

Научная статья
УДК 661.632.17
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.006

БЕЛОРУССКИЕ ФОСФОРИТЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВНОЕ СЫРЬЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Олег Борисович Дормешкин¹, Марк Сергеевич Мохорт²,
Александр Александрович Бышик³, Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

^{1–4}*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

¹*dormeshkin@yandex.ru*

²*markmohort@gmail.com*

³*fxguru29@gmail.com*

⁴*gavriluk_andrew@mail.ru*

Аннотация

Приведены результаты исследования процесса кислотного разложения флотоконцентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения. Показано, что процесс сернокислотного разложения флотоконцентрата имеет достаточно сложный вид и соответствует аналогичным зависимостям для других видов фосфатного сырья, в частности, марокканским фосфоритам и фосфоритам Каратау. Установлено влияние основных технологических параметров на коэффициент кислотного разложения флотоконцентрата и концентрацию продукционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова:

фосфатное сырье, экстракционная фосфорная кислота, сернокислотное разложение, фазовый состав

Для цитирования:

Дормешкин О. Б., Мохорт М. С., Бышик А. А., Гаврилюк А. Н. Белорусские фосфориты как альтернативное сырье в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 39–44. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.006.

Original article

BELARUSIAN PHOSPHORITES AS AN ALTERNATIVE RAW MATERIAL IN THE PRODUCTION OF WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID

Oleg B. Dormeshkin¹, Mark S. Mokhart², Alexander A. Byshyk³, Andrei N. Hauryliuk⁴

^{1–4}*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

¹*dormeshkin@yandex.ru*

²*markmohort@gmail.com*

³*fxguru29@gmail.com*

⁴*gavriluk_andrew@mail.ru*

Abstract

The results of the study of the process of acid decomposition of the flotation concentrate of phosphorite of the Mstislavl deposit are presented. It is shown that the process of sulfuric acid decomposition of the flotation concentrate has a rather complex form and corresponds to similar dependencies for other types of phosphate raw materials, in particular, Moroccan phosphorites and phosphorites of Karatau. The influence of the main process parameters on the coefficient of acid decomposition of the flotation concentrate and the concentration of product phosphoric acid is established.

Keywords:

phosphate raw materials, wet-process phosphoric acid, sulfuric acid decomposition, phase composition

For citation:

Dormeshkin O.B., Mokhart M.S., Byshyk A.A., Hauryliuk A.N. Belarusian phosphorites as an alternative raw material in the production of wet-process phosphoric acid // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 39–44. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.006.

Введение

Стабильное обеспечение сельского хозяйства фосфорсодержащими удобрениями, а также экономическая эффективность их производства и применения определяется в первую очередь состоянием сырьевой базы. Известно, что на территории Республики Беларусь имеются разведанные

запасы фосфоритных руд. Фосфориты на территории Беларуси впервые были обнаружены во второй половине XIX в. в районе Мстиславля, Чаусов и Быхова. В 1930-х гг. в Могилевской области действовали три небольших предприятия по производству фосфоритовой муки из местного сырья. Наиболее перспективным по запасам, условиям залегания и добычи, по мнению белорусских ученых, представляется месторождение Мстиславское Могилевской области. Общие запасы фосфоритов данного месторождения оцениваются в 175 млн т. Руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа с содержанием P_2O_5 от 6 до 15 мас. % (в зависимости от класса крупности).

С этой точки зрения проблемы и задачи переработки фосфатного сырья в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экологического кризиса являются, несомненно, актуальными. При этом должно соблюдаться рациональное и комплексное использование фосфатного сырья, и осуществляться разработка ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий его переработки и получения целевых продуктов.

