

На правах рукописи

Ряшко Андрей Иванович

**Разработка ресурсосберегающей
технологии экстракционной фосфорной
кислоты из фосфоритов Коксу**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева и в лаборатории экстракционной фосфорной кислоты АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Петропавловский Игорь Александрович,
профессор кафедры технологии неорганических
веществ РХТУ им. Д. И. Менделеева

Консультант: кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Гриневиц Анатолий Владимирович,
главный научный сотрудник лаборатории
экстракционной фосфорной кислоты АО «НИУИФ»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Смирнов Николай Николаевич,
профессор кафедры технологии неорганических веществ
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-
технологический университет» (ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»)

кандидат химических наук, профессор
Беренгартен Михаил Георгиевич,
ректор Негосударственного образовательного частного
учреждения дополнительного профессионального
образования «Институт подготовки кадров для
нефтехимической и нефтеперерабатывающей
промышленности» (НОЧУ ДПО «ИПКНЕФТЕХИМ»)

Ведущая организация: ООО «Институт по проектированию заводов основной
химической промышленности» (ООО «Гипрохим»)

Защита состоится «23» декабря 2015 г. в _____ на заседании диссертационного
совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл.,
д. 9) в Малом актовом зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05

Яровая О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) представляет собой важнейший полупродукт при производстве концентрированных фосфорсодержащих минеральных удобрений. Основным методом получения ЭФК является сернокислотная переработка природного фосфатного сырья, в результате которой образуются крупнотоннажные отходы – фосфогипс (ФГ) и фосфополугидрат (ФПГ). Содержание технологических примесей в названных отходах приводит к существенному снижению их потребительских характеристик и препятствует широкой переработке ФГ и ФПГ. В результате этого происходит преимущественное складирование данных отходов в виде отвальных массивов, формирование и содержание которых требует больших затрат.

На территории ЕАЭС второй по значимости базой фосфатного сырья является фосфоритоносный бассейн Каратау (Казахстан). Невысокое качество фосфоритов Каратау и несовершенство технологий их переработки в ЭФК сдерживает использование данного сырья на предприятиях, располагающихся в южных областях России и на территории Казахстана.

Одним из наиболее перспективных направлений развития отрасли представляется разработка и внедрение дигидратно-полугидратного способа получения ЭФК, который позволяет повысить степень использования фосфатного сырья, увеличить содержание P_2O_5 в продукционной ЭФК и понизить содержание технологических примесей в ФПГ за счёт проведения на второй стадии процесса перекристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ДСК) в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (ПСК). Последнее даёт возможность получения из ФПГ качественных побочных продуктов, востребованных в промышленности строительных материалов. При этом, если дигидратно-полугидратный способ уже зарекомендовал себя применительно к переработке средне- и высокосортного фосфатного сырья ($> 29\% P_2O_5$), то применительно к низкосортному сырью данный вопрос является недостаточно изученным.

Цель настоящей работы заключалась в разработке физико-химических основ и технологического режима переработки фосфоритов Каратау месторождения Коксу

на ЭФК интенсивным дигидратно-полуидратным способом с сопутствующим получением гипсового вяжущего на основе α -ПСК из ФПГ.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Обоснование возможности осуществления и экспериментальное изучение высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием около 30% P_2O_5 .
2. Исследование процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в сернофосфорнокислых растворах, содержащих примеси, характерные для фосфатного сырья Коксу.
3. Определение оптимальных технологических условий проведения двухстадийного процесса.
4. Изучение вяжущих свойств полученного ФПГ – побочного продукта производства ЭФК дигидратно-полуидратным методом.
5. Разработка технических решений по аппаратурному оформлению основных стадий дигидратно-полуидратного процесса получения ЭФК и гипсового вяжущего из ФПГ.

Научная новизна

1. Дано физико-химическое обоснование осуществления высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28-30% P_2O_5 из рядовых фосфоритов Коксу.
2. Изучена кинетика перекристаллизации ДСК в ПСК при температуре 86-94°C в сернофосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO_3 . В указанных условиях установлено практическое отсутствие фазового перехода ПСК в ангидрит в период до 7,5 ч.
3. Установлено, что перекристаллизация ДСК в ПСК в изученных условиях происходит по жидкофазному механизму.
4. Предложена математическая модель процесса перекристаллизации ДСК в ПСК, которая позволяет рассчитать степень перекристаллизации в текущий момент времени и время окончания процесса в зависимости от основных факторов, влияющих на рассматриваемый процесс.
5. Изучены и установлены постадийные оптимальные условия переработки рядовых фосфоритов Коксу (24,5% P_2O_5) в ЭФК с содержанием 29-31% P_2O_5 в

дигидратно-полуидратном режиме с одновременным получением гипсового вяжущего на основе α -ПСК.

