

УДК 661.63

Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Войтов И.В., Мохорт М.С., Бышик А.А.

Состояние и перспективы использования белорусских фосфоритов в производстве экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений

Дормешкин Олег Борисович – д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии; dormeshkin@yandex.ru.

Гаврилюк Андрей Николаевич – к.т.н., доцент, проректор.

Войтов Игорь Витальевич – д.т.н., профессор, ректор.

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии.

Бышик Александр Александрович - аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,

Республика Беларусь, Минск, 220006, ул. Свердлова, дом 13-а.

В статье рассмотрены вопросы текущего состояния и перспектив вовлечения фосфоритов белорусских месторождений в производство фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений. Представлены данные химического и минералогического состава флотоконцентрата полученного на основе белорусских фосфоритов, а также рассмотрены физико-химические и технологические особенности его кислотного разложения и переработки на базе действующих в Беларуси производств минеральных удобрений. Расчет технико-экономических показателей позволил сделать вывод о перспективности и целесообразности вовлечения данного вида фосфатного сырья в промышленную переработку.

Ключевые слова: белорусские фосфориты, кислотное разложение, экстракционная фосфорная кислота, комплексные удобрения.

Current state and prospects of the belarusian phosphorites using in the production of wet process phosphoric acid and complex fertilizers

Dormeshkin O.B., Hauryliuk A.N., Voitau I.V., Mokhart M.S., Byshyk A.A.

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The article discusses the current state and prospects for the involvement of phosphorites of belarusian deposits in the production of phosphoric acid and phosphate-containing fertilizers. The It presents data of on the chemical and mineralogical composition of flotation concentrate obtained on the basis of belarusian phosphorites are presented, as well as the physicochemical and technological features of its acid decomposition and processing on the basis of mineral fertilizer production facilities operating in Belarus are considered. The calculation of technical and economic indicators made it possible to conclude that allowed us to conclude that the involvement of this type of phosphate rock is in industrial promising and expedient in industrial processing. The article discusses the current state and prospects for the involvement of phosphorites of belarusian deposits in the production of phosphoric acid and phosphate-containing fertilizers. The data of the chemical and mineralogical composition of flotation concentrate obtained on the basis of belarusian phosphorites are presented, as well as the physicochemical and technological features of its acid decomposition and processing on the basis of mineral fertilizer production facilities operating in Belarus are considered. The calculation of technical and economic indicators made it possible to conclude that this type of phosphate rock is promising and expedient in industrial processing.

Key words: belarusian phosphorites, acid decomposition, wet process phosphoric acid, complex fertilizers.

Введение

Одной из основных и наиболее острых проблем производителей фосфорсодержащих удобрений является организация устойчивого обеспечения фосфатным сырьем. Детальный анализ ситуации производства и потребления фосфатного сырья по отдельным странам и регионам приводит к выводу, что ситуация на мировом рынке производителей и потребителей фосфатного сырья достаточно сложная. Она усугубляется изменением политики ведущих поставщиков фосфатного сырья, заключающейся в переходе от экспорта сырья к экспорту готовых продуктов. Известно, что практически весь объем фосфатного сырья, применяемого для производства фосфорсодержащих удобрений, Республика импортирует из России, а применяемые на ОАО «Гомельский химический завод» технологии (далее ГХЗ) изначально разрабатывалась под использование

апатитового концентрата, который является лучшим в мире как по максимальному содержанию фосфора, так и по минимальному содержанию вредных примесей. Процессы его кислотной переработки на фосфорную кислоту и комплексные удобрения подробно изучены и легли в основу применяемых на данном предприятии технологий. Однако в силу ряда причин издержки на его добычу и первичное обогащение существенно выросли, следствием чего является непрерывное удорожание апатитового концентрата и сложности в обеспечении его поставок. На рубеже 2000–2010-х годов предприятие в очередной раз столкнулось с дефицитом поставок сырья, поэтому для загрузки производственных мощностей заключен ряд контрактов на поставку сырья из Марокко, Иордании, Сирии и Казахстана. Прорабатывались варианты поставки фосфатного

сырья из Венесуэлы, Вьетнама, и ряда стран Африки и Юго-Восточной Азии.