Результаты исследований

Объектом исследования явился флотоконцентрат фосфорита Мстиславльского месторождения. Образцы фосфатного сырья анализировали на содержание соответствующих элементов. Результаты химического анализа образца флотоконцентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское

Компоненты	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_3	F	Cl	H_2O	Н. о.
Содержание, %	26,84	42,27	0,69	1,48	0,91	0,60	0,47	6,28	1,37	2,68	0,08	0,35	11,28

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 вещественный состав исследуемого флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское

Наименование фазы	Содержание, %	Молекулярная формула
Фторапатит	25,22	$Ca_5(PO_4)_3F$
Карбонатфторапатит	48,61	$Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$
Кварц	11,48	SiO_2
Кальцит	10,15	$CaCO_3$
Пирит	1,58	FeS_2
Глауконит	1,78	$(K, H_2O)[Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg](OH)_2 \cdot nH_2O$
Анортит	0,83	$CaAl_2Si_2O_8$
Вода	0,35	H_2O

Результаты исследования процесса сернокислотного разложения флотоконцентрата фосфоритов Мстиславльского месторождения (рис. 1) показывают существенную зависимость степени разложения от содержания серной кислоты и являются основной для выбора оптимального технологического режима кислотной переработки белорусских фосфоритов.

Характер зависимости степени разложения белорусского флотоконцентрата от содержания серной кислоты имеет достаточно сложный вид и соответствует аналогичным зависимостям для ряда других видов фосфатного сырья, применяемого для получения фосфорсодержащих продуктов на ОАО «Гомельский химический завод» (далее — ОАО «ГХЗ»), в частности, марокканским фосфоритам и фосфоритам Каратау, что свидетельствует об общих закономерностях процесса разложения и формирования

кристаллов сульфата кальция. В то же время количественные значения оптимальных концентрационных интервалов, соответствующих максимальной степени разложения, различаются.

Для белорусского флотоконцентрата имеется две области экстремума (максимума): в интервале 25–30 % и 43–47 % по серной кислоте.

Известно, что в процессе сернокислотного разложения фосфатного сырья протекает кристаллизация из раствора сульфата кальция в жидкой фазе в одной из его кристаллогидратных модификаций. Результаты рентгенофазового анализа образцов осадков свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического состава в интервале применения содержания серной кислоты от 15 до 65 мас. %. Так, при содержании серной кислоты до 30 мас. % в жидкой фазе сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), при содержании 30–45 % — в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с небольшим количеством ангидрида (CaSO_4), а при содержании выше 55 мас. % в жидкой фазе — в виде ангидрида (CaSO_4). В качестве основной примеси во всех образцах фосфогипса идентифицируется $\alpha\text{-SiO}_2$.

