фосфатного сырья.

Данные электронно-микроскопических исследований позволили установить, что значительное ухудшение процесса разложения является следствием протекания процесса пассивации зерен фосфатного сырья, в частности осаждения кристаллов полугидрата сульфата кальция на отдельных зернах фосфорита с образованием

плотного слоя, существенно затрудняющего диффузионные процессы. Образующиеся в этих условиях фосфорнокислые суспензии характеризуются максимальной вязкостью и наименьшей текучестью.

При использовании кислоты с концентрацией в жидкой фазе более 55 мас. % образующиеся кристаллы ангидрита имеют прямоугольную форму, размером до 5 мкм. Причем в процессе кристаллизации происходит их срачивание с образованием неизометричных прочных сростков (рис. 2, *в*), что облегчает условия протекания диффузионных процессов и приводит к существенному улучшению реологических свойств фосфорнокислых суспензий.

Результаты электронной микроскопии по размерам образующихся кристаллов подтверждаются данными, полученными на лазерном микроанализаторе размера частиц, представленном на рис. 3.

Таким образом, данные позволили установить особенности кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья в условиях незагустевающих фосфорнокислых суспензий.

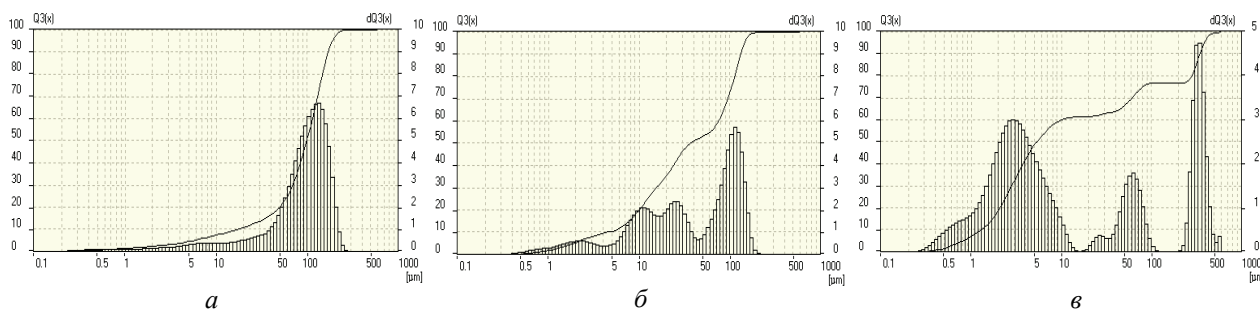


Рис. 3. Гистограммы распределения размера кристаллов образцов осадков, полученных при сернокислотном разложении североафриканского фосфорита марки К-9.  
Содержание серной кислоты в жидкой фазе, мас. %:  
*a* – 25; *б* – 45; *в* – 60



При изучении влияния соотношения реагирующих компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения фосфатного сырья процесс проводили при 80°C, концентрация серной кислоты в жидкой фазе для различных источников составляла от 15 до 50 мас. %, а ее норма расхода варьировалась от 90 до 110% от стехиометрии для связывания всего СаО, присутствующего в исходном фосфатном сырье.

Результаты анализов полученных фильтратов и осадков, а также рассчитанные коэффициенты разложения представлены в табл. 4.

С увеличением нормы расхода серной кислоты независимо от ее концентрации степень разложения фосфатного сырья возрастает. Оптимальное значение нормы расхода серной кислоты находится в интервале 100–105% от стехиометрии. Дальнейшее повышение нормы будет приводить к незначительному увеличению коэффициента разложения и, следовательно, является нецелесообразным.

Для проведения последующих исследований норма серной кислоты была принята равной 100%. При этой норме серной кислоты наряду с соединениями кальция происходит связывание в виде сульфатов также и соединений полуторных оксидов, присутствующих в фосфатном сырье. Еще одним фактором, влияющим на процесс кислотного разложения, выступает продолжительность процесса разложения. При изучении влияния продолжительности разложения на коэффициент разложения фосфоритов процесс проводили при 80°C и кон-

центрации серной кислоты в жидкой фазе для различных источников фосфатного сырья от 15 до 50 мас. %, что соответствовало значениям, при которых достигается наибольшая степень разложения фосфоритов, при максимальной подвижности образующейся суспензии.