Известно, что на территории Республики Беларусь имеются разведанные запасы фосфоритных руд. Фосфориты на территории страны впервые были обнаружены во второй половине XIX века в районе Мстиславля, Чаусов и Быхова. Детальное описание и характеристика известных месторождений приведена в работе [1]. Наиболее перспективным по запасам, условиям залегания и добычи, по мнению белорусских ученых, представляется месторождение Мстиславльское Могилевской области. Общие запасы фосфоритов данного месторождения оцениваются в 175 млн т. Руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа [2]. Мощность рудных горизонтов – 0,05–4,10 м. Содержание P_2O_5 1,8–18,0 мас. %, Fe_2O_3 – 1,8–4,5 мас. %. Площадь месторождения – 83,3 км² [3]. Детальное изучение вещественного состава наиболее перспективных белорусских месторождений фосфатных руд, выполненное в начале 2000-х годов в ИОНХ НАНБ под руководством Ф. Ф. Можейко и В. В. Шевчука показало, что желваковые руды месторождений Республики Беларусь по своим минералогическим, структурно-текстурным и технологическим признакам схожи с отложениями месторождений желваковых фосфоритов Русской платформы [4].

С учетом важности задачи создания собственной сырьевой базы для получения фосфорсодержащих удобрений белорусскими учеными в рамках Государственной научно-технической программы выполнен комплекс работ, целью которых явилось исследование возможности и обоснование целесообразности вовлечения месторождений белорусских фосфоритов в промышленную эксплуатацию. Работа включала ряд заданий, направленных на уточнение запасов, условий залегания и методов добычи (Научно-

производственный центр по геологии), обработку технологии обогащения фосфоритов (Институт общей и неорганической химии НАНБ), обработку технологий химической переработки фосфоритов с получением экстракционной фосфорной кислоты (далее ЭФК) и фосфорсодержащих удобрений (БГТУ). В результате исследований, проведенных в ИОНХ НАНБ под руководством член-корреспондента НАН Беларуси В. В. Шевчука, разработаны комплексные методы обогащения этих руд, обеспечивающие получение фосфоритового концентрата при суммарном извлечении P_2O_5 80–84%.

Целью исследований, выполненных учеными БГТУ, результаты которых представлены ниже, явилось установление возможности и физико-химических особенностей переработки флотоконцентрата белорусских фосфоритов месторождения Мстиславльское, Мстиславского района, Могилевской области в производстве экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений с учетом требований ОАО «Гомельский химический завод». Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: детальное изучение химического и минералогического состава флотоконцентрата; исследование технологического процесса и основных технико-экономических показателей переработки флотоконцентрата в производстве экстракционной фосфорной кислоты и комплексных минеральных удобрений на основе суперфосфатов цеха аммонизированного суперфосфата и фосфатов аммония цеха гранулированного аммофоса с учетом требований ОАО «Гомельский химический завод».

Экспериментальная часть

Результаты химического анализа флотационного фосфоритового концентрата, переданного лабораторией минеральных удобрений ИОНХ НАН Беларуси приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское (на влажное сырье)

Компоненты	Содержание, мас. %	
	Данные химического анализа флотоконцентрата БГТУ	Данные рентгенофлуоресцентного анализа флотоконцентрата ИОНХ
P_2O_5 общ.	26,040	25,500*
CaO	42,270	37,800
MgO	0,690	0,460
Fe_2O_3	1,480	1,310
Al_2O_3	0,910	0,870
Na_2O	0,597	0,640
K_2O	0,468	0,488
CO_2	6,280	**
SO_3	1,370	1,110
F	2,682	**
Cl	0,076	0,078
H_2O	0,353	**
н.о. в HCl	11,280	**

Примечания: * – содержание P_2O_5 указано согласно данным акта передачи партии флотоконцентрата;

** – указанным методом не анализируется

На основании данных рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, термического, химического анализа, а также балансовых расчетов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское (таблица 2). Для идентификации и расчета содержания фаз примесей дополнительно 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. Так, согласно литературным данным фосфатное сырье может содержать в своем составе гипс, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, глауконит, эгирин, полевые шпаты, силикаты магния, сфен, нефелин и эгирин.