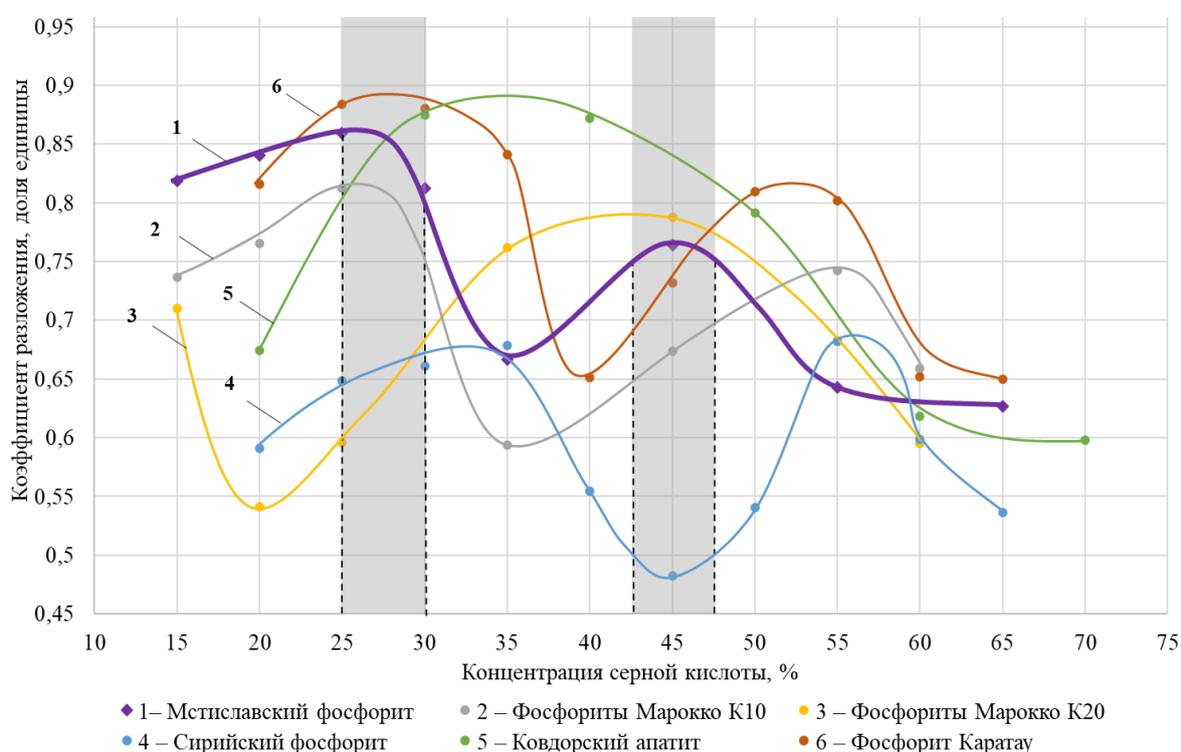


Рис. 1. Влияние содержания серной кислоты в жидкой фазе на процесс кислотного разложения различных видов природных фосфатов

Полученные результаты коррелируются с известными данными по характеру кристаллизации сульфата кальция в процессе сернокислотного разложения в присутствии в системе оборотной фосфорной кислоты применительно для условий получения экстракционной фосфорной кислоты (далее — ЭФК). Основной фазой, образующейся при получении ЭФК в практических условиях в температурном интервале 65–85 °С, является гипс, при 85–100 °С — полугидрат. Однако данные рентгенофазового анализа фосфогипса не позволяют объяснить сложный характер зависимости степени разложения флотоконцентрата от содержания серной кислоты в жидкой фазе, с этой целью были выполнены электронно-микроскопические и гравиметрические исследования образцов фосфогипса, позволившие установить, что размер, форма и морфология кристаллов осадков, существенно различаются в зависимости от содержания серной кислоты (рис. 2).

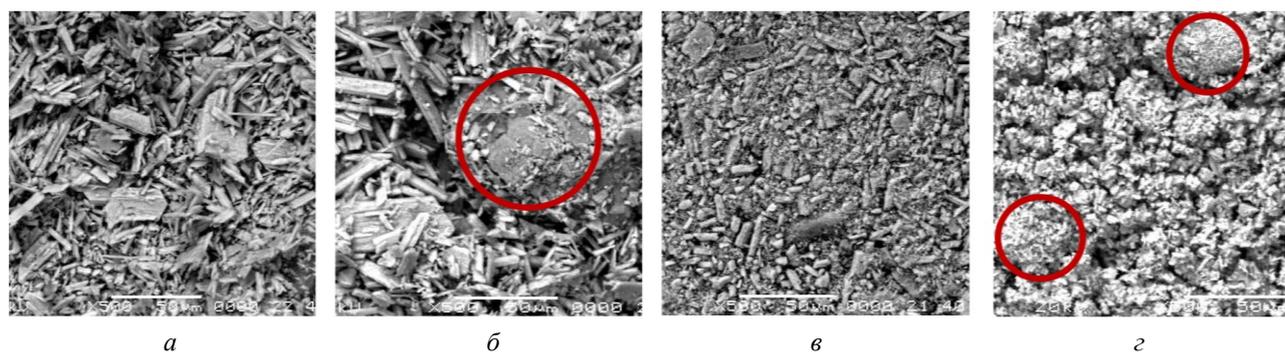


Рис. 2. Микрофотография фосфогипса, образующегося при сернокислотном разложении, при различном содержании серной кислоты, %: *a* — 25; *б* — 35; *в* — 45; *г* — 55

