

УДК 661.634.22:661.8'045.4/5

О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, М. С. Мохорт, А. А. Бышик
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ВИДОВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРИМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Представлены результаты исследования влияния состава различных видов фосфатного сырья на распределение примесей при получении экстракционной фосфорной кислоты. Приведены данные о химическом и минералогическом составе исследуемых видов сырья. Наибольшее содержание фтора присутствует в образцах ковдорского апатита. Содержание полуторных оксидов для всех видов исследуемого сырья находится в диапазоне от 0,96 до 2,30%, а соединений магния не превышает 3,5% (для фосфоритов Каратау). Установлены различия минералогического состава исследуемых видов фосфатного сырья, в частности для ковдорского апатита свыше 90% фосфора содержится в составе фторапатита, а для марокканских фосфоритов основная часть фосфора и фтора содержится в составе гидроксиапатитов и карбонатапатитов. Показано, что различия в минералогическом составе приводят к изменению как характера распределения фтора между отдельными фазами, так и процесса выделения фтора в газовую фазу в целом. Подтверждено существенное влияние пеногасителя на распределение фтора между жидкой и газовой фазами на стадии кислотного разложения, что позволило сделать вывод о том, что введение пеногасителей целесообразно не только для оптимального протекания процесса кислотного разложения, но и для снижения остаточного содержания фтора в продукционной кислоте. Установлено, что экстракционная фосфорная кислота, полученная на основе различных видов фосфатного сырья в одинаковых условиях ведения технологического режима, незначительно отличается по содержанию примесей сульфатов. Показана корреляция между содержанием полуторных оксидов в исходном сырье и жидкой фазе.

Ключевые слова: фосфатное сырье, кислотная переработка, минералогический состав, экстракционная фосфорная кислота, фтор, полуторные оксиды, примеси, фосфогипс, технико-экономические показатели.

Для цитирования: Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Мохорт М. С., Бышик А. А. Влияние видов фосфатного сырья на распределение примесей в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при получении ортофосфорной кислоты // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 106–114.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13.

O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, M. S. Mokhart, A. A. Byshyk
Belarusian State Technological University

**IMPLICATION OF PHOSPHATE SOURCE TYPES ON DISTRIBUTION
OF PRIMES IN THE SYSTEM $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ IN ORTHOPHOSPHORIC
ACID PRODUCTION**

Results of the study of the influence of the composition of different types of phosphate raw materials on the distribution of impurities in the production of wet process phosphoric acid are presented. The data on the chemical and mineralogical composition of the studied types of raw materials are given. The highest fluorine content is present in samples of Kovdor apatite. The content of semi-fluorine oxides for all types of raw materials under study ranges from 0.96 to 2.30%, and magnesium compounds do not exceed 3.5% (for Karatau phosphate rock). Significant differences in the mineralogical composition of the studied types of phosphate raw materials have been established, in particular, for Kovdor apatite over 90% of phosphorus is contained in fluorapatite, and for Moroccan phosphorites, the main part of phosphorus and fluorine is contained in hydroxyapatite and carbonatapatite. It is shown that the differences in mineralogical composition lead to a significant change in the character of fluorine distribution between separate phases, as well as in the process of fluorine release into the gas phase as a whole. The significant influence of defoamer on the distribution of fluorine between liquid and gas phases at the stage of acid decomposition was established, which allowed us to conclude that the introduction of defoamers is advisable not only for the optimal course of the acid decomposition process but also for reducing the residual fluorine content in the productive acid. It has been established that wet-process phosphoric acid obtained based on different types of phosphate raw materials under the same conditions

of technological regime differs insignificantly in the content of sulfates. At the same time, the main amount of sulfates contained in the feedstock remains in the phosphogypsum. The correlation between the content of semi-fluorine oxides in the feedstock and liquid phase is shown.

Keywords: phosphate raw materials, acid processing, mineralogical composition, wet-process phosphoric acid, fluorine, sesquioxides, impurities, phosphogypsum, technical and economic indicators.