Таблица 2. Вещественный состав флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславльское

Наименование фазы	Содержание, мас. %	Молекулярная формула
Фторапатит	25,22	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Карбонатфторапатит	48,61	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$
Кварц	11,48	SiO_2
Кальцит	10,15	CaCO_3
Пирит	1,58	FeS_2
Глауконит	1,78	$(\text{K}, \text{H}_2\text{O})[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}](\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$
Анортит	0,83	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Вода	0,35	H_2O

Сравнительные данные состава различных видов фосфатного сырья, используемых на ГХЗ, позволили сделать предварительные выводы о технологичности кислотной переработки флотоконцентрата белорусских фосфоритов:

- более низкое содержание основного компонента – фосфора в флотоконцентрате предполагает возрастание расходных норм по фосфатному сырью, либо снижение мощности при сохранении действующих норм расхода фосфатного сырья;

- не высокое содержание оксидов магния, на уровне его содержания в фосфоритах Марокко, Туниса и Сирии, позволяют предположить хорошие реологические свойства фосфорнокислых и аммофосфатных суспензий на всех технологических стадиях, а также исключить загустевания ЭФК на стадии ее упарки;

- повышенное содержание CO_2 в флотоконцентрате (на уровне его содержания в фосфоритах Алжира и Туниса) позволяет прогнозировать возможность протекания пенообразования на стадии разложения;

- содержание фтора не превышает аналогичные показатели для других видов фосфатного сырья, что позволяет предположить возможность использования существующей системы абсорбции, а также отсутствие повышенного содержания фтора в целевых продуктах – комплексных фосфорсодержащих удобрениях;

- более высокое содержание соединений калия в флотоконцентрате в составе глауконита не влияет на показатели переработки сырья, в то же время можно рассматривать в качестве положительного момента, поскольку калий наряду с фосфором и азотом является основным питательным макроэлементом;

- суммарное содержание полуторных оксидов в флотоконцентрате (до 2,5 %) не превышает значения аналогичных показателей для иных видов фосфатного сырья, что позволяет предположить отсутствие

возрастания процессов ретроградации как на стадиях гранулирования и сушки, так и стадиях транспортировки, хранения и внесения фосфорсодержащих удобрений в почву;

- присутствие основного количества фосфора в флотоконцентрате в составе карбонатфторапатита, являющегося более легкоразлагаемым минералом по сравнению с фторапатитом, позволяет предположить его хорошую реакционную способность;

- величина кальциевого модуля равная 1,575 характерна для многих видов фосфатного сырья.

Таким образом, на основании сравнительного анализа сделан вывод о достаточной технологичности кислотной переработки флотоконцентрата белорусских фосфоритов.

Результаты исследования процесса сернокислотного разложения флотоконцентрата показали, что характер зависимости степени разложения от содержания серной кислоты имеет достаточно сложный вид и соответствует аналогичным зависимостям для ряда других видов фосфатного сырья, в частности, фосфоритов Марокко и Каратау, используемого в производстве фосфорсодержащих продуктов на ГХЗ, что свидетельствует об общих закономерностях процесса кислотного разложения и формирования кристаллов сульфата кальция. В то же время, величины оптимальных концентрационных интервалов, соответствующих достижению максимальной степени разложения фосфатного сырья, различаются. В частности, для флотоконцентрата имеется две области экстремума (максимума): в интервале содержания серной кислоты 25-30% и 43-47% соответственно.

За базовые технологии получения аммонизированного суперфосфата, ЭФК и фосфатов аммония (аммофоса) на основе флотоконцентрата белорусских фосфоритов приняты функционирующие на ГХЗ технологии, методика и

условия проведения исследований соответствуют фактическим технологическим параметрам, регламентируемым требованиями технологических регламентов указанных производств. Так для получения аммонизированного суперфосфата с использованием нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии цеха фосфорной кислоты и упаренной фосфорной кислоты собственного производства, аммонизацию проводили до мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1$, что привело к увеличению марки по азоту за счёт нейтрализации остаточной серной кислоты, присутствующей в ЭФК и фосфатной суспензии вследствие неполного разложения фосфатного сырья.

Анализ данных составов аммонизированного суперфосфата, полученного при использовании флотоконцентрата, а также его смеси с Кировским

апатитовым концентратом позволил сделать вывод о том, что состав полученного продукта полностью соответствует действующим требованиям ТУ РБ 400069905.023-2004 «Суперфосфат аммонизированный». Как показали результаты рентгенофазового исследования, основные пики аммонизированного суперфосфата для исследуемых видов фосфатного сырья совпадают как по величине, так и по интенсивности. В частности, основными фазами обоих продуктов являются моноаммонийфосфат - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, коккаит - $(\text{NH}_4)_2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кварц - $\alpha\text{-SiO}_2$. Образцы суперфосфата на основе флотоконцентрата в качестве дополнительной фазы содержат ангидрид - CaSO_4 , однако его количество, судя по интенсивности пиков, незначительное.

Таблица 3. Состав аммонизированного суперфосфата, полученного из флотоконцентрата фосфоритов Мстиславского месторождения и их смеси с Кировским апатитом

Компонент		Фосфатное сырьё	
		Флотоконцентрат фосфоритов Мстиславского месторождения	Смесь 1:4 флотоконцентрата фосфоритов Мстиславского месторождения и Кировского апатитового концентрата
Содержание фосфора, в пересчёте на P_2O_5 , %	Общего	32,275	34,414
	Усвояемого	29,516	32,616
	Водорастворимого	27,429	29,545
Содержание азота, %		13,330	11,168

По основным физико-механическим свойствам образцы аммонизированного суперфосфата на основе флотоконцентрата белорусских фосфоритов, а также его смеси с кировским апатитовым концентратом находятся на уровне, либо превосходят аналогичные показатели для выпускаемого на предприятии. Так, статическая прочность варьируется от 4,16 до 6,36 МПа (согласно требованиям не ниже 4), гигроскопическая точка составляет 62-63,5% (регламентируемые показатели 62-65%). После 45 суток нахождения под нагрузкой образцы продукта остаются рассыпчатыми.

При изучении процесса получения ЭФК разложение флотоконцентрата смесью серной и фосфорной кислот осуществлялось с введением в процесс раствора разбавления, моделирующего состав используемого на ГХЗ промывного раствора. Как показали результаты исследования, в начальный интервал времени до 60 мин разложение флотоконцентрата протекает более интенсивно как по сравнению с апатитом, так и его смеси с апатитом (1:4), что объясняется присутствием в его составе фосфора в виде более легкоразлаемых соединений (карбонатапатитов). Анализ полученных данных позволил сделать вывод о возможности достижения высокой степени разложения как флотоконцентрата (94,4%), так и его смеси с кировским апатитовым концентратом (96,5%) при оптимальной

продолжительности процесса и концентрации раствора разбавления. Высокая корреляция значений коэффициента разложения, рассчитанного по содержанию P_2O_5 в жидкой фазе и по содержанию неусвояемой P_2O_5 в жидкой фазе в осадке фосфогипса подтверждают достоверность полученных результатов. Для сравнения, согласно заводским данным, 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 производственной фосфорной кислоты при использовании флотоконцентрата, сравнимой с аналогичными показателями для производственной кислоты, производимой на предприятии на основе традиционных видов фосфатного сырья.

Дополнительное введение пеногасителя позволяет практически полностью подавить процесс пенообразования на стадии разложения, как и при получении аммонизированного суперфосфата.

Известно, что наличие ряда примесей в исходном фосфатном сырье, в частности, соединений магния, полоторных оксидов, негативно сказывается на процессе упарки, вызывает значительное загустевание кислоты. В связи с чем, были проведены исследования возможности упарки производственной ЭФК, полученной на основе флотоконцентрата

белорусских фосфоритов и его смеси с кировским апатитовым концентратом.

Как видно из данных таблицы 4 упаренная ЭФК (далее УЭФК) как на основе флотоконцентрата, так и его смеси с апатитом по содержанию основного компонента, а также примесей отвечает требованиям для получения на ее основе фосфатов аммония (аммофоса). Повышенное содержания сульфат-иона в виде свободной серной кислоты в составе упаренной фосфорной кислоты на основе флотоконцентрата фосфоритов обусловлено неполнотой разложения исходного фосфатного сырья, и как следствие непрореагировавшей части серной кислоты. Однако, согласно принятой в цехе сложно-смешанных удобрений и цехе гранулированного аммофоса технологии, предусмотрено частичное введение на

стадии аммонизации свободной серной кислоты для регулирования состава целевого продукта и повышения энергоэффективности за счет большего удаления свободной влаги из аммофосфатной суспензии за счет высокого экзотермического эффекта нейтрализации серной кислоты. Таким образом, повышенное содержание сульфат-ионов в УЭФК не является негативным фактором, так как позволит уменьшить количество дополнительно вводимой на стадии аммонизации серной кислоты. Более высокое содержание соединений магния в исходном флотоконцентрате по сравнению с его содержанием в апатите закономерно ведет к возрастанию вязкости кислоты в процессе упарки (таблица 5).