Практическая значимость работы

Разработан и апробирован в непрерывном режиме новый дигидратно-полуидратный процесс получения ЭФК (29-31% P_2O_5) из низкосортных фосфоритов Коксу (24,5% P_2O_5), обеспечивающий достижение степени использования фосфатного сырья более 98% при высокой интенсивности проведения процесса.

Образующийся ФПГ благодаря низкому содержанию примесей, после подсушки и доизмельчения, представляет собой квалифицированное гипсовое вяжущее на основе α - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Последнее обеспечивает получение прибыли от реализации образующегося побочного продукта, снижение затрат, связанных с транспортированием отхода на отвал и формирование последнего, уменьшение негативного воздействия на окружающую среду вследствие малоотходности технологии, что приводит к сокращению экологических платежей за размещение отходов производства.

Сформулировано и передано техническое предложение по внедрению дигидратно-полуидратного процесса на Балаковском филиале АО «Апатит».

Положения, выносимые на защиту

1. Физико-химическое обоснование осуществления высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28-30% P_2O_5 из рядовых фосфоритов Коксу.
2. Условия проведения высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28,5-30,3% P_2O_5 с образованием легко фильтрующихся сростков кристаллов ДСК.
3. Кинетические данные по перекристаллизации ДСК в ПСК при температуре 86-94°C в сернофосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO_3 .
4. Механизм перекристаллизации ДСК в ПСК в условиях получения ЭФК из фосфоритов Коксу.
5. Математическая модель процесса перекристаллизации ДСК в ПСК, которая позволяет рассчитать степень перекристаллизации (или содержание кристаллизационной воды в осадке) в текущий момент времени и время окончания

процесса, задаваясь температурой реакционной массы и содержаниями P_2O_5 и SO_3 в жидкой фазе пульпы в пределах изученных интервалов.

6. Условия образования легко фильтрующихся компактных сростков кристаллов ПСК, образующихся на второй стадии дигидратно-полуидратного процесса получения ЭФК из рядовых фосфоритов Коксу.

7. Результаты исследований вяжущих свойств полученного ФППГ.

8. Оптимальный технологический режим, установленный на основании физико-химических исследований дигидратно-полуидратного процесса получения ЭФК из рядовых фосфоритов Коксу.

Апробация работы

Результаты настоящей работы докладывались на VI всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне» (г. Ярославль, 24-25 октября 2013 г.), V международной конференции РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (г. Москва, 29-30 октября 2013 г.), седьмой международной конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» (г. Нижний Новгород, 10-12 сентября 2014 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 научных статей, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК, получен 1 евразийский патент на изобретение.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и трёх приложений. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 21 рисунок и 17 таблиц. Список литературы содержит 175 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы. Приведены цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

1. Литературный обзор

В первой главе проведён анализ фосфатно-сырьевой базы ЕАЭС, разработанных к настоящему времени технологий переработки рядовых фосфоритов Каратау в ЭФК и перспектив их дальнейшего развития. Отмечено, что большой интерес представляет разработка эффективной технологии ЭФК из рядовых фосфоритов Каратау месторождения Коксу.

Показано, что разработка и внедрение дигидратно-полуидратного способа получения ЭФК представляется одним из наиболее перспективных направлений развития отрасли. Проанализированы физико-химические условия осуществления интенсивного дигидратно-полуидратного процесса. Отмечено, что при осуществлении двухстадийного процесса представляет интерес максимальное повышение температуры на дигидратной стадии, что интенсифицирует дигидратную стадию, позволит осуществить малозатратное воздушное охлаждение дигидратной пульпы и максимально упростить поддержание температуры на второй стадии.

На основании проведённого литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

2. Исследование высокотемпературного дигидратного процесса из фосфоритов Коксу на лабораторной установке с получением ЭФК 28-30% P_2O_5

Во второй главе представлено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности проведения высокотемпературного (90-92°C) дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28,5-30,3% P_2O_5 из рядового фосфатного сырья Коксу (24,5-25,9% P_2O_5 ; 36,6-41,5% CaO; 1,0-1,6% MgO; 1,7-2,5% R_2O_3 ; 0,7-1,4% Al_2O_3 ; 2,0-2,6% F; 4,4-4,6% CO_2 ; 0,29-0,40% Na_2O ; 0,26-0,49% K_2O ; 20,1-24,9% н.о.).

На основе анализа химико-минералогического состава фосфоритов Коксу и имеющихся в литературе данных по влиянию фторкомплексов алюминия на

метастабильное равновесие ДСК \rightleftharpoons ПСК в фосфорнокислых растворах выполнено физико-химическое обоснование возможности осуществления высокотемпературного дигидратного процесса для фосфоритов Коксу. Проведение дигидратной стадии при повышенной температуре возможно осуществить путём регулирования содержания положительно заряженных фторкомплексов алюминия в реакционной пульпе.