For citation: Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Implication of phosphate source types on distribution of primes in the system $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ in orthophosphoric acid production. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 106–114 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13.

Введение. Одним из наиболее крупнотоннажных и востребованных на мировом рынке видов химической продукции является ортофосфорная кислота. Мировые мощности по производству фосфорной кислоты в 2021 г. составили 59,07 млн т (в пересчете на P_2O_5), а к 2027 г., согласно прогнозам, производственные мощности достигнут 65,37 млн т P_2O_5 [1]. При этом по разным источникам от 82 до 87% сырья идет на получение удобрений, остальное количество – на технические и кормовые фосфаты, пищевые соли [2]. Действующие в Беларуси, России, зарубежных странах технические требования к кормовым и техническим фосфатам, пищевым солям предъявляют жесткие ограничения по содержанию фторидов, сульфатов, полторных оксидов и ряду других примесей. Наиболее подходящим видом сырья для получения указанных фосфорсодержащих солей является термическая ортофосфорная кислота, однако объемы ее производства крайне ограничены. Так, среди стран СНГ мощности по получению термической кислоты сохранились только в Казахстане. Основная часть кормовых, технических и пищевых фосфатов сегодня производится на основе очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Известные технологии получения очищенной ортофосфорной кислоты достаточно подробно описаны в литературе [2]. При этом отмечается, что процесс очистки ЭФК существенно зависит от вида и состава исходного фосфатного сырья.

В Республике Беларусь производство кормовых, технических и пищевых фосфатов отсутствует, в то же время на ОАО «Гомельский химический завод» имеются действующие мощности по получению ЭФК, весь объем которой сегодня идет на получение комплексных удобрений. В связи с этим одним из наиболее актуальных и перспективных направлений дальнейшего совершенствования производства фосфорсодержащих продуктов в стране является организация производства очищенной ортофосфорной кислоты на базе ЭФК с последующим получением ряда фосфорсодержащих продуктов.

С учетом изложенного основной целью исследований, результаты которых представлены

в настоящей статье, явилось изучение особенностей распределения ионогенных примесей при получении экстракционной фосфорной кислоты в случае использования различных видов фосфатного сырья.

Основная часть. Известно, что серьезной проблемой при изучении и разработке химико-технологических процессов является масштабирование результатов, полученных на модельной установке в лабораторных условиях, к реальному производству и технологическому оборудованию, существенно отличающемуся по гидродинамическому режиму, градиенту распределения концентраций (для гетерогенных жидкофазных и газофазных процессов), характеру протекания отдельных технологических стадий. В частности, при изучении распределения примесей при получении ЭФК существенное влияние оказывают конструкция и режим работы фильтрационного оборудования, условия отмывки и толщина чека на фильтре, организация и оборудование отделения санитарной очистки отходящих фторсодержащих газов и стадии упарки ЭФК, поэтому полученные в лабораторных условиях данные, как показали поисковые опыты, существенно отличаются от фактических (заводских) показателей.

Для исключения влияния указанного фактора и получения объективных данных о фактическом распределении примесей в условиях действующего производства авторами совместно со специалистами ОАО «Гомельский химический завод» проведено комплексное обследование работы цеха по производству экстракционной фосфорной кислоты при переходе на различные виды фосфатного сырья, поставляемого в настоящее время на отечественные предприятия, химический состав которого представлен в табл. 1.

Технологические параметры отдельных стадий соответствовали дигидратному режиму получения экстракционной фосфорной кислоты [3].

Результаты исследований образцов ЭФК, упаренной ЭФК (УЭФК), фосфогипса, отобранных в ходе обследования, а также выполненных расчетов представлены в настоящей статье.

Таблица 1

Химический состав фосфатного сырья различных месторождений

Компоненты	Содержание, мас. %				
	ковдорский апатит	фосфориты Марокко (К9)	фосфориты Марокко (К10)	сирийский фосфорит	фосфорит Каратау (Джанатас)
P_2O_5 общ	38,35	31,23	31,64	30,59	25,55
CaO	52,96	49,17	50,19	49,37	38,34
MgO	2,58	0,59	0,62	0,54	3,50
Al_2O_3	1,24	1,95	2,35	0,65	1,00
Fe_2O_3	0,43	0,28	0,42	0,31	1,30
Na_2O	0,11	0,48	0,60	0,58	0,50
K_2O	0,007	0,11	0,10	0,065	
CO_2	2,50	3,86	3,75	3,25	8,00
SO_3	0,20	0,95	0,72	1,11	*
F	4,72	3,73	3,37	3,27	2,30
Cl	0,056	0,0057	0,0061	0,094	*
H_2O	0,20	1,76	1,63	1,09	*
SiO_2	0,21	4,16	3,96	9,74	*
н.о. в HCl	0,64	3,07	2,64	1,09	17,0

Примечание. * – анализ не проводился.

Для проведения количественных и качественных анализов образцы продукционной и упаренной ЭФК, фосфогипса, отобранные в ходе проведения обследования, анализировали на содержание соответствующих элементов и соединений с использованием стандартных методов, регламентируемых нормативной документацией [4–9]. 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 [5]. Содержание магния и кальция в образцах, количественный анализ на железо и алюминий определяли комплексонометрическим методом [6, 7].

Содержание калия и натрия определяли методом пламенной фотометрии [8]. Допустимые расхождения между параллельными определениями не превышали 0,3 абс. %. Измерение влажности выполняли методом высушивания в термостате (точность метода $\pm 5\%$) [9], а также с использованием электронного анализатора влажности MA 30 фирмы Sartorius (точность измерения $\pm 0,05\%$). Рентгенографическое исследование проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. При расшифровке рентгенограмм применяли базу данных JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.

Анализ данных химического состава отдельных видов фосфатного сырья показывает, что наибольшее количество фтора присутствует в образцах ковдорского апатита, тогда как его содержание в исследуемых видах фосфоритов близко. Содержание полуторных оксидов нахо-

дится в диапазоне от 0,96 до 2,30%, а соединений магния не превышает 3,5% (для фосфоритов Каратау), что позволяет предположить хорошие реологические свойства образующихся суспензий на стадии разложения и фильтрации, а также продукционной кислоты на стадии ее упарки. Более низкое содержание основного компонента – фосфора в фосфоритах обуславливает снижение концентрации продукционной кислоты, производительности установки и возрастание расходных норм по сырью. В то же время данные химического анализа не позволяют как прогнозировать характер протекания непосредственно стадии кислотного разложения сырья, так и объяснить особенности распределения примесей между отдельными фазами для различных видов сырья. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов фосфатного сырья, представленный в табл. 2, позволил установить существенные различия их минералогического состава.

Так, если в апатите Ковдорского месторождения основная часть фосфора присутствует в составе фторапатита (90,83%), то в марокканских фосфоритах содержание фторапатита снижается до 25,43%, тогда как основная часть фосфора находится в составе карбонатапатитов и гидроксипатитов (до 61%). Как показали выполненные ранее авторами исследования особенностей кислотного разложения различных видов фосфатных руд [10–12], а также известные литературные данные [3, 13], процесс кислотного разложения апатитов, карбонатапатитов и гидроксипатитов, а также сингония, размеры образующихся кристаллов гипса и реологические свойства фосфорнокислых суспензий значительно различаются, что в свою очередь приводит к существенному отличию всего комплекса технико-экономических показателей получения ЭФК.

Таблица 2

Минералогический состав различных видов фосфатного сырья

Основные фазы	Содержание, мас. %			
	ковдорский апатит	сирийский фосфорит	фосфориты Марокко (К9)	фосфориты Марокко (К10)
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	90,83	72,45	34,98	25,43
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	–	–	45,77	58,07
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}(\text{OH})$	–	–	2,12	2,93
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	5,24	–	2,71	–
CaCO_3	–	7,39	1,12	2,31
CaSO_4	0,43	–	–	–
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	2,39	–	–
CaF_2	1,01	1,11	–	–
Ca_3SiO_5	–	1,96	0,37	0,46
CaSiO_3	–	3,59	–	–
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	–	0,97	2,32	2,78
SiO_2	–	6,34	3,07	2,64
AlF_3	1,19	–	–	–
Al_2SiO_5	–	0,56	–	–
Mg_2SiO_4	0,49	0,94	–	–
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1,67	–	–	–
H_2O	0,20	1,09	1,76	1,63

Можно предположить, что различия в минералогическом составе окажут влияние и на характер распределения примесей. Как установлено авторами ранее [12], присутствие в составе фосфоритов силикатов кальция и оксидов кремния также воздействует на процесс кислотного разложения и, возможно, будет влиять и на распределение отдельных примесей. Повышенное содержание CO_2 в образцах фосфоритов (до 8%), находящегося как в составе карбонатапатитов, так и карбонатов кальция и магния, предопределяет повышенное пенообразование на стадии кислотного разложения.

Анализ химического состава ЭФК и УЭФК, полученных на основе различных видов фосфатного сырья (табл. 3), подтверждает сделанные авторами [12] ранее выводы и литературные данные о снижении концентрации продукционной фосфорной кислоты и мощности при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья. В то же время в ходе проведения исследований установлено, что процесс упарки ЭФК не сопровожда-

ется существенным ухудшением реологических свойств или потерей подвижности, что характерно для фосфоритов с повышенным содержанием соединений магния и полоторных оксидов.

Обращает внимание более низкое содержание фтора в образцах ЭФК и УЭФК, полученных на основе ковдорского апатита и фосфорита Каратау, тогда как содержание фтора в данном фосфатном сырье является максимальным по сравнению с другими видами сырья (сирийскими и марокканскими фосфоритами). Можно предположить, что это связано с более интенсивным удалением соединений фтора в газовую фазу на стадии кислотного разложения. Для подтверждения данной гипотезы было изучено распределение соединений фтора между отдельными фазами в процессе получения ЭФК и УЭФК. Результаты исследования распределения фтора между твердой, жидкой и газовой фазами в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при использовании различных видов фосфатного сырья в процессе получения ЭФК и УЭФК приведены в табл. 4.

Таблица 3

Химический состав экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов фосфатного сырья

Компоненты ЭФК	Ковдорский апатит + фосфорит Каратау (массовое соотношение 4 : 1)		Фосфориты Марокко				Сирийский фосфорит	
			К9		К10			
	Содержание компонентов, мас. %							
	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК
P_2O_5	25,160	49,500	24,260	49,082	24,260	49,780	24,660	50,190
F	1,220	0,680	2,972	2,024	1,915	1,317	1,710	0,720
SO_3	2,370	5,260	–	4,701	2,040	4,713	2,690	4,250
Fe_2O_3	0,330	0,520	0,202	0,355	0,242	0,432	0,210	0,420
Al_2O_3	0,240	0,440	0,433	0,834	0,417	0,707	0,210	0,540
SiO_2	1,110	0,410	0,887	0,4133	0,820	0,350	Не определялся	

Таблица 4

Распределение фтора в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при получении экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов сырья

Вид фосфатного сырья	Соотношение F : P ₂ O ₅			Распределение фтора, % от общего содержания			Суммарное количество фтора, выделяющегося в газовую фазу при получении ЭФК, %
	ЭФК	УЭФК	гипс	ЭФК	УЭФК	гипс	
Ковдорский апатит + фосфорит Каратау (4 : 1)	0,041–0,060 (ср. 0,050)	0,012–0,016 (ср. 0,014)	0,065–0,164 (ср. 0,115)	40,88	11,45	3,33	85,28
Сирийские фосфориты	0,068–0,073 (ср. 0,071)	0,014–0,016 (ср. 0,015)	0,824–1,509 (ср. 1,167)	60,81	13,06	19,10	67,84
Марокканские фосфориты (К9)	0,100–0,136 (ср. 0,118)	0,0321–0,0450 (ср. 0,0386)	0,220	90,60	25,56	9,19	65,25
Марокканские фосфориты (К10)	0,068–0,084 (ср. 0,076)	0,025–0,027 (ср. 0,026)	0,457–1,047 (ср. 0,752)	65,77	18,28	27,39	54,33