В процессе разложения образуются хорошо текучие суспензии, что позволяет достаточно легко разделить твердую и жидкую фазы путем их фильтрации. Изотерма зависимости коэффициента разложения от продолжительности разложения фосфорита серной кислотой при 80°C представлена на рис. 4.

Из этих зависимостей видно, что, как и предполагалось ранее, перераспределение отдельных фосфорсодержащих фаз в исследуемых марках фосфоритов оказывает существенное влияние на характер и количественные показатели их кислотного разложения. Важным технологическим параметром, значительно влияющим на изменение степени разложения, является продолжительность процесса.

Наиболее полное разложение сырья наблюдается по истечении не менее 4 ч с начала процесса и степень разложения для североафриканских фосфоритов марки К-9 составляет чуть больше 92%, К-10 – 91,5% и К-20 – 85%, что соответствует степени разложения традиционного фосфатного сырья. Возрастание степени разложения при увеличении продолжительности процесса с 0,5 до 4 ч составляет в среднем 14–20%. Для достижения полного разложения продолжительность данной стадии должна быть не менее 2 ч.

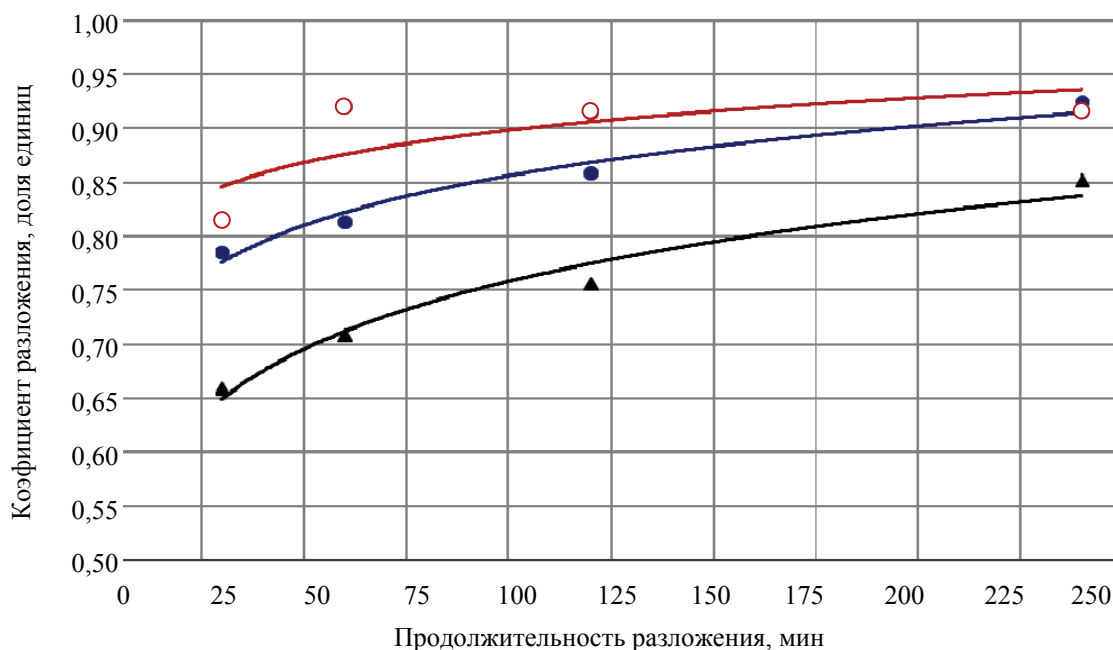


Рис. 4. Влияние продолжительности на процесс кислотного разложения североафриканских фосфоритов различных марок:

● – К-9; ○ – К-10; ▲ – К-20

Таблица 4

**Результаты исследования влияния нормы серной кислоты на процесс разложения североафриканских фосфоритов различных марок**