Таблица 4. Состав УЭФК из различных видов фосфатного сырья

Показатели качества УЭФК, мас. %								
P ₂ O ₅	F	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Флотоконцентрат фосфоритов Мстиславского месторождения								
50,2	0,142	5,725	1,579	1,276	0,451	0,103	0,143	0,274
Смесь Кировского апатитового концентрата с флотоконцентратом фосфоритов в соотношении 4:1								
50,1	0,117	3,978	1,605	0,412	0,347	0,078	0,302	0,168

Таблица 5. Значение вязкости растворов фосфорных кислот при различной температуре

Температура, °С	Вязкость, мПа · с					
	Флотоконцентрат белорусских фосфоритов		Смесь Кировского апатитового концентрата с флотоконцентратом фосфоритов в соотношении 4:1		Кировский апатитовый концентрат	
	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК
20	60,0	1146,0	44,2	249,0	37,2	112,80
90	28,5	128,0	36,4	75,4	29,7	63,14

Как видно из сравнительных данных (таблица 6) качество фосфатов аммония (аммофоса), полученных как при использовании флотоконцентрата, так и его смеси с апатитом по содержанию основных

действующих веществ и физико-механическим показателям полностью отвечает требованиями нормативной документации.

Таблица 6. Характеристики аммофоса, полученного из флотоконцентрата фосфоритов Мстиславского месторождения и его смеси с кировским апатитовым концентратом

Исходное сырьё	Содержание, %			Статическая прочность гранул, МПа	Рассыпчатость, %
	N	P ₂ O ₅	H ₂ O		
Действующее ТУ ВУ 400069905.030-2006	12±1	51±1	≤1,0	Не менее 3	100
При переработке флотоконцентрата фосфоритов Мстиславского месторождения	12,07	50,85	0,84	3,57	100
При переработке смеси флотоконцентрата с кировским апатитовым концентратом	12,33	51,07	0,83	3,52	100

Заключение

Результаты выполненного комплекса исследований позволили сделать вывод о возможности использования флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславское, а также его смеси с кировским апатитовым концентратом как для получения экстракционной

фосфорной кислоты, так и комплексных удобрений - аммонизированного суперфосфата и аммофоса по существующей на ГХЗ технологии на базе действующего оборудования без необходимости его замены или модернизации. Качественные показатели получаемых целевых продуктов – аммонизированного суперфосфата, экстракционной

фосфорной кислоты и фосфатов аммония (аммофоса) полностью соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к данным видам продукции. Более низкое содержание основного компонента – фосфора по сравнению с его содержанием в апатитовом концентрате закономерно приведет к некоторому возрастанию расходных норм по сырью. В то же время, при введении флотоконцентрата в технологический процесс в составе смеси с Кировским апатитовым концентратом (соотношение 1:4) расходные нормы по сырью, соответственно и остальные технико-экономические показатели изменяются не значительно. Расчет технологических балансов подтвердил возможность использования существующего на предприятии технологического оборудования.

Список литературы.

1. Дормешкин, О.Б. Физико-химические основы и технологии получения новых видов комплексных удобрений: монография / О.Б. Дормешкин [и др.]. – Минск: БГТУ, 2024. – 347 с.
2. Ешимова, В. М. Фосфоритность неоконгломератных отложений Белоруссии / В. М. Ешимова, Ю. Г. Копысов // Геология месторождений строительных материалов и других неметаллических полезных ископаемых БССР. – Минск: БелНИГРИ. – 1984. – С. 68–76.
3. Полезные ископаемые Беларуси: к 75-летию БелНИГРИ / Редкол.: П. З. Хомич [и др.]. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. – 528 с.
4. Можейко, Ф.Ф. Вещественный состав фосфоритов мстиславльского месторождения / Ф.Ф. Можейко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 103–107.