Показано, что фосфатное сырьё Коксу содержит достаточное количество алюминия для расширения области кристаллизации метастабильного ДСК, обеспечивая тем самым возможность проведения дигидратного процесса при повышенных температурах.

Экспериментальные исследования высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28-30% P_2O_5 показали правильность сделанных предположений и подтвердил возможность реализации дигидратной стадии при повышенных температурах (90-92°C) с образованием легко фильтрующего осадка ДСК при высокой интенсивности проведения процесса (время пребывания пульпы в реакционной системе составляло 1,8-2,0 ч). Определены основные технологические условия осуществления дигидратной стадии двухстадийного процесса.

Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов установлено, что в указанных условиях кристаллизуется $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Данные электронной микроскопии показали, что ДСК кристаллизуется преимущественно в виде достаточно крупных трёхмерных сростков нерегулярной формы и двойников срастания. Их образование связано с кристаллизацией ДСК при достаточно высоких значениях степени пересыщения по сульфату кальция и содержанием положительно заряженных фторкомплексов алюминия в фосфорнокислом растворе. Единичные кристаллы имеют форму ромбических призм, что характерно для ДСК.

3. Исследование процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат

В третьей главе представлены результаты исследования кинетики перекристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ при температуре 86-94°C в технологических растворах (24-31% P_2O_5 , 7-9% SO_3), полученных при осуществлении переработки фосфоритов Коксу дигидратным способом.

Полученные зависимости (рис. 1) имеют одинаковый характер хода кривых, в которых можно выделить три основных участка. Первый участок (содержание $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}} \sim 16,6\%$) – индукционный (латентный) период (скрытый период превращения), который соответствует относительно устойчивому состоянию $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ДСК, помещённый в сернофосфорнокислый раствор определённого состава и при определённой температуре, растворяется с образованием пересыщенного по $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ раствора (растворимость ПСК в данных условиях меньше, чем у ДСК, т.е. ПСК в данных условиях является более устойчивой метастабильной фазой). Пересыщенный раствор является устойчивым в течение определённого времени, о чём свидетельствует неизменно стабильное содержание кристаллизационной воды в сульфате кальция (на уровне 16,6%). При этом устойчивость ДСК (величина горизонтального верхнего участка кривых) уменьшается с ростом SO_3 в растворе (рис. 1, а), ростом P_2O_5 в растворе (рис. 1, б) и ростом температуры (рис. 1, в).

В конце каждого латентного периода создаётся так называемый «критический» уровень пересыщения по ПСК и начинается кристаллизация последнего. Созданию критического уровня пересыщения по $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ способствует увеличение P_2O_5 и SO_3 в фосфорнокислом растворе (за счёт снижения растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и повышение температуры (посредством влияния на скорость растворения ДСК и разности растворимостей ПСК и ДСК).

Наклонные участки кривых (рис. 1) характеризуют процесс непосредственно перекристаллизации ДСК в ПСК, заключающийся в одновременном росте вновь образующихся кристаллов ПСК и дальнейшем растворении кристаллов ДСК при постоянно заданном пересыщении по $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которое определяется составом фосфорнокислого раствора (P_2O_5 , SO_3) и температурой. На данном этапе идёт постоянное снижение содержания кристаллизационной воды в осадке, т.е. количество ДСК уменьшается, а ПСК увеличивается.

Скорость перекристаллизации ДСК в ПСК увеличивается с ростом P_2O_5 и SO_3 в фосфорнокислом растворе и температуры. Наиболее сильное влияние оказывает содержание SO_3 в растворе.

Процесс перекристаллизации ДСК в ПСК практически заканчивается при достижении содержания в осадке 4,9% $H_2O_{\text{крист.}}$. Последнее свидетельствует о том, что фазовый состав сульфата кальция представлен полностью $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5H_2O$. На кривых этот процесс соответствует нижнему горизонтальному участку.

Во всех случаях $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5H_2O$, оставаясь метастабильной фазой, в течение 3-7,5 ч не переходит в ангидрит при всех изученных условиях. Повышению устойчивости ПСК к перекристаллизации в ангидрит, по всей вероятности, способствуют технологические примеси (в частности, фторкомплексы алюминия).

Относительно высокая стабильность ПСК обеспечивает реальность осуществления дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК из фосфорита Коксу.