Оптимальные условия кристаллизации сульфата кальция наблюдаются при содержании серной кислоты в жидкой фазе менее 30 мас. %, при этом, как видно на рис. 1, достигается максимальный коэффициент разложения белорусского флотоконцентрата. В этих условиях полугидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде неизометричных, призматических, игольчатых кристаллов, образующих отдельные сростки, продольный размер которых не превышает 50 мкм (рис. 2*a*). Причем состав осадка достаточно однороден по форме и размерам кристаллов. Так, свыше 69,5 % кристаллов имеют размеры в интервале 4–20 мкм. Для сравнения: при содержании серной кислоты 35 мас. %, только 32,6 % кристаллов соответствуют этому интервалу, тогда как свыше 44,5 % имеют размеры в интервале 1–4 мкм.

Характер образующихся в этих условиях кристаллов сульфата кальция позволяет предположить хорошие реологические свойства образующихся фосфорнокислых суспензий, их высокую текучесть и низкую вязкость при получении ЭФК.

Значительное ухудшение процесса разложения флотоконцентрата при содержании серной кислоты в жидкой фазе 35 мас. % подтверждается данными микрофотографий (рис. 2*б*), на которых 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. Кроме того, как показали данные рентгенофазового анализа, в этих условиях происходит частичное образование ангидрида. Как следствие, удельная доля кристаллов с размером от 0,05 до 4 мкм возросла до 61,1 %. Образующиеся в этих условиях фосфорнокислые суспензии будут характеризоваться максимальной вязкостью и наименьшей текучестью. Дальнейшее возрастание содержания серной кислоты до 43–47 % приводит к частичному возрастанию степени разложения флотоконцентрата, однако величина не превышает 75,8 %.

При содержании серной кислоты в жидкой фазе более 55 мас. % образующиеся кристаллы ангидрида неизометричны, имеют призматическую форму размером до 5 мкм, а также происходит их срашивание с образованием неизометричных прочных сростков (рис. 2*г*) максимальным размером до 230 мкм, а удельная доля кристаллов размером до 20 до 300 мкм достигает 53,81 %. Наряду с образующимися сростками, выделяются зерна неразложившегося фосфатного сырья, пассивированные мелкими кристаллами ангидрида. Таким образом, возрастание диффузионных торможений является причиной значительного снижения степени разложения флотоконцентрата.

Кроме того, наличие в составе флотоконцентрата значительной части фосфора в составе карбонатфторapatита (до 6,3 % в пересчете на CO₂ по данным химического анализа) предполагает возможность повышенного пенообразования на стадии кислотного разложения. Для снижения негативного влияния пенообразования на технологический процесс испытан реагент-пеноподаватель

марки NovoFoam 6015 (США). Как показали исследования, введение реагента-пеноподавателя, согласно принятым на предприятии нормам, обеспечивает практически полное исключение процесса пенообразования на стадии кислотного разложения флотоконцентрата.

Таким образом, полученные с использованием химических и физико-химических методов исследований данные позволили установить особенности сернокислотного разложения флотоконцентрата, полученного из фосфоритов Мстиславльского месторождения и установить оптимальные технологические параметры процесса сернокислотного разложения.

Разложение фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот осуществляется с введением в процесс раствора разбавления, моделирующего состав используемого на ОАО «ГХЗ» в цехе фосфорной кислоты промывного раствора со стадии отмывки фосфогипса и оборотной фосфорной кислоты. Норма расхода серной кислоты при проведении исследований составила 100 % от стехиометрии; содержание серной кислоты — 25 мас. %; температура — 84 °С; содержание P_2O_5 в растворе разбавления — 18 мас. %.