Норма серной кислоты, %	Распределение различных форм P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мас. %, от P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> цех.			K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>p</sub>
	вод.	усв. ос	общ. ос			
Марка К-9 (концентрация серной кислоты в жидкой фазе 25 мас. %)						
90	77,43	2,28	21,57	0,7970	0,8071	0,8021
100	78,68	3,79	23,68	0,8247	0,8011	0,8129
110	77,43	2,47	19,02	0,7990	0,8345	0,8167
Марка К-10 (концентрация серной кислоты в жидкой фазе 20 мас. %)						
90	74,38	2,76	23,32	0,7715	0,7944	0,7829
100	85,17	6,68	14,59	0,9184	0,9209	0,9196
110	86,46	5,03	16,95	0,9148	0,8808	0,8978
Марка К-20 (концентрация серной кислоты в жидкой фазе 15 мас. %)						
90	61,50	7,00	36,63	0,6851	0,7037	0,6944
100	63,63	5,56	33,14	0,6918	0,7242	0,7080
110	64,57	5,27	33,85	0,6984	0,7142	0,7063

*Примечание.* Продолжительность разложения 60 мин.

**Заключение.** Таким образом, на основании данных химического, микроскопического и рентгенофазового анализов осадков, образующихся в результате кислотного разложения предложенных видов фосфатного сырья, можно сделать вывод, что оптимальными условиями проведения процесса сернокислотного разложения для фосфоритов являются: концентрация серной кислоты в жидкой фазе менее 25 мас. %, норма расхода серной кислоты – 100–105%, температура – 80°C, продолжительность – не менее 2 ч. Установлено, что различия в количественном составе отдельных фосфорсодержащих фаз, в частности апатита и карбонатфторапатита, оказывают заметное влияние на характер, кинетику и количественные показатели процесса разложения.

Результаты исследования, полученные при выполнении работы в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегу-

ляторы и биоорганика», позволили установить оптимальные условия сернокислотного разложения рассматриваемых источников сырья в незагустевающих суспензиях и обосновали возможность их применения в условиях поточной технологии получения многокомпонентных фосфорсодержащих удобрений при обеспечении достаточно высокой степени разложения.

Необходимо отметить, что при разложении фосфатного сырья только фосфорной кислотой с увеличением концентрации фосфорной кислоты коэффициент разложения возрастает, но не превышает 60%, что недопустимо при производстве концентрированных удобрений. Это обусловлено малой активностью фосфорной кислоты по сравнению с серной, поэтому представляется необходимым изучение особенностей совместного разложения фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот, что и будет выполнено.

### Список литературы

1. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1989. 352 с.
2. Бывалов П. Беларусь заключила контракты с рядом стран на закупку фосфоритного сырья // Белорусская информационная компания Бела-ПАН. 2008. Режим доступа: <http://belapan.com/archive/2008/05/27/233412/> (дата доступа: 27.05.2018).
3. Карпук В. В., Ковхуто А. М. О возможностях обеспечения потребностей экономики Республики Беларусь собственными минерально-сырьевыми ресурсами // Новости науки и технологий. 2010. № 3. С. 16.
4. Непряхин А. Е., Сенаторов П. П., Карпова М. И. Фосфатно-сырьевая база России: новые технологии и перспективы освоения // Горная техника. Дробильно-размольное, сортировочное и обогатительное оборудование. 2009. С. 136–144.
5. Концепция долгосрочного развития Ковдорского ГОКа «40 + 40» / И. В. Мелик-Гайказов [и др.] // Горный журнал. 2002. Спецвыпуск. С. 6–12.
6. Информационный интернет-портал // Ресурсы и запасы фосфора. Москва, 2011. Режим доступа: <http://mir-prekrasen.net/refe-rat/3909-resursy-i-zapasy-fosfora.html> (дата доступа: 12.09.2020).

7. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора: ГОСТ 20851.2–75. Введ. 01.01.76. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1983. 39 с.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1961. 635 с.
9. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества: ГОСТ 10398–76. Введ. 01.07.77. М.: Гос. ком. стандартов Совета министров СССР, 1976. 18 с.
10. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]. М.: Химия, 1975. 218 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
12. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1–82. Введ. 01.01.83. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1985. 19 с.
13. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
14. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. 372 с.
15. Накомото И. Инфракрасные спектры неорганических координационных соединений: пер. с англ. А. И. Григоров, Э. Г. Тетерин. М.: Мир, 1966. 290 с.
16. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 92–97.
17. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М. В. Андреев [и др.]; под общ. ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
18. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.

#### References

1. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh udobreniy* [Technology of mineral fertilizers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 352 p. (In Russian).
2. Byvalov P. [Belarus signed contracts with a number of countries for the purchase of phosphorite raw materials]. *Belorusskaya informatsionnaya kompaniya Bela-Pan* [Belarusian information company Bela-Pan], 2008. Available at: <http://belapan.com/archive>. (accessed 27.05.2018) (In Russian).
3. Karpuk V. V., Kovkhuto A. M. On the possibilities of meeting the needs of the economy of the Republic of Belarus with its own mineral resources. *Novosti nauki i tekhnologii* [Science and technology news], 2010, no. 3, p. 16 (In Russian).
4. Nepryakhin, A. E., Senatorov P. P., Karpova M. I. Phosphate resource base of Russia: new technologies and development prospects. *Gornaya tekhnika. Drobil'no-razmol'noye, sortirovochnoye i obogatitel'noye oborudovaniye* [Mining technology. Crushing and grinding, sorting and processing equipment], 2009, pp. 136–144 (In Russian).
5. Melik-Gajkazov, I. V. The concept of long-term development of Kovdorsky GOK "40 + 40". *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2002, special issue, pp. 6–12 (In Russian).
6. *Resursy i zapasy fosfora* [Resources and reserves of phosphorus], 2011. Available at: <http://mir-prekrasen.net/referat/3909-resursy-i-zapasy-fosfora.html> (accessed 12.09.2020) (In Russian).
7. GOST 20851.2–75. Mineral fertilizers. Phosphorus content determination methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdayel'stvo standartov Publ., 1983. 39 p. (In Russian).
8. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p. (In Russian).
9. GOST 10398–76. Reagents and highly pure substances. Complexometric method for determining the content of the main substance. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., 1976. 18 p. (In Russian).
10. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaycev P. M. *Metody analiza fosfatnogo syr'ya, fosfornykh i kompleksnykh udobreniy, kormovykh fosfatov* [Methods for the analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (In Russian).
11. Sharlo G. *Metody analiticheskoy khimii. Kachestvennyy analiz neorganicheskikh soyedineniy* [Methods of Analytical Chemistry. Qualitative analysis of inorganic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 976 p. (In Russian).
12. GOST 21560.1–82. Mineral fertilizers. Test methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdayel'stvo standartov Publ., 1985. 19 p. (In Russian).
13. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.

14. Zharskiy I. M., Vorob'yev N. I., Melnikova R. Y., Barannikova T. I., Malashonok I. E. *Svoystva i metody identifikatsii veshchestv v neorganicheskoy tekhnologii* [Properties and methods of identification of substances in inorganic technology]. Minsk, Fond fundamental'nykh issledovaniy Publ., 1996. 372 p. (In Russian).

15. Nakomoto I. *Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh koordinatsionnykh soyedineniy* [Infrared spectra of inorganic coordination compounds]. Moscow, Mir Publ., 1966. 290 p. (In Russian).

16. Dormeshkin O. B., Cherches G. H., Hauryliuk A. N. Study of the composition of products of JSC Gomel Chemical Plant exported to the EU countries and subject to registration in accordance with the REACH regulation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2009, issue XVII, pp. 92–97 (In Russian).

17. Evenchik S. D., Andreev M. V., Brodskiy A. A., Zabeleshinskiy U. A. *Tekhnologiya fosfornykh i kompleksnykh udobreniy* [Technology of phosphate and complex fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 464 p. (In Russian).

18. Kopylev B. A. *Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Technology of extraction phosphoric acid]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 224 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Гаврилюк Андрей Николаевич** – кандидат технических наук, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gavrilyuk\_andrew@mail.ru

**Дормешкин Олег Борисович** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

**Русак Инна Анатольевна** – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь); инженер-технолог. ОАО «Гомельский химический завод» (246026, г. Гомель, ул. Химзаводская, 5, Республика Беларусь). E-mail: antonlin19@mail.ru

### Information about the authors

**Hauryliuk Andrey Nikolayevich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavrilyuk\_andrew@mail.ru

**Dormeshkin Oleg Borisovich** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

**Rusak Inna Anatol'yevna** – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus); Process Engineer. OJSC "Gomel Chemical Plant" (5, Khimzavodskaya str., 246026, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: antonlin19@mail.ru

Поступила 08.06.2022