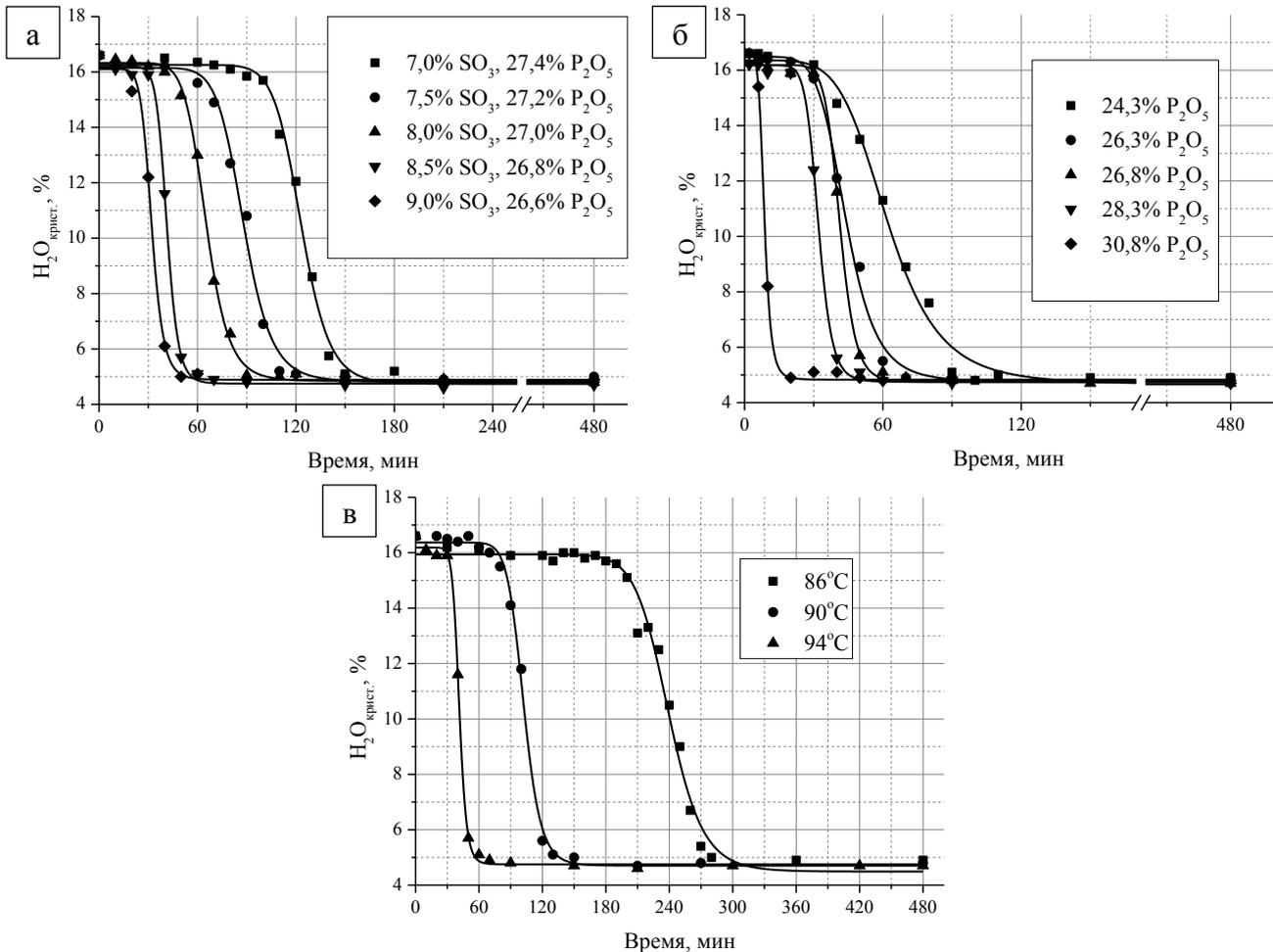


Рис. 1 – Временная зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция при изменении параметров раствора: *а* – SO_3 (при 94°C и 27,0±0,4% P_2O_5);

б – P_2O_5 (при 94°C и 8,5% SO_3); *в* – температуры (при 26,8% P_2O_5 и 8,5% SO_3)

Методами ИК-спектromетрии, рентгенофазового и химического анализов установлено, что после завершения перекристаллизации основной кристаллической фазой полученных осадков является ПСК с примесью α -кварца.

Полученные кинетические данные и микроскопические исследования свидетельствуют о том, что перекристаллизация ДСК в ПСК в изученных условиях реализуется по жидкофазному механизму.