Основные результаты исследований приведены в таблице 3. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о возможности достижения высокой степени разложения флотоконцентрата (до 94 %). Дополнительное введение пеногасителя позволяет практически полностью исключить процесс пенообразования на стадии разложения. Таким образом повышенное содержание карбонатов в белорусском флотоконцентрате не оказывает отрицательного влияния на процесс кислотного разложения в случае использования промышленного пеноподавателя, используемого в настоящее время на ОАО «ГХЗ».

Как показали результаты исследования, в начальный интервал времени до 60 мин разложение флотоконцентрата протекает более интенсивно, что объясняется присутствием в его составе более легкоразлаемых карбонатапатитов, при этом наибольшая степень разложения достигается только по прошествии 4 ч.

Кроме того, содержание P_2O_5 в растворе разбавления (табл. 4) также оказывает влияние на процесс кислотного разложения и, соответственно, достигаемую степень разложения фосфатного сырья.

Таблица 3

Кинетика процесса разложения флотоконцентрата смесью серной и фосфорной кислот

Продолжительность, мин	Распределение форм P_2O_5 , %			Коэффициенты разложения			Содержание P_2O_5 в ЭФК, %
	вод.	усв. ос.	общ. ос.	K_1	K_2	среднее значение	
30	76,91	6,62	23,09	0,8380	0,8353	0,8366	24,20
60	84,98	5,23	15,02	0,8835	0,9021	0,8928	24,93
120	89,49	2,43	10,51	0,9297	0,9191	0,9244	28,65
240	92,11	2,04	7,89	0,9346	0,9414	0,9380	28,02

Таблица 4

Результаты исследования процесса получения экстракционной фосфорной кислоты в зависимости от содержания P_2O_5 в растворе разбавления

Содержание P_2O_5 в растворе разбавления, %	Распределение форм P_2O_5 , %			Коэффициенты разложения			Содержание P_2O_5 в ЭФК, %
	вод.	усв. ос.	общ. ос.	K_1	K_2	среднее значение	
14	91,26	1,52	8,74	0,9287	0,9278	0,9283	24,86
16	93,43	0,74	6,57	0,9317	0,9416	0,9367	28,16
18	92,11	2,04	7,89	0,9346	0,9414	0,9380	28,02
20	93,28	1,09	6,72	0,9385	0,9437	0,9411	26,79

В ходе исследования получения ЭФК было установлено, что наиболее высокое содержание P_2O_5 в производственной фосфорной кислоте (28,02 мас. %) при сохранении высокой степени разложения (94 %) достигается при содержании в растворе разбавления 18 % P_2O_5 .

Для сравнения: содержание P_2O_5 в производственной кислоте на базе кировского апатита составляет 30 %, а на базе фосфоритов Марокко в зависимости от марки сырья — от 24 до 25 %. Таким

образом, это свидетельствует о достижении достаточно высокой концентрации продукционной фосфорной кислоты при использовании флотоконцентрата белорусских фосфоритов, сравнимой с аналогичными показателями для продукционной кислоты, производимой на предприятии на основе традиционных видов фосфатного сырья.

Выполненные технико-экономические расчеты показали экономическую целесообразность переработки фосфоритов Мстиславльского месторождения на ЭФК.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что экспериментально установленные оптимальные технологические параметры разложения флотоконцентрата: продолжительность разложения — 4 ч, содержание серной кислоты в жидкой фазе — 25 мас. %, содержание P_2O_5 в растворе разбавления — 18 мас. %, температура — 84 °С — позволяют получать продукционную ЭФК с содержанием до 28 % P_2O_5 в зависимости от концентрации оборотной фосфорной кислоты, а степень разложения флотоконцентрата достигает 94 %.

Информация об авторах

О. Б. Дормешкин — доктор технических наук, профессор;

М. С. Мохорт — аспирант;

А. А. Бышик — аспирант;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе.

Information about the authors

O. B. Dormeshkin — Dr. Sc. (Engineering), Professor;

M. S. Mokhart — Postgraduate Student;

A. A. Byshyk — Postgraduate Student;

A. N. Hauryliuk — PhD (Technical), Associate Professor, Vice Rector for Academic Affairs.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.