Анализ представленных данных показывает существенное отличие характера распределения фтора между отдельными фазами, а также суммарного количества выделяющегося в газовую фазу фтора для указанных видов фосфатного сырья. Так, если для смеси ковдорского апатита и фосфорита Каратау количество фтора, оставшегося в составе ЭФК на стадии разложения, составляет 40,88% от общего его количества, а суммарное содержание выделяющегося в газовую фазу на стадии разложения и упарки фтора достигает 85,28%, то при использовании марокканских фосфоритов марки К9 90,6% фтора остается в составе ЭФК, для марки К10 этот показатель составляет 65,77%, а суммарное количество выделяющегося в газовую фазу фтора не превышает 54,33%. По данным химического анализа (см. табл. 1) различия в содержании фтора в отдельных видах фосфатного сырья не велики, поэтому не могут быть использованы для понимания различного характера выделения и распределения фтора при получении экстракционной фосфорной кислоты для исследуемых видов сырья.

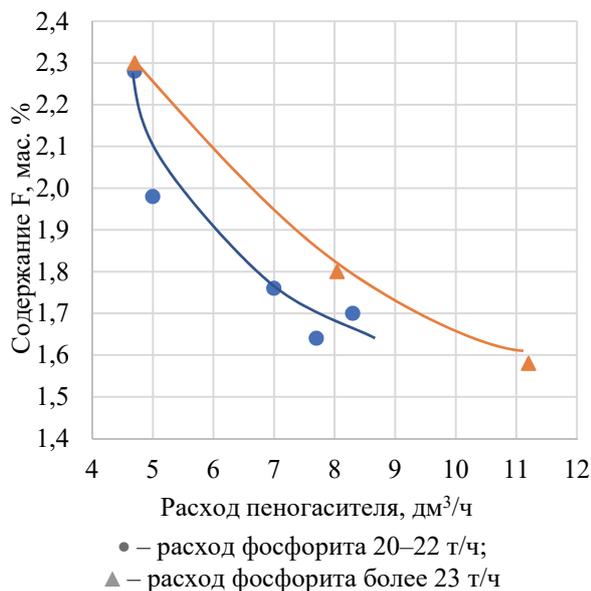
Как было указано ранее, минералогический состав исследуемых видов фосфатного сырья имеет существенные различия (см. табл. 2). Так, если для ковдорского апатита свыше 90% фосфора содержится в составе фторапатита, то для марокканских фосфоритов содержание фторапатита в зависимости от марки колеблется от 25,43 до 34,98%, тогда как основная часть фосфора и фтора содержится в составе гидроксоapatитов и карбонатапатитов. Кроме того, обращает внимание значительное содержание в фосфоритах соединений кремния как непосредственно в виде SiO₂, так и в составе силикатов кальция. В работах, опубликованных ранее авторами [10–12], детально исследованы особенности кислотной переработки различных видов фосфатного сырья, а также влияние состава и видов фосфат-

ного сырья на технико-экономические показатели получения экстракционной фосфорной кислоты. В частности, установлены различия в характере протекания процесса кислотного разложения (скорости и степени разложения), а также в сингонии и размерах образующихся кристаллов гипса для ковдорского и кировского апатитов, иорданских, сирийских и марокканских фосфоритов различных марок в интервале изменения содержания серной кислоты в жидкой фазе от 20 до 65%, а также в присутствии фосфорной кислоты. Показано, что существенное влияние на характер и количественные показатели процесса кислотного разложения оказывает процесс кристаллообразования сульфата кальция и его модификаций. Формирование мелких игольчатых кристаллов сульфата кальция сопровождается частичной пассивацией зерен фосфатного сырья и, соответственно, снижением скорости его разложения. Присутствие в составе сырья растворимых в кислотах силикатов кальция и магния приводит к образованию гелеобразных кремниевых кислот, ухудшающих процесс формирования кристаллов сульфата кальция и затрудняющих фильтрацию суспензии [10, 11]. Установленный в работе [14] факт снижения количества выделяющихся в газовую фазу соединений фтора в 1,5–2 раза, приводящий к уменьшению количества получаемых в виде товарной продукции фторсолей, полностью коррелируется с представленными в табл. 4 экспериментальными данными о существенном снижении суммарного количества выделяющегося в газовую фазу фтора в процессе получения ЭФК для марокканских фосфоритов, содержащих основную часть фосфора в составе карбонатапатитов и гидроксоapatитов, а также соединений кремния.

Таким образом, результаты исследования распределения фтора в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

при получении экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов сырья позволяют сделать вывод о том, что различия в минералогическом составе, в частности, форме содержания фосфора в различных соединениях, присутствие соединений кремния как в виде оксида кремния, так и в форме силикатов кальция и магния, приводят к существенному изменению как характера распределения фтора между отдельными фазами, так и процесса выделения фтора в газовую фазу в целом.

Процесс кислотного разложения фосфатного сырья с повышенным содержанием карбонатов (карбоната кальция и доломита), а также карбонатапатитов сопровождается обильным пенообразованием, для предотвращения которого дополнительно вводятся пеногасители. В связи с чем был выполнен комплекс экспериментов по изучению влияния пеногасителя на процесс выделения фтора в газовую фазу. Анализ характера изменения остаточного содержания фтора в ЭФК от расхода пеногасителя позволяет сделать вывод о существенном влиянии пеногасителей на распределение фтора между жидкой и газовой фазами (остаточное содержание фтора в ЭФК) на стадии кислотного разложения (рисунок).



Зависимость остаточного содержания фтора в ЭФК от расхода пеногасителя (сирийский фосфорит)

Так, при увеличении расхода пеногасителя с 4,6 до 11,2 дм³/ч остаточное содержание фтора снижается с 2,3 до 1,5–1,6%. Слой пены, образующийся на стадии разложения на поверхности раздела жидкой и газовой фаз, обладает развитой удельной поверхностью и фактически абсорбирует часть фторсодержащих газов в виде гексафторкремниевой и фтористоводородной кислот. Данный способ лежит в основе работы

широко применяемых в промышленности для очистки отходящих фторсодержащих газов аппаратов – абсорберов пенного типа. Таким образом, при переработке фосфатного сырья с повышенным содержанием карбонатсодержащих минералов введение пеногасителей целесообразно не только для оптимального протекания процесса кислотного разложения, но и для снижения остаточного содержания фтора в продукционной кислоте.

Как показал химический анализ состава исходного сырья (см. табл. 1), наблюдается существенный разброс в содержании сульфатов для отдельных видов фосфатного сырья от 0,20 до 1,11%. В то же время анализ характера распределения сульфатов между ЭФК и гипсом (табл. 5) показывает незначительные колебания их содержания в ЭФК (от 2,04 до 2,69%), что позволяет сделать вывод о том, что остаточное содержание сульфатов в экстракционной фосфорной кислоте определяется не столько их содержанием в исходном сырье, а растворимостью сульфата кальция в жидкой фазе, в частности, на стадии кислотного разложения фосфатного сырья. Соответственно, ЭФК, полученная на основе различных видов сырья в одинаковых условиях ведения технологического режима, незначительно отличается по содержанию примесей сульфатов. При этом основное количество сульфатов, содержащихся в исходном сырье, остается в составе фосфогипса, что подтверждается хорошей корреляцией данных по содержанию сульфатов в исходном сырье и их содержанием в фосфогипсе (табл. 5).

Анализ характера распределения полуторных оксидов в ЭФК и УЭФК (табл. 5) показывает, что суммарное количество полуторных оксидов, переходящих в жидкую фазу, не велико и составляет от 0,42 до 0,66% (в пересчете на R₂O₃) для ЭФК и 0,96–1,21% для УЭФК. При этом наблюдается высокая корреляция между содержанием полуторных оксидов (как Al₂O₃, так и Fe₂O₃) в исходном сырье и жидкой фазе (фосфорной кислоте). Так, максимальному содержанию Al₂O₃ в фосфоритах Марокко (1,95–2,35%) отвечает его наибольшее содержание в ЭФК – 0,43% и в УЭФК – 0,83%.

Низкое содержание полуторных оксидов в составе ЭФК и УЭФК является положительным фактором при их последующей переработке на минеральные удобрения с точки зрения протекания нежелательных процессов ретроградации фосфора в присутствии полуторных оксидов. В то же время для целей получения кормовых, технических и пищевых фосфатов требуется организация дополнительной доочистки как от соединений полуторных оксидов, так и от сульфатов.

Таблица 5

Распределение примесей в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при получении экстракционной фосфорной кислоты на основе различных видов сырья

Вид фосфатного сырья	Содержание, мас. %							
	сульфаты (в пересчете на SO_3)			полуторные оксиды				
	ЭФК	УЭФК	гипс	Al_2O_3			Fe_2O_3	
				ЭФК	УЭФК	гипс	ЭФК	УЭФК
Ковдорский апатит + + фосфорит Каратау (4 : 1)	2,37	5,26	57,90	0,24	0,44	0,51	0,33	0,52
Сирийские фосфориты	2,69	4,25	55,06	0,21	0,54	0,90	0,21	0,42
Марокканские фосфориты (К9)	2,04	4,70	57,04	0,43	0,83	0,80	0,20	0,36
Марокканские фосфориты (К10)	2,04	4,71	57,09	0,42	0,71	0,78	0,24	0,43

Заключение. Анализ данных химического состава отдельных видов фосфатного сырья показал, что наибольшее содержание фтора присутствует в образцах ковдорского апатита. Содержание полуторных оксидов для всех видов исследуемого сырья находится в диапазоне от 0,96 до 2,30%, а соединений магния не превышает 3,5% (для фосфоритов Каратау), что позволяет предположить хорошие реологические свойства образующихся суспензий на стадии разложения и фильтрации, а также производственной кислоты на стадии ее упарки. В то же время данные химического анализа не позволяют как прогнозировать характер протекания непосредственно стадии кислотного разложения сырья, так и объяснить особенности распределения примесей.

Установлены существенные различия минералогического состава исследуемых видов фосфатного сырья, в частности для ковдорского апатита свыше 90% фосфора содержится в составе фторапатита, для марокканских фосфоритов содержание фторапатита в зависимости от марки колеблется от 25,43 до 34,98%, тогда как основная часть фосфора и фтора содержится в составе гидроксиапатитов и карбонатапатитов. Кроме того, обращает внимание значительное содержание в фосфоритах соединений кремния как непосредственно в виде оксида кремния, так и в составе силикатов кальция.

Результаты исследования распределения фтора в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ подтвердили, что различия в минералогическом составе приводят к существенному изменению как ха-

рактера распределения фтора между отдельными фазами, так и процесса выделения фтора в газовую фазу в целом.

Так, если для смеси ковдорского апатита и фосфорита Каратау количество фтора, оставшегося в составе ЭФК на стадии разложения, составляет 40,88% от общего его содержания, а суммарное количество выделяющегося в газовую фазу на стадии разложения и упарки фтора достигает 85,28%, то при использовании марокканских фосфоритов марки К9 90,6% фтора остается в составе ЭФК, для марки К10 этот показатель составляет 65,77%, а суммарное количество выделяющегося в газовую фазу фтора не превышает 54,33%.

Анализ характера изменения остаточного содержания фтора в ЭФК от расхода пеногасителя позволил сделать вывод о существенном влиянии пеногасителя на распределение фтора между жидкой и газовой фазами на стадии кислотного разложения. Так, при увеличении расхода пеногасителя с 4,6 до 11,2 $\text{дм}^3/\text{ч}$ остаточное содержание фтора снижается с 2,3 до 1,5–1,6%. Таким образом, при переработке фосфатного сырья с повышенным содержанием карбонатсодержащих минералов введение пеногасителей целесообразно не только для оптимального протекания процесса кислотного разложения, но и для снижения остаточного содержания фтора в производственной кислоте.

Работа выполнена в рамках задания НИР ГБ 24-107 «Разработка метода получения ортофосфорной кислоты технической квалификации на основе комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты».

Список литературы

1. Production capacity of phosphoric acid worldwide from 2016 to 2021, with a forecast until 2026. URL: <https://www.statista.com/statistics/1289304/global-phosphoric-acid-production> (date of access: 08.02.2024).
2. Кочетков С. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография. Иваново: ИГХТУ, 2007. 304 с.
3. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.

4. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора: ГОСТ 20851.2–75. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1983. 39 с.
5. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1961. 635 с.
6. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексометрический метод определения содержания основного вещества: ГОСТ 10398–76. М.: Гос. ком. стандартов Совета министров СССР, 1976. 18 с.
7. Винник М. М., Ербанова Л. И., Зайцев П. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 218 с.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
9. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1–82. М.: Гос. ком. СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. 19 с.
10. 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. С. 115–126.
11. Физико-химические особенности кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 98–102.
12. Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черчес Г. Х. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 71–76.
13. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
14. Физико-химические особенности кислотного разложения и получения экстракционной фосфорной кислоты на основе марокканских фосфоритов / О. Б. Дормешкин [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2024. Т. 63, № 2. С. 224–236.

References

1. Production capacity of phosphoric acid worldwide from 2016 to 2021, with a forecast until 2026. Available at: <https://www.statista.com/statistics/1289304/global-phosphoric-acid-production> (accessed 08.02.2024).
2. Kochetkov S. P., Smirnov N. N., Il'in A. P. *Kontsentrirvaniye i ochistka ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty* [Concentration and purification of extraction phosphoric acid]. Ivanovo, IGKhTU Publ., 2007. 304 p. (In Russian).
3. Kopylev B. A. *Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty* [Technology of extraction phosphoric acid]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 224 p. (In Russian).
4. GOST 20851.2–75. Mineral fertilizers. Phosphorus content determination methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 39 p. (In Russian).
5. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p. (In Russian).
6. GOST 10398–76. Reagents and highly pure substances. Complexometric method for determining the content of the main substance. Moscow, Gos. kom. standartov Soveta ministrov SSSR Publ., 1976. 18 p. (In Russian).
7. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaytsev P. M. *Metody analiza fosfatnogo syr'ya, fosfornykh i kompleksnykh udobreniy, kormovykh fosfatov* [Methods for analyzing phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (In Russian).
8. 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).
9. GOST 21560.1–82. Mineral fertilizers. Test methods. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 19 p. (In Russian).
10. Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Rusak I. A. Study of the characteristics of sulfuric acid decomposition of various grades of Moroccan phosphorites. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2, pp. 115–126 (In Russian).
11. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. H., Hauryliuk A. N. Physico-chemical features of acid decomposition of Syrian phosphorites and Karatau phosphorites. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2009, issue XVII, pp. 98–102 (In Russian).
12. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Cherches G. H. Influence of types of phosphate raw materials on the technological process of production of extractive phosphoric acid and complex fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 71–76 (In Russian).

13. 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).

14. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Physico-chemical features of acid decomposition and production of wet-process phosphoric acid based on Moroccan phosphorites. *Vesti Natsyyanal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National academy of sciences of Belarus. Chemical Series], 2024, vol. 63, no. 2, pp. 224–236 (In Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, директор международного информационно-аналитического центра трансфера технологий. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Бышик Александр Александрович – магистрант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fxguru29@gmail.com

Information about the authors

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Director of the International Information and Analytical Center for Technology Transfer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrey Nikolayevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Vice Rector for Academic Affairs. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Mokhart Mark Sergeevich – PhD student, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Byshyk Aleksandr Aleksandrovich – Master's degree student, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fxguru29@gmail.com

Поступила 19.02.2024