Построена математическая модель процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в изученных условиях, которая представлена следующей системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau} = [H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}} + \frac{[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}} - [H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^k}, \\ \tau_{1/2} = 22464 - 7,8809 \cdot [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}} - 278,55 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}} + \\ \quad + 14,514 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^2 - 438,13 \cdot t + 2,2969 \cdot t^2; \\ k = -23161,9 - 9,1195 \cdot t + 0,04878 \cdot t^2 + 12305,8187 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}} - \\ \quad - 2395,3027 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^2 + 206,24533 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^3 - 6,62933 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^4 + \\ \quad + 8,09 \cdot \exp \left[-\exp \left(\frac{27,46 - [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}}{0,768} \right) + \frac{27,46 - [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}}{0,768} + 1 \right], \end{array} \right.$$

где $[H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau}$ – содержание кристаллизационной воды в осадке в текущий момент времени, %; $[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}}$ и $[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}}$ – содержание кристаллизационной воды в ФГ и ФПГ соответственно, %; τ – текущее время взаимодействия компонентов, мин; $\tau_{1/2}$ – время полупревращения («полуперекристаллизации»), мин; k – эмпирический коэффициент; $[P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}$ – содержание P_2O_5 в жидкой фазе пульпы, %; $[SO_3]_{\text{ж.ф.}}$ – содержание SO_3 в жидкой фазе пульпы, %; t – температура реакционной массы, °С.

Время конца перекристаллизации ДСК в ПСК в изученных условиях может быть описано следующим уравнением:

$$\tau_{\text{кон.}} = 24646 - 10,046 \cdot [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}} - 324,29 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}} + \\ + 17,143 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^2 - 477,5 \cdot t + 2,5 \cdot t^2.$$

На основании полученных данных определены основные технологические условия для осуществления полугидратной стадии непрерывного дигидратно-

полугидратного процесса производства ЭФК из фосфорита Коксу, которые позволяют осуществить полугидратную стадию процесса за 0,8-1,2 ч с достижением $K_{\text{извл.}} \geq 99,0\%$ и кристаллизацией легко фильтрующего и промывающегося водой осадка ФПГ.

4. Исследование процесса получения ЭФК дигидратно-полугидратным способом на лабораторной установке непрерывного действия

В четвёртой главе приведены результаты технологических исследований по переработке фосфоритов Коксу в ЭФК в дигидратно-полугидратном режиме, проведённые на лабораторной установке непрерывного действия производительностью 0,5-0,9 кг/ч по исходному фосфатному сырью.

В условиях высокотемпературной дигидратной стадии процесса (93-94°C) состав жидкой фазы пульпы составлял 29,2-30,3% P_2O_5 и 1,5-2,0% SO_3 . Время пребывания пульпы в дигидратном реакторе соответствовало 1,8-1,9 ч. В изученных условиях наблюдалась устойчивая кристаллизация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде легко фильтрующих компактных сростков (рис. 2, а и б). Получаемая форма кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в сочетании с приемлемым размером сростков обеспечивают эффективное получение продукционной ЭФК с содержанием $\sim 30\%$ P_2O_5 методом фильтрации при отсутствии промывки ФГ, идущего на стадию перекристаллизации.

Ввод серной кислоты на полугидратной стадии с увеличением содержания SO_3 в жидкой фазе пульпы до 8,4-10,0% при стабильно высокой температуре (93-94°C) обеспечивал при времени пребывания пульпы на полугидратной стадии 0,8-0,9 ч полную перекристаллизацию $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ с получением легко фильтрующих компактных приблизительно изометрических сростков α -ПСК размером 30-90 мкм (рис. 2, в и г).

Остаточное содержание $P_2O_5_{\text{вод.}}$ в ФПГ составило 0,02-0,09%, а $P_2O_5_{\text{общ.}}$ – 0,20-0,36% (соответствует коэффициенту извлечения после полугидратной стадии на уровне 98,6-99,1%), что является беспрецедентным для такого низкосортного фосфатного сырья, как исследуемые фосфориты Коксу.

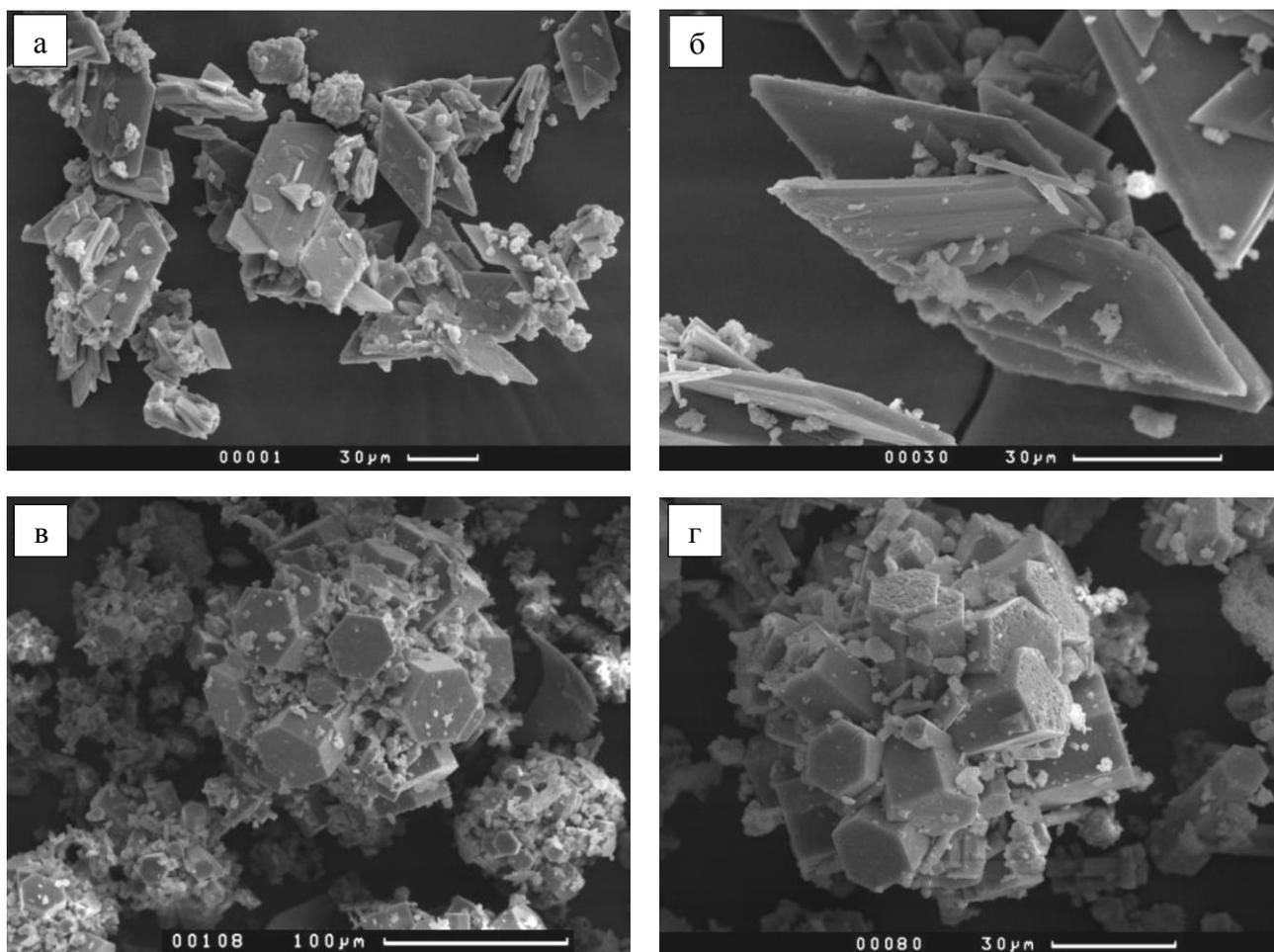


Рис. 2 – Микрофотографии кристаллов сульфата кальция, полученных в дигидратно-полугидратном режиме: *а, б* – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *в, г* – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Полученные результаты показывают, что двухстадийный процесс с перекристаллизацией ДСК в ПСК позволяет увеличить коэффициент извлечения P_2O_5 в жидкую фазу до 99,1%, что обусловлено значительным снижением сокристаллизованных потерь P_2O_5 и, в меньшей мере, потерь P_2O_5 за счёт недоразложения сырья из-за блокирования зёрен фосфата сульфатными пленками.

Полученный ФПГ характеризуется относительно низкой удельной поверхностью (1919-2150 cm^2/g). Показано, что время проницания осадка фильтратом и водой сопоставимо с таковым для ФГ и существенно уступает данным фильтруемости ФПГ, полученного из хибинского апатитового концентрата в одностадийном полугидратном процессе. Последнее обусловлено не столько некоторым ухудшением качественных характеристик осадка, сколько более высокой вязкостью фосфорнокислого раствора,

что объясняется повышенным содержанием в нём серной кислоты, соединений магния, алюминия, железа и других примесей.

5. Исследования по оценке вяжущих свойств фосфополугидрата

В пятой главе изложены результаты исследований вяжущих свойств полученного ФПГ. Установлено, что ФПГ, после сушки и некоторого доизмельчения (увеличение удельной поверхности с 1940 до 2410 см²/г), согласно ГОСТ 125-79 соответствует марке гипсового вяжущего Г-10 Б Ш.

При этом остаток на сите с ячейками размером 0,2 мм составил 0,08%, объёмная масса – 1700 кг/м³. Нормальная водопотребность – 0,5. Сроки начала и конца схватывания гипсового теста составили 6,0 и 8,0 мин соответственно. Пределы прочности образцов-балочек размером 40×40×160 мм в возрасте 2 ч при сжатии и изгибе – 10,8 МПа и 3,9 МПа соответственно.

6. Разработка технологической схемы производства ЭФК дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т Р₂О₅ в год

В шестой главе представлены материалы по разработке технологической схемы производства ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т Р₂О₅ в год и основных направлений переработки ФПГ в целевые продукты.

Разработанная технология характеризуется достаточно высокой степенью энерго- и ресурсосбережением и малоотходностью.

Энергосбережение обеспечивается посредством:

- интенсификации дигидратной стадии (сокращение времени пребывания пульпы в реакторе) путём осуществления высокотемпературного дигидратного процесса ($t = 93-94^{\circ}\text{C}$), использования эффективного воздушного охлаждения пульпы в режиме пенного слоя, применения для циркуляции пульпы энергосберегающих циркуляторов пульпы и перемешивающих пульпу винтовых мешалок;
- получения ЭФК с высоким содержанием Р₂О₅ (29-31%), что снижает энергозатраты на удаление воды при получении концентрированных фосфорсодержащих удобрений.

Ресурсосбережение обеспечивается увеличением степени использования фосфатного сырья на 3-8% абсолютных по сравнению с дигидратным одностадийным способом производства ЭФК и соответствующим снижением расхода H_2SO_4 .

Малоотходность новой технологии заключается в возможности переработки в целевые продукты до 80-85% от общего выхода ФПГ. Наиболее перспективной представляется переработка ФПГ в гипсовое вяжущее марки Г-10 Б III (по ГОСТ 125-79) по предельно простой технологической схеме, включающей подсушку ФПГ до остаточного содержания воды 5-7%, доизмельчение до удельной поверхности 2400-2500 $\text{см}^2/\text{г}$ и фасовку товарного продукта. Представляет интерес и получение окускованного гипса прочностью до 4-5 МПа посредством перекристаллизации ФПГ при общем содержании воды 22-30% в течение 10 суток на специальной площадке.

Выводы

1. Выполнено физико-химическое обоснование осуществления высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28-30% P_2O_5 из рядовых фосфоритов Коксу.

2. Экспериментально подтверждена возможность проведения высокотемпературного дигидратного процесса с образованием легко фильтрующего осадка ДСК и получением ЭФК с содержанием 28,5-30,3% P_2O_5 . Установлены основные технологические условия осуществления дигидратной стадии двухстадийного процесса, обеспечивающие получение $K_{\text{извл.}} \sim 97,2\%$, $K_{\text{отм.}} \sim 99,1\%$, $K_{\text{вых.}} \sim 96,3\%$: температура – 90-92°C, содержание P_2O_5 в жидкой фазе пульпы – 28,5-30,3%, содержание SO_3 в жидкой фазе пульпы – 20-25 г/л (зона разложения фосфорита) и 25-30 г/л (зона дозревания кристаллов), время пребывания экстракционной пульпы в реакторе – 1,8-2,0 ч.

3. Исследован процесс перекристаллизации ДСК в ПСК при температуре 86-94°C в сернофосфорнокислых технологических растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO_3 , применительно к получению ЭФК из фосфоритов Коксу. На основании исследований выбраны основные технологические условия для осуществления полугидратной стадии: температура пульпы – 93-94°C, содержание в жидкой фазе пульпы 8,5-9,0% SO_3 и 26-27% P_2O_5 (соответствует содержанию 29-31% P_2O_5 в

жидкой фазе пульпы дигидратной стадии). Указанные условия позволяют осуществить полугидратную стадию процесса за 0,8-1,2 ч с достижением $K_{\text{извл.}} \geq 99,0\%$ и кристаллизацией легко фильтрующего и промываемого водой ФПГ.

4. Получаемый ПСК не содержит примесей ДСК и ангидрита и обладает достаточной технологической стабильностью в условиях эксперимента в течение всей продолжительности опыта (8 ч). Образующийся ФПГ характеризуется относительно высокой чистотой: содержание в нём основных технологических примесей не превышает $0,25\% P_2O_5_{\text{общ.}}$, $0,06\% P_2O_5_{\text{вод.}}$, $0,14\% F_{\text{общ.}}$ и $0,11\% F_{\text{вод.}}$.

5. Экспериментально доказано, что перекристаллизация ДСК в ПСК в изученных условиях реализуется по жидкофазному механизму.

6. Предложена математическая модель процесса перекристаллизации ДСК в ПСК, позволяющая рассчитать степень перекристаллизации в текущий момент времени и время окончания процесса, задаваясь температурой реакционной массы и содержаниями P_2O_5 и SO_3 в жидкой фазе пульпы.

7. Экспериментально показана на лабораторной установке непрерывного действия возможность осуществления и установлены технологические условия процесса получения ЭФК с содержанием 29-31% P_2O_5 в дигидратно-полугидратном режиме из рядовых фосфоритов Коксу ($24,5\% P_2O_5$) с достижением высоких показателей процесса: $K_{\text{извл.}} = 99,0\%$, $K_{\text{отм.}} = 99,7\%$, $K_{\text{вых.}} = 98,6\%$. Время пребывания пульпы на дигидратной и полугидратной стадиях составляло около 1,8 и 0,9 ч соответственно. Интенсивность разработанного процесса в целом возрастает практически в 2 раза по сравнению с традиционным одностадийным дигидратным процессом, используемым в настоящее время в промышленной практике.

8. Установлено, что в оптимальных условиях (температура $93-94^\circ\text{C}$, содержание в жидкой фазе пульпы дигидратной стадии $29,2-30,3\% P_2O_5$ и $1,5-2,0\% SO_3$; среднее содержание в жидкой фазе пульпы полугидратной стадии $24,9\% P_2O_5$ и $9,0\% SO_3$) $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется преимущественно в виде легко фильтрующих компактных приблизительно изометрических сростков размером 30-90 мкм. Полученный ФПГ имел в среднем следующий примесный состав: $0,28\% P_2O_5_{\text{общ.}}$, $0,06\% P_2O_5_{\text{вод.}}$, $0,11\% F_{\text{общ.}}$, $0,04\% F_{\text{вод.}}$.

9. Экспериментально доказана возможность получения из ФПГ квалифицированного гипсового вяжущего марки Г-10 Б III по ГОСТ 125-79 с использованием весьма простой технологии, включающей подсушку ФПГ до удаления гигроскопической влаги и незначительное доизмельчение. Полученное вяжущее характеризуется следующими показателями: нормальная водопотребность – 0,5, сроки начала и конца схватывания гипсового теста составили 6,0 и 8,0 мин соответственно, пределы прочности при сжатии и изгибе – 10,8 и 3,9 МПа соответственно. Дальнейшее повышение марки вяжущего, а также расширение его потребительских свойств может быть достигнуто посредством ввода различных модифицирующих добавок (пластификаторов, регуляторов сроков схватывания и др.).

10. Предложена технология получения для цементной промышленности из ФПГ окускованного гипса прочностью до 4-5 МПа посредством перекристаллизации ПСК в ДСК при общем содержании воды 22-30% в течение 10 суток на специальной площадке.

11. Разработана технологическая схема производства ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год. Сформулированы основные направления переработки ФПГ в целевые продукты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Гриневич А.В., Петропавловский И.А., Киселев А.А., Ряшко А.И. Ресурсосберегающая малоотходная технология экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау (Коксу) // Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне: материалы VI Всероссийской с международным участием научно-практической конференции 24-25 октября 2013 г. / Под науч. ред. Г.А. Фоменко. Ярославль: Изд-во Академии Пастухова, 2013. С. 345-348.

2. Ряшко А.И. Дигидратно-полугидратный способ получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау (Коксу) // V Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. М.: РХО им. Д.И. Менделеева; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 136-138.

3. Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Бурьянов А.Ф., Ряшко А.И. Гипсовое вяжущее из α -CaSO₄·0,5H₂O – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 4-8.
4. Гриневич А.В., Киселев А.А., Петропавловский И.А., Кузнецов Е.М., Бурьянов А.Ф., Ряшко А.И. Получение гипсового вяжущего из фосфополугидрата – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным способом // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» / Под научн. ред. А.Ф. Бурьянова. М.: Изд-во «Де Нова», 2014. С. 73-75.
5. Гриневич А.В., Киселев А.А., Ряшко А.И., Петропавловский И.А. Ресурсосберегающая малоотходная технология экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау (Коксу) // Труды НИУИФ 1919-2014: Сборник научных трудов / Сост. В.С. Сущев, В.И. Суходолова; НИУИФ. М., 2014. С. 218-221.
6. Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Петропавловский И.А., Ряшко А.И. Дигидратно-полугидратный способ получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфорита месторождения Коксу // Химическая технология. 2014. № 12. С. 705-709.
7. Гриневич А.В., Петропавловский И.А., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Ряшко А.И. Исследование процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфорита Коксу // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2015. Т. 58, № 2. С. 27-30.
8. Евразийский патент № 020908, В1, С 01 В 25/231, С 01 В 25/01. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Ряшко А.И.; заявитель и патентовладелец ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова». № 201201262; заявл. 05.10.2012; опубл. 27.02.2015, Бюл. № 2. 5 с.

Заказ № Объем п.л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева