

ФГБОУ ВПО  
«Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Акционерное общество  
«Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам  
имени профессора Я. В. Самойлова»

На правах рукописи

**Ряшко Андрей Иванович**

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

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор технических наук,  
профессор И.А. Петропавловский

Консультант –  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
А.В. Гриневич

Москва – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1. Фосфатно-сырьевая база ЕАЭС.....	11
1.2. Современное состояние производства ЭФК и направления совершенствования технологий фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау .....	16
1.2.1. Одностадийные способы.....	19
1.2.2. Двухстадийные способы .....	23
1.3. Анализ физико-химических условий осуществления интенсивного дигидратно-полугидратного процесса.....	32
Заключение .....	37
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИГИДРАТНОГО ПРОЦЕССА ИЗ ФОСФОРИТОВ КОКСУ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЭФК 28-30% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	39
2.1. Физико-химическое обоснование возможности осуществления высокотемпературного дигидратного процесса для фосфоритов Коксу .....	39
2.1.1. Особенности химико-минералогического состава фосфоритов Коксу .....	40
2.1.2. Влияние фторкомплексов алюминия на метастабильное равновесие ДСК $\rightleftharpoons$ ПСК в фосфорнокислых растворах.....	41
2.2. Обоснование условий проведения дигидратного процесса .....	43
2.3. Используемые реактивы и сырьё .....	44
2.4. Описание лабораторной установки.....	45
2.5. Методика эксперимента и аналитический контроль.....	48
2.6. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	51
Заключение .....	57
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПОЛУГИДРАТ .....	58
3.1. Обоснование условий проведения полугидратной стадии.....	59
3.2. Используемые реактивы и сырьё .....	61
3.3. Методика проведения эксперимента и аналитический контроль.....	61
3.4. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	63

3.4.1. Влияние содержания $SO_3$ в жидкой фазе пульпы на процесс перекристаллизации ДСК в ПСК .....	65
3.4.2. Влияние содержания $P_2O_5$ в жидкой фазе пульпы на процесс перекристаллизации ДСК в ПСК .....	66
3.4.3. Влияние температуры пульпы на процесс перекристаллизации ДСК в ПСК .....	67
3.4.4. Обсуждение полученных результатов.....	69
3.4.5. Характеристика фосфополугидрата.....	72
3.5. О механизме перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат .....	75
3.6. Математическая модель перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат.....	78
Заключение .....	81
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭФК ДИГИДРАТНО-ПОЛУГИДРАТНЫМ СПОСОБОМ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ.....	83
4.1. Используемые реактивы и сырьё .....	83
4.2. Описание лабораторной установки.....	83
4.3. Методика проведения эксперимента и аналитический контроль.....	84
4.4. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	86
Заключение .....	92
5. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЦЕНКЕ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ФОСФОПОЛУГИДРАТА .....	94
5.1. Методика проведения эксперимента .....	94
5.2. Результаты исследований и их обсуждение.....	95
Заключение .....	97
6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭФК ДИГИДРАТНО-ПОЛУГИДРАТНЫМ СПОСОБОМ МОЩНОСТЬЮ 110 ТЫС. Т $P_2O_5$ В ГОД .....	99
6.1. Технологическая схема дигидратно-полугидратного процесса производства ЭФК .....	99
6.2. Основные направления переработки ФПГ в целевые продукты .....	111
6.2.1. Получение гипсового вяжущего на основе $\alpha$ -ПСК.....	111
6.2.2. Получение окускованного гипса для цементной промышленности .....	112
Заключение .....	113
ВЫВОДЫ .....	115

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	138

## **ВВЕДЕНИЕ**

Вступление России в 2012 г. во Всемирную торговую организацию (ВТО) порождает необходимость повышения производительности труда и конкурентоспособности производимой продукции на мировом рынке. Наряду с этим членство в ВТО также налагает обязательства по проведению в сфере материального производства экологических мероприятий [1].

В целях повышения экологической безопасности и сохранения природных систем 18 октября 2012 г. Правительство Российской Федерации одобрило разработанную Минприроды России государственную программу «Охрана окружающей среды на 2012-2020 гг.». Согласно принятой программе одной из перспектив экологизации экономики и улучшения качества окружающей среды при дополнительном ресурсном обеспечении является разработка и вывод на рынок новых ресурсосберегающих и экологически эффективных технологий [2].

Нарастающий дефицит природных ресурсов вызывает необходимость их рационального использования, что одновременно с потребностью в снижении негативного воздействия на окружающую среду неизбежно приводит к постоянному совершенствованию существующих и созданию принципиально новых, более эффективных технологий. Сказанное в полной мере относится к технологическим решениям, разрабатываемым для предприятий по производству минеральных удобрений.

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. Невозможность использования побочных продуктов в крупных объёмах также приводит к необходимости осуществлять экологические платежи за размещение отходов производства. Всё это повышает издержки производства и тем самым снижает конкурентоспособность производимых минеральных удобрений.

На территории Евразийского экономического союза (ЕАЭС) второй по значимости базой фосфатного сырья является фосфоритоносный бассейн Каратау (Казахстан). Несмотря на достаточно большой опыт промышленной переработки рядовых фосфоритов Каратау (24,5%  $P_2O_5$ ), в силу ряда причин данное фосфатное сырьё до сих пор перерабатывается по морально устаревшей технологии, характеризующейся неудовлетворительным коэффициентом выхода фосфора из сырья в ЭФК (менее 90%) и низкой концентрацией продукционной кислоты (20-22%  $P_2O_5$ ). Для дальнейшего производства концентрированных фосфорсодержащих удобрений полученную кислоту указанной концентрации требуется упаривать, что сопровождается значительными дополнительными затратами.

Несовершенство технологий переработки фосфоритов Каратау в ЭФК сдерживает их использование на предприятиях, располагающихся в южных областях России и на территории Казахстана.

Одним из наиболее перспективных направлений развития отрасли представляется разработка и внедрение двухстадийных способов получения ЭФК, которые позволяют повысить степень использования фосфатного сырья, увеличить содержание  $P_2O_5$  в продукционной ЭФК и понизить содержание технологических примесей в ФГ и ФПГ. Последнее даёт возможность получения качественных побочных продуктов, востребованных в промышленности строительных материалов. При этом, если двухстадийные способы уже зарекомендовали себя применительно к переработке средне- и высокосортного фосфатного сырья ( $> 29\% P_2O_5$ ), то применительно к низкосортному сырью данный вопрос является недостаточно изученным.

С учётом вышеизложенного и на основании проведённого литературного обзора были сформулированы цель и задачи настоящей диссертационной работы.

*Цель работы:* разработка физико-химических основ и технологического режима переработки фосфоритов Каратау месторождения Коксу на ЭФК интенсивным дигидратно-полугидратным способом с сопутствующим получением гипсового вяжущего на основе  $\alpha$ -ПСК из ФПГ.

*Основные задачи работы:*

- обоснование возможности осуществления и экспериментальное изучение высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием около 30%  $P_2O_5$ ;
- исследование процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в сернофосфорнокислых растворах, содержащих примеси, характерные для фосфатного сырья Коксу;
- определение оптимальных технологических условий проведения двухстадийного процесса;
- изучение вяжущих свойств полученного ФПГ – побочного продукта производства ЭФК дигидратно-полугидратным методом;
- разработка технических решений по аппаратурному оформлению основных стадий дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК и гипсового вяжущего из ФПГ.

*Научная новизна работы*

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-полугидратном режиме с одновременным получением гипсового вяжущего на основе  $\alpha$ -ПСК.

#### *Практическая значимость работы*

Разработан и апробирован в непрерывном режиме новый дигидратно-полугидратный 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  $\alpha$ - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ . 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-полугидратного 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 вязущих свойств полученного ФПГ.
8. Оптимальный технологический режим, установленный на основании физико-химических исследований дигидратно-полуидратного процесса получения ЭФК из рядовых фосфоритов Коксу.

*Апробация результатов*

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.).

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

## **1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

В настоящем разделе проведён анализ фосфатно-сырьевой базы ЕАЭС, обзор современного состояния производства ЭФК и направлений совершенствования технологий фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау, выполнен анализ физико-химических условий осуществления интенсивного дигидратно-полугидратного процесса.

### **1.1. Фосфатно-сырьевая база ЕАЭС**

Евразийский экономический союз как международная организация региональной экономической интеграции был создан 1 января 2015 г. в целях всесторонней модернизации, кооперации и повышения конкурентоспособности национальных экономик, а также создания условий для стабильного развития в интересах повышения жизненного уровня населения государств-членов [3]. В связи с этим для выработки наиболее экономически выгодных взаимодействий промышленное развитие Российской Федерации должно рассматриваться в первую очередь в рамках ЕАЭС.

На территории ЕАЭС в настоящее время крупными разрабатываемыми сырьевыми источниками фосфатной промышленности являются апатит-нефелиновая Хибинская группа месторождений (Россия, Мурманская область), бадделеит-apatит-магнетитовое Ковдорское месторождение (Россия, Мурманская область) и фосфоритоносный бассейн Каратау (Казахстан, Жамбылская, Южно-Казахстанская и Кызылординская области).

Так как развитие любых горнодобывающих и горно-обогатительных комбинатов фосфатной промышленности требует больших капиталовложений и затрат времени на их строительство, наиболее перспективным и актуальным представляется разработка новых технологий для уже разрабатываемых или вводимых в эксплуатацию месторождений.

Минерально-сырьевая база фосфатов России представлена большими запасами апатитовых и фосфоритовых руд. Запасы фосфатных руд РФ на 1 января 2012 г. составляют 1,26 млрд. т  $P_2O_5$ , или 2-2,5% мировых [4] (в данной оценке учтены запасы лишь по категориям А+В+С<sub>1</sub>+С<sub>2</sub>). При этом доля России в мировом производстве фосфатных концентратов оценивается на уровне 5-6%, что позволяет ей занимать по данному показателю четвертое место в мире после Китая, США и Марокко. По производству фосфорсодержащих удобрений Россия входит в пятёрку ведущих продуцентов.

По состоянию на 1 января 2012 г. в Российской Федерации Государственным балансом [5, 6] учтены 20 месторождений апатитовых руд, запасы по которым составляют: категории А+В+С<sub>1</sub> 729,9 млн. т  $P_2O_5$ , категория С<sub>2</sub> – 71,3 млн. т  $P_2O_5$ , забалансовые запасы – 163,1 млн. т  $P_2O_5$ ; а также 33 месторождения фосфоритовых руд с суммарными запасами категорий А+В+С<sub>1</sub> 209,8 млн. т  $P_2O_5$ , категории С<sub>2</sub> – 244,9 млн. т  $P_2O_5$ , забалансовые запасы – 94,4 млн. т  $P_2O_5$ .

В Мурманской области сосредоточены запасы наиболее качественных (по совокупности параметров) фосфатных руд, количество которых оценивается в 546 млн. т  $P_2O_5$ . Здесь сосредоточено 13 коренных месторождений апатитовых руд и 1 техногенное месторождение хвостов мокрой магнитной сепарации. Распределение месторождений по собственникам на 1 января 2012 г. выглядит следующим образом:

1. ЗАО «Северо-Западная Фосфорная компания»: Олений ручей; Партомчоррское.
2. ОАО «Апатит»: Кукисвумчоррское; Юкспорское; Апатитовый Цирк; Плато Расвумчорр; Коашвинское; Ньоркпахкское.
3. ОАО «Ковдорский ГОК»: Ковдорское; Ковдорское апатит-штаффелитовое; Ковдорское техногенное.
4. Нераспределённый фонд: Куэльпорское; Ловозерское; Эвеслогчоррское.

Большинство из разведанных фосфатных руд России находится либо в виде труднообогащаемого низкосортного сырья (содержание  $P_2O_5$  составляет в них 12-13% против 28-32% в рудах подобных месторождений, эксплуатируемых за рубежом

(Марокко, США и др.), либо в труднодоступных районах, развитие которых требует комплексного подхода и в ближайшие десятилетия не планируется.

Минерально-сырьевая база фосфатов Казахстана сосредоточена по категориям A+B+C<sub>1</sub> в Каратауском и Актюбинском бассейнах – примерно 82,5% и 16,8% соответственно, а также в комплексных фосфор-урановых рудах Западного и Северного Казахстана – 0,7%. Запасы фосфоритов категорий A+B+C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> составляют ~ 1,2 млрд. т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в том числе ~ 750 млн. т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> категорий A+B+C<sub>1</sub> [7-10].

Фосфоритоносный бассейн Каратау расположен на северо-восточном отроге хребта Малый Каратау в Южном Казахстане и представляет собой полосу шириной до 25 км, вытянутую в северо-западном направлении примерно на 120 км. Карта месторождений бассейна приведена на рисунке 1.1.

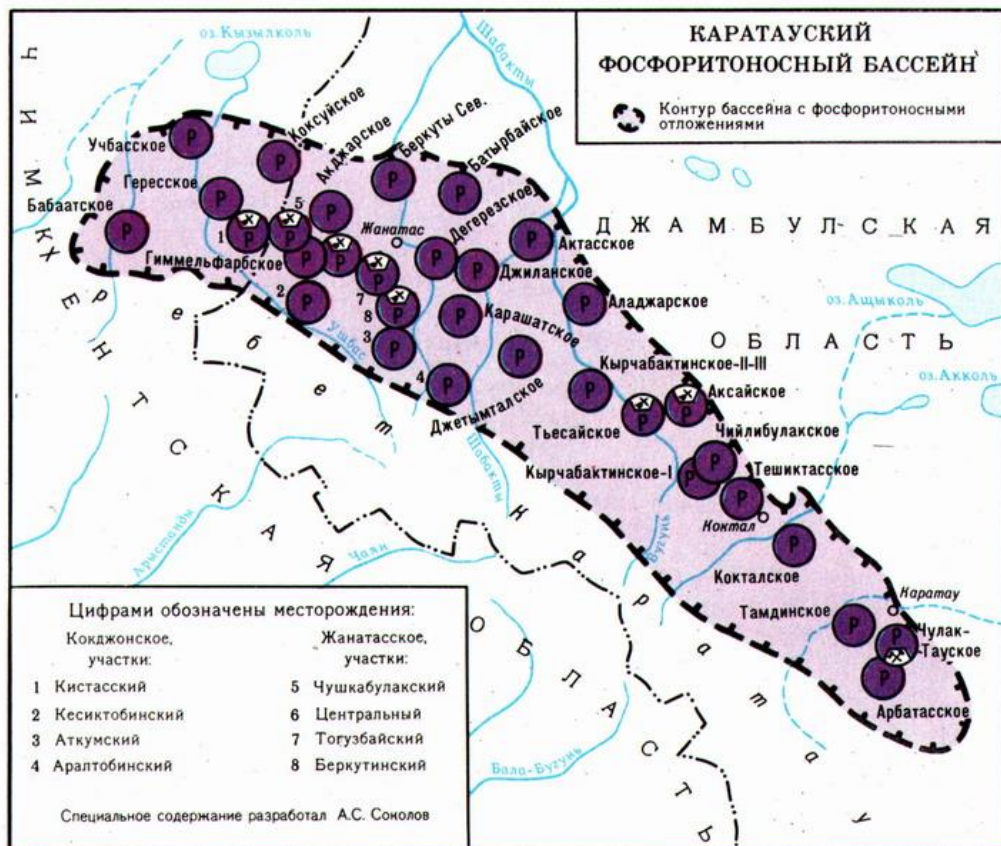


Рисунок 1.1 – Контур фосфоритоносного бассейна Каратау

Запасы фосфоритовых пород в бассейне Каратау по категориям А+В+С<sub>1</sub> составляют ~ 625 млн. т Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, по категории С<sub>2</sub> ~ 390 млн. т Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Каратауский бассейн включает в себя 45 месторождений оолитово-микрзернистых фосфоритов. Основная часть запасов категорий А+В+С<sub>1</sub> (~ 409 млн. т Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>) сосредоточена в шести месторождениях: Жанатас (бывший Джанатас), Кокжон (бывший Кокджон), Коксу, Аксай, Шолактау (бывший Чулактау) и Шийлибулак (бывший Чийлибулак).

Более подробные данные по запасам фосфоритовых руд по шести крупнейшим месторождениям бассейна Каратау на 01.01.2012 приведены в таблице 1.1, составленной по данным [7].

Таблица 1.1 – Запасы фосфоритовых руд по шести крупнейшим месторождениям бассейна Каратау на 01.01.2012

В миллионах тонн Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>

Месторождение	Балансовые запасы		Забалансовые запасы
	А+В+С <sub>1</sub>	С <sub>2</sub>	
Жанатас	213,82	82,75	36,81
Кокжон, участок Кистас	108,53	11,91	3,37
Коксу	40,65	0,13	40,78
Аксай	27,70	4,05	4,72
Шийлибулак	11,22	3,39	–
Шолактау	7,51	2,22	–
Итого	409,43	104,45	85,68

Из приведённых данных видно, что в настоящее время Россия и Казахстан обладают большими разведанными запасами фосфатных руд, при этом разработка ведётся лишь по трём крупнейшим сырьевым источникам. Между тем большинство перерабатывающих предприятий по производству фосфорсодержащих удобрений и кормовых фосфатов располагаются на значительных расстояниях от рассмотренных месторождений. Для предприятий химической промышленности, располагающихся в южных областях России и на территории Казахстана, для производства фосфорсодержащих минеральных

удобрений в настоящее время наиболее целесообразным с учётом логистики является использование в качестве сырья фосфоритов Каратау.

В настоящее время в качестве фосфатного сырья Каратау используются добываемые открытым способом фосфориты месторождения Коксу. Годовой объём производства фосфоритов Коксу составляет около 1 млн. т. Поставка сырья потребителю осуществляется по СТ ТОО 38515646-003-2007. При этом качество фосфатного сырья существенно улучшилось по сравнению с ранее использованной смесью фосфоритов различных карьеров бассейна Каратау вследствие стабилизации содержания  $MgO$ ,  $CO_2$  и  $R_2O_3$  на достаточно низком уровне (см. таблицу 1.2).

Таблица 1.2 – Химический состав рядового фосфатного сырья Каратау

В массовых %

Компонент	Наименование фосфатного сырья			
	фосфориты Каратау, марка P <sup>1</sup>	фосфориты Коксу		
		марка ФКЭ-2,1 <sup>2</sup>	ТОО «Казфосфат» <sup>3</sup>	ОАО «НИУИФ» <sup>4</sup>
$P_2O_5$	≥ 24,5	≥ 24,5	24,9	25,0
CaO	36-39	–	37,8	38,8
MgO	≤ 3,0	≤ 2,8	1,23	1,3
$R_2O_3$	1,8-2,9	≤ 3,0	2,4	2,2
$Al_2O_3$	0,8-1,2	–	1,15	1,1
F	2,2-2,4	–	2,4	2,4
$CO_2$	≤ 8,0	≤ 8,0	4,5	4,5
н.о.	15-20	–	23,5	22,5
$MgO/P_2O_5$	≤ 0,122	≤ 0,114	0,049	0,052
$\Sigma R_2O_3/P_2O_5$	0,073-0,118	≤ 0,122	0,096	0,096
Остаток на сите 016К	≤ 30	≤ 30	13,0	10,5

Примечания: 1 – согласно ТУ 113-12-84-85 и [11]; 2 – согласно СТ ТОО 38515646-003-2007; 3 – обобщённые данные производителя фосфоритов Каратау и данные ОТК Таразского филиала ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» 2006-2007 гг.; 4 – усреднённые данные лабораторных и опытно-промышленных исследований ОАО «НИУИФ» 2009-2011 гг. [12-14].

Улучшение качественных показателей фосфатного сырья Каратау (фосфориты Коксу) позволяет значительно повысить основные технико-экономические показатели процесса получения ЭФК. Одновременно существует возможность быстрого наращивания объёма производства фосфоритов Коксу до 5 млн. т в год, что обеспечивает сырьём перспективные мощности производства ЭФК в объёме более 1 млн. т  $P_2O_5$  в год. Последнее подтверждает необходимость проведения дополнительных исследований, направленных на создание усовершенствованной системы производства ЭФК из фосфоритов Коксу.

Так как фосфатные руды относятся к невозобновляемым ресурсам, то согласно экономической географии фосфатное сырьё должно использоваться с наибольшей полнотой и по возможности с приростом его запасов за счёт вновь разведанных. Поэтому при разработке новых технологий ЭФК должен закладываться принцип повышения степени и комплексности использования сырьевых ресурсов относительно существующих процессов.

## **1.2. Современное состояние производства ЭФК и направления совершенствования технологий фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау**

Производство ЭФК в настоящее время и в ближайшей перспективе будет осуществляться преимущественно сернокислотным разложением природных фосфатов. В процессе растворения фосфатного минерала в сернофосфорнокислом растворе происходит кристаллизация сульфата кальция, который в зависимости от температуры проведения процесса, содержания  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы, содержания примесей и других факторов кристаллизуется в виде дигидрата, полугидрата или ангидрита.

Технологический процесс получения ЭФК сернокислотным методом принято называть через модификацию образующихся кристаллов сульфата кальция.



Различают следующие способы получения ЭФК:

1. Одностадийные (одноступенчатые):
  - 1.1. дигидратный;
  - 1.2. полугидратный;
  - 1.3. ангидритный;
2. Комбинированные:
  - 2.1. Двухстадийные (двухступенчатые):
    - 2.1.1. дигидратно-полугидратный;
    - 2.1.2. полугидратно-дигидратный;
  - 2.2. Трёхстадийные (трёхступенчатые):
    - 2.2.1. полугидратно-дигидратно-полугидратный.

В настоящее время в мировой практике производство ЭФК осуществляется преимущественно с использованием одностадийных дигидратных и полугидратных способов. Ангидритный способ ввиду жёстких коррозионных условий осуществления процесса (высокие температуры и содержания  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы) и невозможности получения легко фильтрующего осадка  $CaSO_4$  (мелкие кристаллы безводного сульфата кальция – ангидрита) до настоящего времени так и не был реализован в промышленности.

Двухстадийные дигидратно-полугидратные и полугидратно-дигидратные процессы получили существенно менее широкое распространение. Эти процессы направлены в основном на более полное извлечение фосфора в продукт (ЭФК) и получение сульфата кальция с меньшим содержанием примесей. Считают, что двухстадийные процессы являются более сложными и аппаратуроёмкими по сравнению с одностадийными.

Трёхстадийные процессы на сегодняшний день не получили промышленного внедрения и представлены исключительно в виде полугидратно-дигидратно-полугидратного способа, единственной разработкой которого является процесс «Prayon Hemihydrate 3-crystal process» или «PH3» («Prayon», Бельгия) [15]. Возможны и другие варианты комбинированных процессов, но в настоящее время какая-либо информация о них отсутствует.

Образующийся при получении ЭФК сульфат кальция содержит различные примеси, поступающие с исходным фосфатным сырьём, а также неразложившийся фосфат и недоотмытую фосфорную кислоту. Поэтому при кристаллизации ДСК образующийся отход принято называть ФГ, а при кристаллизации ПСК – ФПГ, последний со временем переходит посредством гидратации в ФГ.

На 1 т  $P_2O_5$  в ЭФК в зависимости от качества исходного сырья образуется примерно 4,2-6,8 т ФГ (в пересчёте на сухой ДСК). Для фосфатного сырья, используемого на предприятиях России, этот показатель составляет [16]: для хибинского апатитового концентрата – 4,2 т, для ковдорского апатитового концентрата – 4,8 т, для рядовых фосфоритов Каратау – 5,6-6,5 т. Поэтому ввиду крупнотоннажности производства фосфорной кислоты, большая часть которой идёт на производство фосфорсодержащих минеральных удобрений, ФГ является многотоннажным отходом. Например, в 2012 г. только в России образовалось ~ 12 млн. т ФГ (в пересчёте на сухой ДСК). Количество использованного ФГ в РФ в том же году составило около 1% от его образования.

Преимущественное складирование ФГ в виде отвалов обуславливается комплексом причин: образование ФГ в больших количествах с учётом затрат на транспортировку лимитирует использование и переработку отхода ввиду ограниченности рынка сбыта готовой продукции, конкуренция с традиционно используемым природным гипсовым камнем, необходимость дополнительной отмывки или нейтрализации технологических примесей и пр.

Отвалы ФГ оказывают негативное воздействие на окружающую среду путём загрязнения вредными веществами атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почвенно-растительного покрова [17, 18]. Для снижения загрязнения окружающей среды требуется разработка и внедрение различных природоохранных мероприятий, которые в свою очередь требуют дополнительных затрат на реализацию.

### 1.2.1. Одностадийные способы

В настоящее время в мировой практике наиболее распространён дигидратный процесс производства ЭФК, который используется и при переработке низкосортного фосфатного сырья.

Лабораторные исследования по получению ЭФК из фосфоритов Каратау в дигидратном режиме начались сразу же после открытия в 1936-1937 гг. фосфоритных руд в древнейших породах среднекембрийского возраста горного хребта Каратау, расположенного в Южном Казахстане. В 1938 г. в НИУИФ были проведены лабораторные опыты на модельной установке непрерывного действия, которые показали [19], что из фосфоритной муки месторождения Чулактау (30,9%  $P_2O_5$ , 1,4%  $R_2O_3$ , 4,6%  $CO_2$ , 10,9% н.о.; тонина помола соответствовала прохождению 93% фосфоритной муки сквозь сито с ячейками размером 0,25 мм) получалась ЭФК, содержащая 26-27%  $P_2O_5$  и 1,6-1,7%  $SO_3$ . При этом образующийся ФГ обладал крупнокристаллической структурой (150 мкм), хорошо отфильтровывался и промывался.

Более детальное изучение фосфоритоносного бассейна Каратау и промышленное освоение его месторождений показали, что стабильное получение фосфоритовых руд, содержащих  $P_2O_5 \geq 28\%$ , при использовании лишь первичного обогащения (грохочение, отмывка и др.) не представляется возможным. Для получения высококачественных концентратов с содержанием  $P_2O_5$  28% и выше требуется дополнительная подготовка фосфатного сырья (обжиг, флотация, выщелачивание и др.). При этом в силу генетической особенности фосфоритовых руд бассейна Каратау [20-25] разработанные методы их вторичного обогащения являются малоэффективными, что делает высококачественные концентраты фосфоритов Каратау неконкурентоспособными по сравнению с аналогичными рудами зарубежных стран [26, 27].

Поэтому представляет большой интерес разработка технологий прямой переработки рядовых фосфоритов Каратау на ЭФК, а также их непосредственная переработка на фосфорсодержащие минеральные удобрения.

Исследования дигидратного режима получения ЭФК в опытно-промышленных условиях на Опытном заводе НИУИФ и Джамбульском суперфосфатном заводе показали [28], что при использовании флотационного концентрата Каратау (27,2-29,6%  $P_2O_5$ , 2,0-2,3%  $MgO$ , 40,9-42,7%  $CaO$ , 3,8-5,3%  $CO_2$ , 2,4-2,7%  $R_2O_3$ , 2,5-2,9%  $F$ , 13,0-16,5% н.о.) аналитический коэффициент выхода  $P_2O_5$  составляет 88,8-95,4%, при этом получаемая ЭФК содержала 20-24%  $P_2O_5$ . При использовании рядовой руды Каратау (25,2%  $P_2O_5$ , 3,3%  $MgO$ , 41,0%  $CaO$ , 7,4%  $CO_2$ , 2,6%  $F$ ) удовлетворительных результатов получено не было ( $K_{\text{вых.}} \sim 76,1-80,5\%$ ).

В 1969 г. на «Алмалыкском химическом заводе» («АХЗ») начата промышленная переработка фосфатного сырья Каратау на ЭФК в дигидратном режиме. При этом использовалась типовая система, спроектированная для переработки хибинского апатитового концентрата, температура реакционной массы поддерживалась на уровне 75-80°C, а специфика сырья практически не учитывалась. Переработка [29] богатой фосфоритной муки (28,0%  $P_2O_5$ , 1,50%  $MgO$ , 43,4%  $CaO$ , 5,3%  $CO_2$ , 2,0%  $R_2O_3$ , 3,9%  $F$ ) осуществлялась с получением ЭФК, содержащей 21-23%  $P_2O_5$ , и достижением коэффициента выхода  $P_2O_5 \sim 91\%$ . Содержание  $P_2O_5$  в фосфогипсе составляло около 1,68%.

Предприятия, перерабатывающие фосфориты Каратау, достаточно быстро столкнулись с проблемой, связанной с непрерывным ухудшением качества фосфатного сырья. Если при производстве ЭФК на первой очереди «АХЗ» применяли фосфоритную муку Каратау с содержанием 28%  $P_2O_5$ , 1,5-2,2%  $MgO$ , 4-6%  $CO_2$ , то с 1976 г. на экстракционную переработку стали использовать фосфоритную муку с содержанием 26-27%  $P_2O_5$ , а с 1977 г. – рядовые руды, содержащие 24,5%  $P_2O_5$  [27]. В 1978 г. аналитический выход  $P_2O_5$  на предприятиях, работающих на фосфоритах Каратау, составлял всего лишь 89,9-91,5% [30]. В 1983 г. наряду с рядовыми рудами стали использовать флотационный концентрат с содержанием 24,5%  $P_2O_5$ , полученный путём обогащения забалансовых фосфатно-кремнистых сланцев [31]. Всё это привело к

ухудшению технико-экономических показателей производства. Снижение содержания  $P_2O_5$  в фосфатном сырье с 28 до 24,5% увеличило расход серной кислоты на 540 кг мнг./т  $P_2O_5$ , фосфатного сырья – на 900 кг руды/т  $P_2O_5$ ; мощность типовой технологической линии снизилась на 25-30%, степень использования фосфатного сырья – на 7% абс. [27].

Использование сырья с нестабильным химическим составом из-за шихтовки сырья различных месторождений и различной степени обогащения наряду с использованием для фосфоритов Каратау типовой технологической схемы, разработанной для переработки хибинского апатитового концентрата, не позволяло достигнуть достаточно приемлемых показателей технологического процесса.

В дальнейшем было выполнено большое количество научно-исследовательских и опытно-промышленных работ по улучшению технологических параметров дигидратного процесса при использовании рядовых руд Каратау. В основном эти работы были направлены по двум направлениям: усовершенствование существующей технологии путём увеличения температуры процесса до 90-100°C (вместо 75-80°C) [23, 32-34] и разработка нового двухтемпературного дигидратного режима [35-39]. Проведённые исследования по отработке дигидратного режима при повышенных температурах ввиду отсутствия учёта реального химического состава фосфатного сырья так и не привели к существенному повышению содержания  $P_2O_5$  в продукционной кислоте и увеличению коэффициента выхода  $P_2O_5$  в ЭФК. Так называемый двухтемпературный дигидратный способ переработки фосфоритов Каратау, по нашему мнению, не имеет перспективу внедрения в промышленность вследствие отсутствия реальной возможности организации узла охлаждения реакционной пульпы в предлагаемом авторами варианте. Рассмотренные разработки по интенсификации дигидратного процесса переработки рядовых фосфоритов Каратау до настоящего времени не получили внедрения в промышленную практику.

Исследования по разложению рядовых фосфоритов Каратау в полугидратном режиме не привели к положительным результатам, т.к. вследствие низкого содержания  $P_2O_5$  в фосфатном сырье возникли практически непреодолимые противоречия между необходимостью осуществления кристаллизации ПСК из относительно концентрированных (35-42%  $P_2O_5$ ) растворов и малым количеством балансовой воды, которое не позволяет осуществить отмывку ФПГ на удовлетворительном уровне [40]. Более-менее положительные результаты были получены лишь для флотоконцентратов и богатых руд фосфоритов Каратау с содержанием  $P_2O_5$  выше 28% [23, 32, 41], впрочем, даже в этом случае оставался крайне напряжённым водный баланс процесса.

Таким образом, до настоящего времени фосфориты Каратау перерабатываются в ЭФК только дигидратным методом. Традиционная дигидратная технология ЭФК из рядовых фосфоритов Каратау, используемая в промышленном производстве, характеризуется низкой интенсивностью (время пребывания пульпы в экстракторе составляет около 6 ч), невысоким выходом  $P_2O_5$  в ЭФК (аналитический – не более 90%, хозяйственный – менее 86%) и низким содержанием  $P_2O_5$  в продукционной ЭФК (20-22%  $P_2O_5$ ).

В 2009-2011 гг. в ОАО «НИУИФ» [12-14] был разработан новый высокотемпературный дигидратный процесс получения ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу (24,5-25,6%  $P_2O_5$ , 1,0-1,6% MgO, 3,4-6,4%  $CO_2$ , 1,9-2,5%  $R_2O_3$ , 1,8-2,4% F, 21,9-23,6% н.о.). Проведение дигидратного процесса предложено вести при 88-92°C. Достоинством способа являются относительно высокие интенсивность работы экстрактора (время пребывания пульпы – 2,2-2,4 ч), содержание  $P_2O_5$  в продукционной ЭФК (26-27%  $P_2O_5$ ) и аналитический выход  $P_2O_5$  в ЭФК (не менее 95%) [42-44]. Достигнутые показатели обусловлены температурно-концентрационными условиями осуществления технологического процесса с учётом реальных технологических примесей в фосфорите Коксу, способствующих увеличению содержания в фосфорнокислом растворе

положительно заряженных фторкомплексов алюминия. Разработанный процесс в 2011 г. прошёл успешную апробацию в промышленных условиях на ООО «Балаковские минеральные удобрения».

Вместе с тем в новом способе остаются проблемными вопросы использования ФГ (из-за значительного содержания в нём нежелательных примесей  $P_2O_5$  и F) и дальнейшего увеличения выхода  $P_2O_5$  в ЭФК. Решение указанных проблем может быть осуществлено посредством использования двухстадийного способа получения ЭФК.

### 1.2.2. Двухстадийные способы

Получение фосфорной кислоты при разложении фосфатного сырья сернокислотным способом сопровождается потерей  $P_2O_5$  (снижение коэффициента выхода фосфора в ЭФК) с одновременным загрязнением образующегося осадка. Различают три вида содержащихся в осадке потерь  $P_2O_5$ : неразложившееся фосфатное сырьё, изоморфновнедрённые в кристаллическую решётку сульфата кальция ионы  $НРО_4^{2-}$ , недоотмытая фосфорная кислота. Одностадийные процессы производства ЭФК сопровождаются наибольшими потерями  $P_2O_5$ .

Двухстадийные способы подразумевают проведение процесса в две стадии: на первой стадии в твёрдую фазу выделяется ПСК или ДСК, а на второй стадии происходит перекристаллизация ПСК в ДСК или ДСК в ПСК. Проведение второй стадии позволяет значительно снизить потери  $P_2O_5$  в результате его доизвлечения из твёрдой фазы в жидкую.

Разработка и внедрение двухстадийных способов получения ЭФК представляется одним из наиболее перспективных направлений развития отрасли [45-48], поскольку позволяет:

1. повысить степень использования фосфатного сырья;
2. увеличить содержание  $P_2O_5$  в продукционной ЭФК (по сравнению с дигидратным одностадийным методом);

3. получить ФГ или ФПГ с пониженным содержанием технологических примесей.

Полугидратно-дигидратный процесс получил промышленное внедрение в виде следующих способов [49-52]:

1. Процессы с одной фильтрацией:
  - 1.1.«Nissan H» («Nissan Chemical Industries», Япония);
  - 1.2.«Nippon-Kokan» или «NKK» («Nippon Kokan Kabushiki Kaisha», Япония);
  - 1.3.«Mitsubishi» («Mitsubishi», Япония).
2. Процессы с двойной фильтрацией (с промежуточной фильтрацией):
  - 2.1.«Singmaster and Breyer» («Singmaster and Breyer», США);
  - 2.2.«Nissan C» («Nissan Chemical Industries», Япония);
  - 2.3.«Fisons» («Fisons Fertilizers», Великобритания);
  - 2.4.«Dorr-Oliver» («Dorr-Oliver», США).

К процессам с промежуточной фильтрацией также относятся апробированные в опытно-промышленных условиях способы «Prayon Hemihydrate 2-crystal process» (или «PH2») («Prayon», Бельгия) [15], «Norsk Hydro Licensing» (ныне – «Yara») («Yara», Норвегия) [53] и некоторые другие.

Применительно к отечественному фосфатному сырью полугидратно-дигидратный процесс не получил промышленной реализации ввиду ряда причин. Для хибинского апатитового концентрата процесс не вышел за рамки научно-исследовательских работ в первую очередь в силу того, что содержащиеся в сырье соединения стронция и редкоземельных элементов сильно затормаживают процесс перекристаллизации ПСК в ДСК [26, 54-57], что приводит к необходимости организации непомерно громоздкого реакционного оборудования. Применительно к бедному фосфатному сырью процесс не отличается значительными технологическими и экономическими преимуществами по сравнению с одностадийным дигидратным процессом [58-61].

При использовании средне- и высокосортного фосфатного сырья (> 29%  $P_2O_5$ ) полугидратно-дигидратные способы позволяют получать ЭФК с



содержанием 30-32%  $P_2O_5$  при использовании способов с одной фильтрацией и 42-52%  $P_2O_5$  при использовании способов с двойной фильтрацией [49, 62].

Рассмотренные способы отличаются достаточно длительным временем протекания технологического процесса ~ 9,5-17 ч, что порождено в основном длительностью стадии перекристаллизации ПСК в ДСК и необходимостью получения легко фильтрующихся кристаллов. Исключением является процесс «Singmaster and Breyer», время протекания которого при использовании фторидских фосфоритов составляет 4-6 ч, при этом содержание  $P_2O_5$  вод. в ФГ находится в пределах 0,2-0,5% [63], что в дальнейшем может негативно сказываться на продуктах переработки ФГ.

Преимуществами полугидратно-дигидратного процесса являются экономия эксплуатационных затрат [49, 64, 65], высокий коэффициент извлечения  $P_2O_5$  в ЭФК и получение достаточно чистого ФГ, который может использоваться при производстве цемента и гипсовых вяжущих на основе  $\beta$ -ПСК. К недостаткам процесса следует отнести повышение капитальных затрат, обусловленное увеличением как реакционного объёма, так и поверхности фильтрации (при рассмотрении способов с двойной фильтрацией), использование ФГ лишь в качестве вторичного материального ресурса, но не готового продукта (по сравнению с побочным продуктом (ФПГ) дигидратно-полугидратного процесса).

В 1970-е – 1980-е гг. в Японии широко эксплуатировались полугидратно-дигидратные схемы получения ЭФК с одной фильтрацией. При этом ввиду отсутствия в стране природного гипсового камня до 2,75 млн. т фосфогипса в год благодаря низкому содержанию в нём примесей использовалось для производства строительного гипса ( $\beta$ -ПСК) и цемента [16]. Впрочем, несмотря на десятилетия промышленной эксплуатации двухстадийных систем, не выдержав конкуренции, предприятия по производству ЭФК в Японии были закрыты.

Дигидратно-полугидратный способ напротив позволяет непосредственно в технологическом процессе получать  $\alpha$ -ПСК достаточно высокого качества, который после дополнительной подсушки (удаления свободной влаги) уже

является готовым гипсовым вяжущим. При необходимости посредством перекристаллизации  $\alpha$ -ПСК в ДСК в условиях специального полигона сульфат кальция может быть также использован в качестве гипсового камня для цементной промышленности или для производства  $\beta$ -ПСК.

В результате перекристаллизации ДСК в ПСК на второй стадии процесса происходит два взаимодополняющих друг друга в своём единстве процесса:

1. кристаллизационная очистка твёрдой фазы от примесей с получением квалифицированного гипсового вяжущего методом варки в жидких средах (известно [66-68], что присутствие в ПСК водорастворимых соединений фосфора и фтора резко ухудшают вяжущие свойства гипсовых строительных материалов);
2. экстракция из твёрдой фазы примесных соединений фосфора, которые переходят в жидкую фазу, направляющуюся на дигидратную стадию двухстадийного процесса (при рассмотрении процесса с двойной фильтрацией); таким образом, осуществляется обогащение ЭФК по  $P_2O_5$  с одновременным повышением коэффициента выхода фосфора.

Таким образом, дигидратно-полугидратный процесс при соответствующей организации и оптимизации является многопродуктовым процессом, позволяющим расширить линейку производимой продукции, что делает его перспективным не только для производства ЭФК, но и для строительной индустрии.

Дигидратно-полугидратный процесс может быть реализован с одной или двойной (промежуточной) фильтрацией.

Исследования по разработке дигидратно-полугидратного процесса с одной фильтрацией проводились в МХТИ им. Д.И. Менделеева с конца 1970-х по начало 1990-х гг. Работы были доведены вплоть до опытно-промышленных испытаний. При переработке хибинского апатитового концентрата (39,4%  $P_2O_5$ ) были получены следующие показатели процесса:  $K_{извл.} \sim 98,5-99,0\%$ ,  $K_{отм.} \sim 98,0-99,0\%$ ,  $K_{вых.} \sim 96,5-98,0\%$ , содержание  $P_2O_5$  в продукционной кислоте достигало 36-40%,

доля агрегатированных кристаллов ПСК средним размером 60-80 мкм составляла 70-90% [69].

Переработку ковдорского апатитового концентрата (35,2-36,6%  $P_2O_5$ , 3,4%  $MgO$ , 48,2-49,7%  $CaO$ , 0,72%  $R_2O_3$ , 1,89%  $F$ ) предложено вести в следующем режиме [70-72]: первая стадия проводится при температуре 65-72°C в течение 1 ч в присутствии избыточного  $CaO$  в растворе (по отношению к его стехиометрическому содержанию в сульфате кальция,  $CaO_{изб.}$  – 3%), вторая стадия – при температуре 80-85°C в течение 2,5-3 ч в присутствии 1-2%  $SO_3$  в жидкой фазе пульпы. При этом аналитический коэффициент выхода составлял 97,0-99,0%, а получаемая продукционная кислота содержала: 39-41%  $P_2O_5$ , 1,5%  $SO_3$ , 2,0-2,5%  $MgO$ . Получаемый ФПГ содержал 0,24-0,75%  $P_2O_5_{общ.}$ , 0,11-0,28%  $P_2O_5_{вод.}$ , что, безусловно, увеличивает возможность его дальнейшего использования и переработки, но не гарантирует получение качественного гипсового вяжущего без дополнительной подготовки (отмывки или нейтрализации водорастворимых соединений фосфора). Фактическая реализация такого процесса сопряжена с техническими трудностями поддержания низких температур на первой стадии и необходимостью введения острого пара для повышения температуры реакционной пульпы на второй стадии.

Исследования по применению дигидратно-полугидратного процесса с одной фильтрацией к рядовым фосфоритам Каратау (24,5%  $P_2O_5$ , 4,7%  $MgO$ , 2,4%  $F$ ) выполнены в работах [72-74]. При проведении процесса в установленных оптимальных условиях (первая стадия процесса проводится при 75-80°C, вторая – при 95°C) содержание  $P_2O_5$  в ЭФК составляло 30-32%,  $K_{вых.} < 97,5\%$ , а чистота образуемого ФПГ не позволяла получать квалифицированное гипсовое вяжущее непосредственно из технологического процесса получения ЭФК. Технические трудности промышленной реализации данного процесса связаны с необходимостью поддержания низких температур на первой стадии. Повышение температуры реакционной пульпы на второй стадии процесса по сравнению с первой на 15-20°C посредством введения острого пара связано с

дополнительными энергетическими затратами, что также относится к недостаткам рассматриваемого процесса.

В 2009-2014 гг. компанией «Prayon» проведены работы [75-79] по разработке дигидратно-полугидратного процесса с одной фильтрацией для египетских (28,5%  $P_2O_5$ ) и марокканских (30,7%  $P_2O_5$ ) фосфоритов. В 2012 г. осуществлены две серии опытно-промышленных испытаний по переработке названных фосфоритов в ЭФК на предприятии холдинга «Grupa Azoty», располагающемся в г. Полице (Police), Польша. При пребывании реакционной массы на дигидратной стадии (74-76°C) около 3,5 ч и на полугидратной стадии (97-99°C) около 1,5 ч была получена производственная ЭФК с содержанием 32,9 и 33,8%  $P_2O_5$  для египетских и марокканских фосфоритов соответственно. Коэффициент выхода составил ~97%. При этом отмечалось улучшение фильтрационных свойств полугидратного осадка по сравнению с дигидратным осадком, образующемся в одностадийном дигидратном процессе. Отбросный ФПГ в виде суммы непрореагировавшей и соосажденной фосфатных частей содержал 0,5-0,6%  $P_2O_5$  (содержание водорастворимых соединений фосфора в первоисточнике не указывается), что может отрицательно отразиться на возможности дальнейшего использования образующегося побочного продукта производства. Новый способ получил наименование «Dihydrate Attack – Hemi Filtration» или «DA-HF», что подразумевает разложение сырья на дигидратной стадии, последующую перекристаллизацию ДСК в ПСК и фильтрацию полугидратной пульпы. К недостаткам данного процесса также следует отнести аппаратные сложности поддержания низких температур на первой стадии процесса и необходимость введения острого пара для повышения температуры реакционной пульпы на второй стадии.

Таким образом, разработанные дигидратно-полугидратные процессы с одной фильтрацией характеризуются рядом недостатков, что и не позволило реализовать их в промышленности до настоящего времени.

Из литературы известен дигидратно-полуидратный процесс производства ЭФК с двумя фильтрациями, который получил промышленную реализацию, – процесс «Central-Prayon» [15, 49, 80-82]. Данный способ является совместной разработкой фирм «Société Chimique Prayon-Rupel» (сокращённо «Prayon») (Бельгия) и «Central Glass Company» (Япония). В настоящее время по технологии «Central-Prayon» эксплуатируется единственная дигидратно-полуидратная система получения ЭФК на предприятии фирмы «Prayon» в г. Энжис (Engis), Бельгия. Для осуществления данного способа используется высококачественное фосфатное сырьё: в настоящее время хибинский апатитовый концентрат, содержащий  $\geq 39\%$   $P_2O_5$ ; ранее – смесь 50 : 50 марокканского фосфорита ( $\sim 32\%$   $P_2O_5$ ) и апатитового концентрата месторождения Phalaborwa ( $\sim 38,5\%$   $P_2O_5$ ), ЮАР. Дигидратная стадия процесса проводится аналогично одностадийному процессу «Prayon» при температуре  $70-85^\circ\text{C}$  в течение 4-5 ч. При фильтрации дигидратной пульпы получают продукционную ЭФК, содержащую  $32-36\%$   $P_2O_5$  и  $0,6-1,2\%$   $SO_3$ . На полуидратной стадии осуществляется перекристаллизация ДСК в ПСК при  $85-97^\circ\text{C}$  в течение 1-2 ч при содержании в жидкой фазе пульпы  $20-30\%$   $P_2O_5$  и  $8,2-12,2\%$   $SO_3$ . Поддержание температуры на второй стадии осуществляется за счёт ввода 96%-ной серной кислоты и подачи острого пара. Упомянутый процесс позволяет достичь технологического выхода  $P_2O_5$  в кислоту  $\leq 98\%$ . Содержание  $P_2O_5$  в образующемся ФПГ составляет  $0,2-0,4\%$ . Полученный в виде побочного продукта  $\alpha$ -ПСК на специальных технологических складах напольного типа перекристаллизовывается в течение 14-21 суток в ДСК, который используется в производстве цемента и для получения гипсового вяжущего на основе  $\beta$ -ПСК по способу фирмы «Knauf» (используется около 85% от всего отбросного сульфата кальция). Существенными недостатками рассматриваемого процесса являются: необходимость использования высококачественного фосфатного сырья, громоздкость и недостаточно высокая экологичность стадии перекристаллизации  $\alpha$ -ПСК в ДСК, низкая интенсивность дигидратной стадии, использование 96%-ой серной кислоты и введение острого пара на второй стадии.

Разработка дигидратно-полугидратного процесса с двумя фильтрациями применительно к отечественному сырью проводилась в НИУИФ в конце 1980-х – начале 1990-х гг. [83].

Применительно к хибинскому апатитовому концентрату (39,0%  $P_2O_5$ , 51,9% CaO, 2,85% F, 1,18% н.о.) процесс предложено [83-85] вести при следующих параметрах: первая стадия проводится в течение 4 ч при температуре 70-72°C и содержании в жидкой фазе 32-36%  $P_2O_5$  и 0,5-1,5%  $SO_3$ ; вторая стадия – 2 ч при 92-95°C и содержании в жидкой фазе 26-30%  $P_2O_5$  и 6-8%  $SO_3$ . В указанных условиях аналитический коэффициент выхода составлял 99,0-99,5%. ФПГ содержал 0,19-0,26%  $P_2O_5$  общ., 0,02-0,03%  $P_2O_5$  вод., 0,11-0,12% F общ.. Для данного процесса традиционными недостатками являются: поддержание низкой температуры на первой стадии, необходимость введения острого пара на второй стадии, низкая интенсивность реакционного узла.

Переработку рядовых фосфоритов Каратау (25,4-26,4%  $P_2O_5$ , 2,0-2,2% MgO, 39,4-40,9% CaO, 6,77%  $CO_2$ , 0,78-1,1%  $Fe_2O_3$ , 1,2-1,6%  $Al_2O_3$ , 2,2-2,5% F, 15,9-16,7% н.о.) предложено [83, 86] проводить в следующих условиях. Первая стадия проводится 3-4 ч при температуре 84-86°C и содержании в жидкой фазе 27-29%  $P_2O_5$  и 1,7-2,0%  $SO_3$ ; вторая стадия осуществляется в течение 4 ч при 97°C и содержании в жидкой фазе 20-23%  $P_2O_5$  и 8,0-9,5%  $SO_3$ . Средние показатели процесса за время лабораторных испытаний составили:  $K_{извл.} = 98,8\%$ ,  $K_{отм.} = 99,8\%$ ,  $K_{вых.} = 98,6\%$ . Образующийся ФПГ содержал 0,23-0,42%  $P_2O_5$  общ., 0,03-0,04%  $P_2O_5$  вод., 0,25-0,26% F общ.. Вызывает сомнение достоверность данных по фазовому составу осадка сульфата кальция, т.к. в указанном исследовании вывод о кристаллизации на второй стадии исключительно ПСК делается, лишь опираясь на данных химического анализа по содержанию кристаллизационной воды в осадке, которое составляло от 4,5 до 5,9%; на основании чего правильнее было бы сделать вывод, что сульфат кальция не был однороден по фазовому составу и, наряду с ПСК, в осадке также содержалась примесь ДСК (при  $H_2O_{крисст.} > 5,5\%$ ) или ангидрита (при  $H_2O_{крисст.} < 5,2\%$ ). Данные по вязущим свойствам

получаемого ФПГ в работе отсутствуют. К недостаткам процесса относятся: низкая интенсивность, технические трудности поддержания низкой температуры реакционной пульпы на первой стадии, необходимость ввода острого пара на второй стадии.

Отдельно следует отметить, что данные по определению строительно-технических характеристик ФПГ, образующегося в дигидратно-полугидратном процессе, в литературе практически отсутствуют. В работе [87] представлены данные по исследованию вяжущих свойств для ФПГ, образующегося в результате переработки хибинского апатитового концентрата и фосфоритов Каратау по двухстадийному процессу НИУИФ. Установлено, что ФПГ, полученный при переработке фосфоритов Каратау, отличается более короткими сроками схватывания и большей прочностью. При водопотребности 50% время конца схватывания составляло 10-19 мин, а пределы прочности при сжатии через 2 ч составляли 3,5-6,2 МПа. Полученные данные представляют большой интерес, но, т.к. в работе не указываются условия получения исследуемых образцов ФПГ, а следовательно, приводимые результаты теряют свою ценность.

Таким образом, циклом перечисленных выше работ показана возможность получения ЭФК дигидратно-полугидратным способом из различного по качеству фосфатного сырья. При этом всех рассмотренных случаях дигидратно-полугидратный процесс предлагается проводить с увеличением температуры второй (полугидратной) стадии относительно первой (дигидратной) на 10-25°C, что, с учётом необходимости отвода избыточного тепла реакции с первой стадии процесса, является достаточно энергозатратным. Введение острого пара на подогрев полугидратной пульпы приводит не только к повышению энергетических затрат, но и к дополнительному разбавлению получаемой фосфорной кислоты.

В связи с изложенным при осуществлении дигидратно-полугидратного процесса с двойной фильтрацией 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. Проведение высокотемпературной дигидратной стадии, как следует из анализа литературы (см. раздел 2.1.2), возможно осуществить путём регулирования содержания положительно заряженных фторкомплексов алюминия в реакционной пульпе (выбор соответствующего сырья или дополнительное введение алюминийсодержащей добавки).

Возможность интенсификации дигидратно-полугидратного процесса и осуществления первой стадии при высокой температуре будет показана в наших исследованиях применительно к фосфатному сырью Коксу.

### **1.3. Анализ физико-химических условий осуществления интенсивного дигидратно-полугидратного процесса**

С целью разработки физико-химических основ и технологического режима переработки фосфоритов Коксу на ЭФК дигидратно-полугидратным способом с максимальной интенсификацией процесса рассмотрим физико-химические условия возможности кристаллизации ДСК из фосфорнокислых растворов при относительно высоких температурах, фазовый переход ДСК → ПСК в сернофосфорнокислых растворах и кинетику разложения фосфоритов Каратау применительно к производству ЭФК.

Исследованию равновесных систем растворимости  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  [88-103] и  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [104-107] посвящены многочисленные работы. Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты изучена в широком интервале концентраций (0-63%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и температур (25-120°C) [105, 106, 108-112]. Установлено, что сульфат кальция в твёрдой фазе системы  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  представлен в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и нескольких модификаций  $\text{CaSO}_4$ , при этом стабильными фазами являются только  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и «нерастворимый»  $\text{CaSO}_4$  [104-106, 109, 110, 113-121].



В системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [106, 109, 119] первоначально кристаллизуется метастабильная фаза (ПСК или ДСК), которая в дальнейшем претерпевает последующие превращения в соответствии с правилом ступеней (или законом последовательных ступеней) Оствальда (Ostwald) [122], согласно которому в самопроизвольно протекающих процессах система достигает конечного равновесия, проходя последовательно через ряд менее устойчивых равновесий. Последовательность выделения из раствора конкретной твёрдой фазы и скорость перехода метастабильной фазы в стабильную зависит от степени пересыщения раствора и условий перехода его в стабильное состояние [23].

Из политермы превращений кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты (рисунок 1.2) [106] следует, что получение ЭФК с содержанием 29-31%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в дигидратном режиме не возможно при температурах выше  $85^\circ\text{C}$ , поэтому дигидратный процесс традиционно проводят при температурах  $75\text{-}80^\circ\text{C}$ . Данный вывод делается без учёта влияния примесей, содержащихся в технологических растворах при получении ЭФК в реальных условиях. Ниже рассмотрим влияние основных технологических примесей на фазовые превращения сульфата кальция в фосфорнокислых растворах.

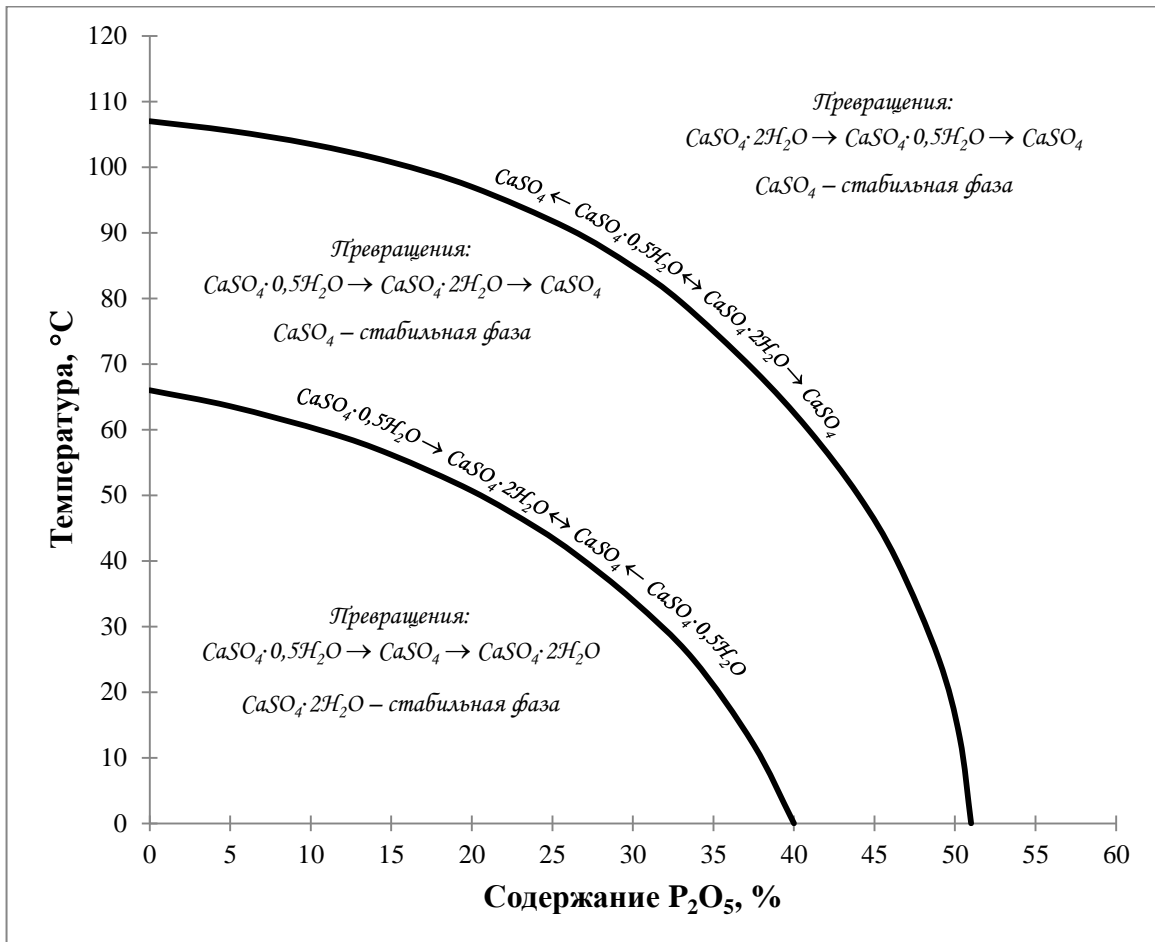


Рисунок 1.2 – Политерма превращений кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты

Присутствие в фосфорнокислом растворе свободной серной кислоты [123-125] или избытка ионов  $Ca^{2+}$  ( $CaO : SO_3 > 1$ ) [72, 126, 127] понижает растворимость сульфата кальция, что связано с высаливающим действием одноимённых ионов. На рисунке 1.3 показано смещение границы метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК в зависимости от содержания в фосфорнокислом растворе свободной  $H_2SO_4$  [124] (некоторое смещение положения кривой метастабильного фазового равновесия в растворах фосфорной кислоты при отсутствии  $H_2SO_4$  по сравнению с ранее приведённой политермой объясняется расхождением в экспериментальных данных различных исследователей [106, 123, 124, 128-133]). Существенное влияние серной кислоты на рассматриваемое равновесие объясняется неравномерностью снижения растворимости ДСК и ПСК при повышении содержания  $H_2SO_4$  в растворе.

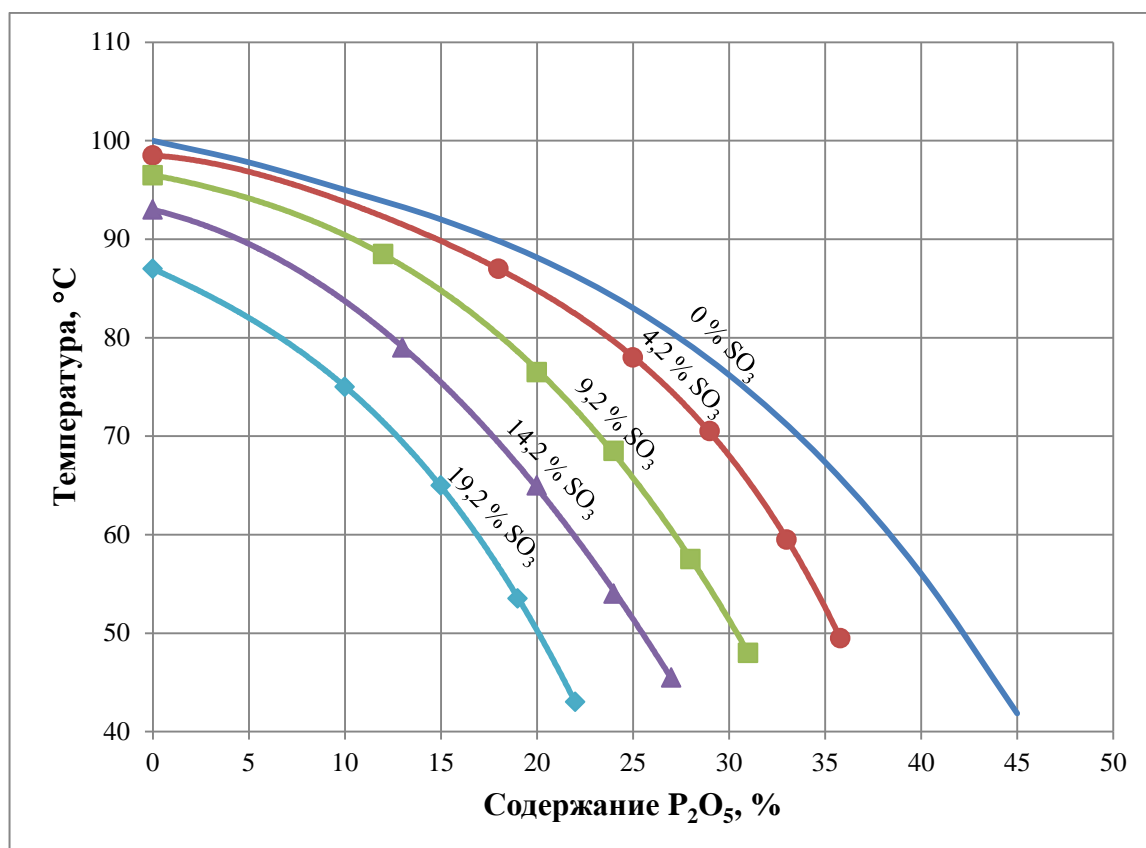


Рисунок 1.3 – Зависимость температуры метастабильного фазового равновесия дигидрата и полуhydrата сульфата кальция в смесях фосфорной и серной кислот от концентрации последних

Получение ЭФК, как правило, проводят при некотором избытке серной кислоты в реакционном растворе, поэтому температура метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК при содержании в продукционной кислоте 29-31%  $P_2O_5$  в реальных условиях снижается ниже 85°C. Из рисунка 1.3 также следует, что введение  $H_2SO_4$  в дигидратную пульпу, содержащую 29-31%  $P_2O_5$ , при высоких температурах способствует ускорению перекристаллизации ДСК в ПСК, что позволяет осуществлять полуhydrатную стадию двухстадийного процесса достаточно быстро.

Присутствие в растворе фосфорной кислоты  $H_2SiF_6$  несколько сужает область кристаллизации ДСК [132], что также не позволяет повысить температуру метастабильного фазового равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК.

Особый интерес представляет совместное присутствие в фосфорнокислых растворах ионов  $Al^{3+}$  и  $F^-$ , которое приводит к образованию фторидных комплексов алюминия типа  $[AlF_x]^{(3-x)}$  (где  $x = 1-6$ ) [121, 134-136]. Последние, как показано в работах [137-141], дают реальную возможность повышения температуры метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК. Более подробно влияние фторкомплексов алюминия на метастабильное равновесие ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК в фосфорнокислых растворах будет рассмотрено в разделе 2.1.2.

Наряду с этим в ряде работ [134, 141-143] установлено, что фторкомплексы алюминия способствуют получению крупных и легко фильтрующихся кристаллов ДСК и ПСК даже при значительных содержаниях в реакционном растворе серной кислоты.

Для интенсификации дигидратной стадии процесса очень важное значение имеет скорость химического растворения фосфоритов Каратау в сернофосфорнокислых растворах. Кинетические исследования [40, 144, 145] разложения фосфоритов Каратау (24,6-29,3%  $P_2O_5$ , 0,42-1,80%  $MgO$ ) в сернофосфорнокислых растворах (23-30%  $P_2O_5$ , 0-5%  $H_2SO_4$ ) при температуре 70°C, проведённые методом радиоактивных индикаторов (РАИ, изотоп  $^{32}P$ ), показали возможность осуществления практически полного извлечения фосфатной составляющей за 5-10 мин без образования плёнок сульфата кальция на поверхности фосфоритов. Механизм разложения фосфоритов Каратау включает химическое растворение карбонатных соединений, располагающихся преимущественно по граням фосфатных зёрен и оолитов, с полным распадом частиц фосфорита и одновременное разложение фосфатных зёрен и оолитов с образованием ямок травления, их развитием и послойным разложением. Из приведённых данных видна потенциальная возможность интенсификации дигидратной стадии.

Таким образом, выполненный анализ показывает, что имеются все предпосылки для получения ДСК при высоких температурах, существенной интенсификации дигидратной стадии дигидратно-полугидратного процесса и

осуществления быстрой перекристаллизации ДСК в ПСК на полугидратной стадии путём введения серной кислоты.

## **Заключение**

С учётом логистики для предприятий по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений, располагающихся в южных областях России и на территории Казахстана, в настоящее время целесообразным представляется использование фосфатного сырья Каратау. При этом большой интерес представляет разработка новых эффективных технологий ЭФК из рядовых фосфоритов Каратау, в частности, перспективного месторождения Коксу.

Современные одностадийные способы получения ЭФК не позволяют использовать образующиеся ФГ и ФПГ в народном хозяйстве в крупных объёмах, что связано, прежде всего, с наличием в образующихся отходах большого количества технологических примесей ( $P_2O_5$  и F).

Разработка двухстадийного дигидратно-полугидратного способа производства ЭФК из рядовых фосфоритов Коксу позволит не только повысить степень использования фосфатного сырья и увеличить содержание  $P_2O_5$  в продукционной ЭФК, но и понизить содержание технологических примесей в ФПГ. Последнее, в свою очередь, позволяет получить из ФПГ квалифицированное гипсовое вяжущее. При этом, учитывая специфику фосфоритов Каратау, целесообразно интенсифицировать процесс разложения фосфорита и кристаллизацию сульфата кальция на дигидратной и полугидратной стадиях.

Целью настоящего исследования являлась разработка физико-химических основ и технологического режима переработки фосфоритов Каратау месторождения Коксу на ЭФК интенсивным дигидратно-полугидратным способом с сопутствующим получением гипсового вяжущего на основе  $\alpha$ -ПСК из ФПГ.

В основные задачи работы входят:

- обоснование возможности осуществления и экспериментальное изучение высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием около 30%  $P_2O_5$ ;
- исследование процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в сернофосфорнокислых растворах, содержащих примеси, характерные для фосфатного сырья Коксу;
- определение оптимальных технологических условий проведения двухстадийного процесса;
- изучение вяжущих свойств полученного ФПГ – побочного продукта производства ЭФК дигидратно-полугидратным методом;
- разработка технических решений по аппаратурному оформлению основных стадий дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК и гипсового вяжущего из ФПГ.

## **2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДИГИДРАТНОГО ПРОЦЕССА ИЗ ФОСФОРИТОВ КОКСУ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЭФК 28-30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

В исследованиях ОАО «НИУИФ» [12, 13] в лабораторных условиях показана возможность осуществления эффективного дигидратного процесса при температурах 90-98°C с получением ЭФК, содержащей 25-28% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Принципиально указывается [12] на возможность повышения содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 33%, дальнейшее увеличение содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приводило к совместной кристаллизации ДСК и ПСК. Полученные данные не соответствуют традиционным представлениям о температурных условиях осуществления дигидратного процесса производства ЭФК (75-80°C) и, по всей вероятности, обусловлены особенностями химико-минералогического состава фосфоритов Коксу. Выполненные ниже аналитические и экспериментальные исследования полностью подтверждают возможность осуществления дигидратного процесса при температурах 90-92°C с получением ЭФК, содержащей 28-30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **2.1. Физико-химическое обоснование возможности осуществления высокотемпературного дигидратного процесса для фосфоритов Коксу**

Практическая возможность осуществления дигидратного процесса при конкретных условиях (температура процесса, содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SO<sub>3</sub> в жидкой фазе пульпы и др.) обусловлена равновесием ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК в системе CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O и наличием технологических примесей в сернофосфорнокислых растворах. Последнее, главным образом, зависит от химико-минералогического состава используемого фосфатного сырья.

### 2.1.1. Особенности химико-минералогического состава фосфоритов Коксу

Химический состав фосфоритов Коксу (147 проб сырья) по данным ОАО «НИУИФ» [12-14, 146] соответствует следующим значениям, % масс.:  $P_2O_5$  – 24,5-25,9;  $CaO$  – 36,6-41,5;  $MgO$  – 1,0-1,6;  $R_2O_3$  – 1,7-2,5;  $Al_2O_3$  – 0,7-1,4;  $F$  – 2,0-2,6;  $CO_2$  – 4,4-4,6;  $Na_2O$  – 0,29-0,40;  $K_2O$  – 0,26-0,49; н.о. – 20,1-24,9.

Фосфатное сырьё месторождения Коксу характеризуется повышенным содержанием нерастворимого осадка (н.о.) и относительно низким содержанием карбонатов и соединений магния [29]. Минералы нерастворимого остатка представлены преимущественно халцедоном и кварцем [147-149], а карбонаты – в основном доломитом с незначительной примесью кальцита [20, 147, 148].

Фосфатное вещество фосфоритов Каратау представлено преимущественно разновидностью фторкарбонатапатита, близкой к франколиту, –  $Ca_{10}(PO_4)_{5,3}(CO_3)_{0,6}F_{1,9}OH$  [148]. В рудах месторождения Коксу фосфат в основном присутствует в виде кремнисто-фосфатных зёрен и оолитов, имеющих размеры от 0,05 до 0,2 мм. Цемент фосфоритов в основном состоит из доломита  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  и кальцита  $CaCO_3$ . Указанные минералы образуют также микровключения в фосфатных зёрнах и заполняют прожилки в породе. Кроме карбонатной соли, магний в незначительном количестве содержится в фосфорите в виде силиката  $Mg_2SiO_4$ . Кислоторастворимыми примесями, содержащими калий, натрий, алюминий и железо, являются алюмосиликатные минералы, в которых преобладают гидрослюды и полевые шпаты.

При растворении алюмосиликатов в раствор выделяются  $SiO_2$  и ионы натрия, калия, алюминия, железа и пр. Следует отметить, что содержащиеся в фосфатном сырье примеси алюминия и железа практически полностью переходят в ЭФК.

Основной особенностью фосфорита Коксу является повышенное содержание кислоторастворимого  $Al_2O_3$  (отношение  $Al_2O_3$  к  $P_2O_5$  составляет 0,045-0,048, что примерно в 2,5 раза выше по сравнению с хибинским апатитовым концентратом), что при прочих равных условиях будет способствовать



образованию в фосфорнокислом растворе устойчивых положительно заряженных фторкомплексов алюминия ( $[\text{AlF}]^{2+}$ ,  $[\text{AlF}_2]^+$ ), последние расширяют область кристаллизации ДСК в сторону более высоких температур. Сказанное будет подтверждено нами далее аналитическим методом и в ходе экспериментальных исследований, а также хорошо согласуется с литературными данными [141, 150].

### **2.1.2. Влияние фторкомплексов алюминия на метастабильное равновесие ДСК $\rightleftharpoons$ ПСК в фосфорнокислых растворах**

В работах [137, 138, 141] показано, что зависимость температуры метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК от ионного отношения  $\text{F}^-/\text{Al}^{3+}$  в растворе имеет экстремальный характер. При этом очень важным представляется тот факт, что присутствие в растворе положительно заряженных фторкомплексов алюминия ( $[\text{AlF}]^{2+}$ ,  $[\text{AlF}_2]^+$ ) увеличивает температуру кривой метастабильного равновесия на 15-40°C по сравнению с чистыми растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Обобщённые данные литературы и наши аналитические данные по влиянию фторкомплексов алюминия на границу метастабильного равновесия представлены на рисунке 2.1.

Согласно ранее проведённым работам [13] ЭФК с содержанием 27,2-28,2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , полученная из фосфоритов Коксу, содержит 1,4-1,6% F, 1,18-1,30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,625-0,688% Al) и 0,57-0,64  $\text{SiO}_2$ . Выполненные нами аналитические расчёты с учётом содержания алюминия в фосфоритах Коксу (как мы отмечали ранее, алюминий практически полностью переходит в раствор) и наличия в нём растворимого  $\text{SiO}_2$  показали, что в рассматриваемой системе практически весь кремний, содержащийся в жидкой фазе, связан со фтором в ион  $\text{SiF}_6^{2-}$  (1,08-1,22% в пересчёте на F), а остаток фтора составляет 0,18-0,42% F, который связывается с ионами  $\text{Al}^{3+}$ . Тогда ионное отношение  $\text{F}^-/\text{Al}^{3+}$  в ЭФК колеблется в диапазоне от 0,415 до 0,960 и в среднем составляет 0,774.

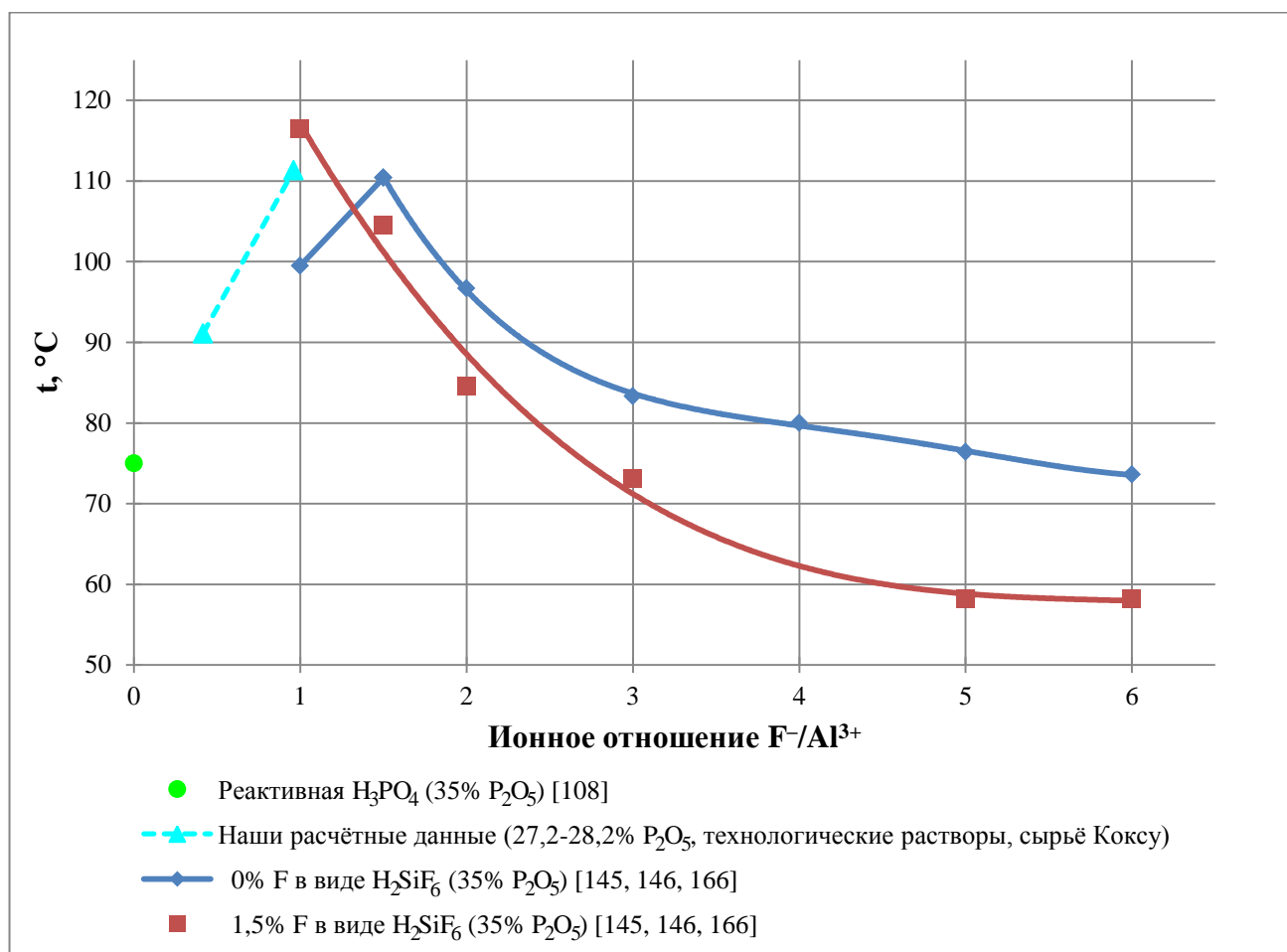


Рисунок 2.1 – Кривые метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК в фосфорнокислых растворах

На рисунке 2.1 рассчитанные данные приведены в виде пунктирной линии, из положения которой следует, что граница метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК при переработке фосфоритов Коксу может смещаться на 16-36 $^\circ C$  относительно реактивных растворов  $H_3PO_4$ .

При этом следует учитывать, что в чистых растворах  $H_3PO_4$  температура метастабильного равновесия ДСК  $\rightleftharpoons$  ПСК при 35%  $P_2O_5$  составляет 75 $^\circ C$ , а при 30%  $P_2O_5$  – 85 $^\circ C$ . Последнее с учётом сохранения зависимости, установленной для растворов с содержанием 35%  $P_2O_5$ , позволяет сделать вывод о смещении рассматриваемого метастабильного равновесия до температур выше 100 $^\circ C$  при получении из фосфоритов Коксу ЭФК с содержанием 28-30%  $P_2O_5$ .

Из литературных данных [134, 136] известно, что в условиях получения ЭФК ( $pH = -1,5 \div 0,5$ ) возможно существование одновременно  $[AlF]^{2+}$ ,  $[AlF_2]^+$ ,  $[AlF_3]$  и  $[AlF_4]^-$ ; при этом комплекс  $[AlF_2]^+$  присутствует в растворе с наибольшей вероятностью. Содержание в рассматриваемом реакционном растворе комплекса  $[AlF_2]^+$  согласно расчётам составит 0,315-0,722%, причём алюминий находится в жидкой фазе в избытке (0,325-0,499%  $Al_{изб.}$ ), который согласно принципу подвижного равновесия Ле-Шателье–Брауна (Le Chatelier – Braun) способствует смещению равновесия (2.1) в направлении образования комплекса  $[AlF_2]^+$  и увеличивает его стабильность.



Таким образом, фосфатное сырьё Коксу содержит достаточное количество алюминия для расширения области кристаллизации метастабильного ДСК, обеспечивая тем самым возможность проведения дигидратного процесса при повышенных температурах. Соответственно сказанному устойчивый дигидратный процесс получения ЭФК из фосфоритов Коксу может быть осуществлён при температурах 90-92°C с получением ЭФК с содержанием 28-30%  $P_2O_5$ , что будет подтверждено экспериментально.

## 2.2. Обоснование условий проведения дигидратного процесса

Комплекс технологических исследований, проведенных ОАО «НИУИФ» в период 2009-2010 гг. на лабораторной установке непрерывного действия [12, 13], показал высокую эффективность переработки фосфатного сырья Коксу в ЭФК дигидратным способом при повышенных температурах (90-98°C). Устойчивая кристаллизация ДСК преимущественно в виде легко фильтрующихся трёхмерных сростков кристаллов неупорядоченной формы при высокой интенсивности работы реактора (время пребывания пульпы 2,2-3,8 ч) наблюдалась в широком интервале содержаний  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы (25-33%  $P_2O_5$ ), что, скорее всего, обусловлено специфическим примесным составом фосфатного сырья Коксу, способствующем созданию в фосфорнокислых растворах сравнительно высоких

содержаний фторкомплексов алюминия при умеренном содержании магния и других примесей.

Сульфатный режим, наряду с физико-химическими особенностями разложения фосфатного сырья Коксу, также определяется исходя из требований по содержанию  $SO_3$  в продукционной ЭФК (не более 2,0-2,5%) для её последующей переработки в традиционные марки удобрений, ибо повышенное содержание серной кислоты в ЭФК снижает содержание питательных веществ в удобрениях. Кроме того, при увеличении содержания  $SO_3$  повышаются коррозионные свойства растворов фосфорной кислоты.

На основании приведённых данных с учётом [146] в качестве основных технологических параметров для осуществления дигидратной стадии в наших исследованиях были выбраны следующие:

- температура пульпы, °С ..... 90-92
- содержание  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы, % ..... 27,5-30,5
- содержание  $SO_3$  в жидкой фазе пульпы (с учётом достижения максимального  $K_{извл.}$ ), г/л:
  - зона разложения ..... 20-25
  - зона дозревания ..... 25-30
- содержание твёрдых веществ в экстракционной пульпе, % ..... 25-33
- время пребывания экстракционной пульпы в реакторе, ч ..... 1,8-2,2

### 2.3. Используемые реактивы и сырьё

В качестве исходного фосфатного сырья использовались представительные образцы фосфоритов Коксу, производства ТОО «Казфосфат», предоставленные в июле 2010 г. по запросу ОАО «НИУИФ».

Перед проведением технологических исследований средние пробы фосфорита были проанализированы по стандартным методикам количественного анализа фосфатного сырья, используемым в производстве ЭФК [151]. Результаты химического анализа фосфоритов Коксу представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав фосфоритов Коксу (в пересчёте на сухое вещество)

В массовых %

Наименование образца	Массовая доля									
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	н.о.
Паспорт ТОО «Казфосфат» на партию сырья	24,7	38,6	–	1,2	1,2	1,10	4,5	–	–	23,7
Образец № 1	24,8	37,5	2,30	0,7	1,1	1,40	5,3	0,52	0,37	23,5
Образец № 2	24,5	37,0	2,40	0,8	1,3	1,30	5,4	0,30	0,26	24,2

Содержание фракции +0,160 мм в образцах фосфоритов Коксу № 1 и № 2 составило 12,0% и 14,0% соответственно.

В работе использовалась техническая контактная серная кислота концентрацией 94% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 2.4. Описание лабораторной установки

Технологические исследования с наработкой образцов ЭФК и ФГ проводились на лабораторной установке непрерывного действия производительностью 0,5-0,9 кг/ч по исходному фосфатному сырью.

Лабораторная установка по получению ЭФК (рисунок 2.2) включала:

1. Узел дозирования фосфатного сырья. Узел состоял из расходного бункера фосфатного сырья (1) объёмом 2,5 л, мешалки-побудителя с приводом, объёмного шнекового дозатора (2) производительностью 0,5-0,9 кг/ч по фосфориту Коксу, оборудованного приводом с блоком управления и источником питания постоянного тока, а также ленточного транспортера (3) с приводом.

2. Реакторный узел. Для технологических исследований использовали реакционное оборудование, состоящее из двух последовательно соединенных между собой перетоком цилиндрических реакторов (5) и (6) рабочим объёмом 3,0 и 1,5 л (материал – сталь ЭИ-943), оборудованных рубашками для поддержания

заданной температуры. Равномерное перемешивание пульпы в каждом реакторе осуществлялось лопастной двухъярусной мешалкой (8), оборудованной верхнеприводным устройством Eurostar P1 фирмы «ИКА» (50-1200 об/мин). Перемешиванием создавался развитый турбулентный режим, соответствующий гидродинамическим условиям в промышленном реакторе.

В реакторный узел также входил пульповый перистальтический насос (15) фирмы «Masterflex» (США), обеспечивающий циркуляцию пульпы в первом реакторе с кратностью обмена  $\sim 70$ . Забор пульпы осуществлялся из штуцера в крышке реактора. Далее по трубке пульпа с расходом 2,0-2,2 л/мин подавалась насосом в установленный на крышке реактора смеситель «мокрой» подачи фосфатного сырья (4).

Фосфатное сырье непрерывно поступало в смеситель, откуда полученная смесь самотеком направлялась в реактор № 1. Таким образом, циркулирующий поток пульпы служил для смачивания фосфатного сырья, одновременно облегчая его равномерный ввод и распределение в реакторе.

3. Система дозирования жидких потоков в реактора № 1 и № 2 включала три перистальтических насоса-дозатора (16) фирмы «Heidolph» (точность дозирования – 0,5% отн.), специальные шланги для перекачивания серной кислоты и раствора разбавления и три ёмкости для их хранения (11)-(13).

4. Система термостатирования пульпы включала в себя термостат МС-26 фирмы «Julabo» (14) (точность поддержания температуры  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ), который использовался для поддержания требуемой температуры посредством циркуляции нагревающего агента (смесь дистиллированной воды и глицерина в соотношении 1 : 1 по весу) в рубашках в течение всего эксперимента в замкнутом контуре: «термостат – реактор № 1 – реактор № 2 – ёмкость для сбора пульпы – термостат».

5. Узел фильтрации состоял из воронки Бюхнера (9), колбы Бунзена (10) (материал – сталь ЭИ-943) и служил для разделения полученной пульпы в периодическом режиме, а также для промывки осадка.

6. Система создания вакуума при фильтрации включала в себя вакуумный насос 2НВР-5ДМ и ресивер (материал – сталь ЭИ-943;  $V = 50$  л) для стабилизации значения вакуума на уровне 0,6-0,7 ата при разделении пульпы на твёрдую и жидкую фазы.

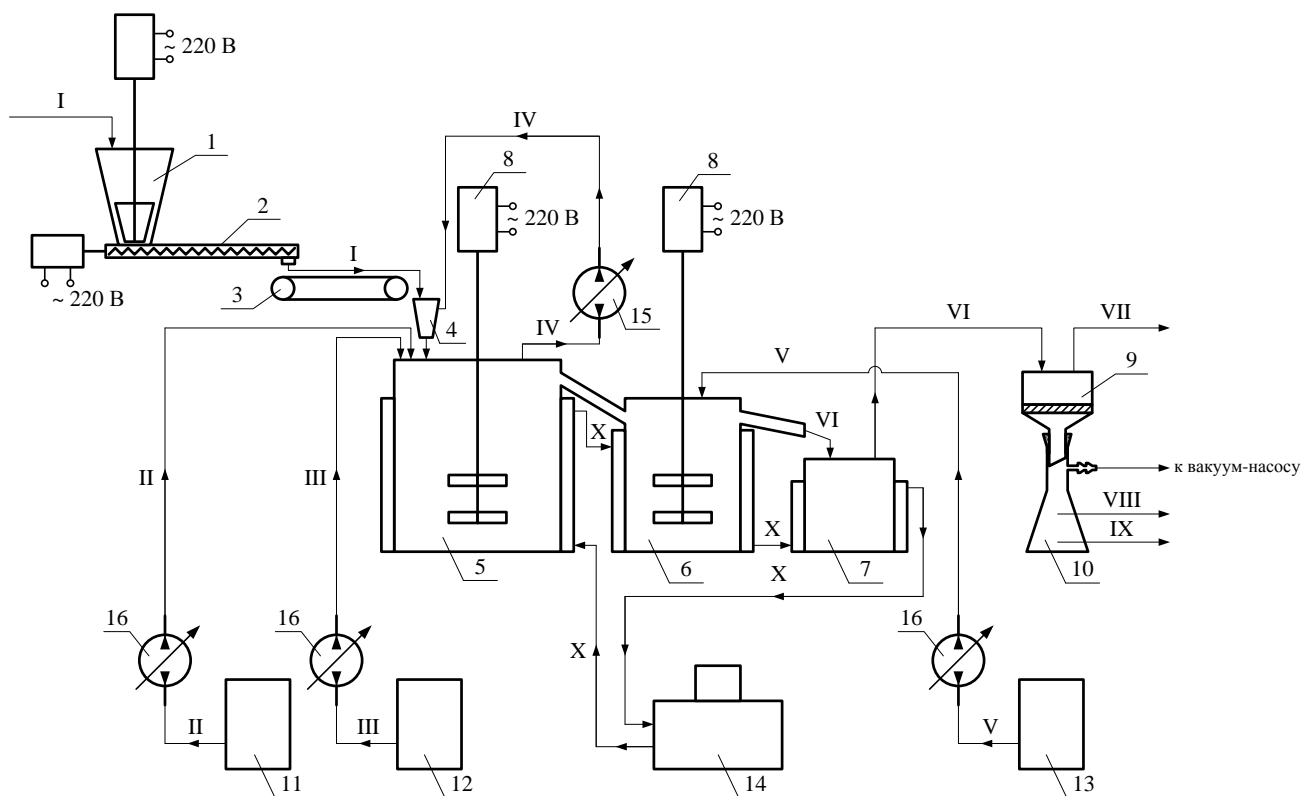


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки непрерывного действия.

Обозначения позиций: 1 – бункер фосфатного сырья с ворошителем; 2 – дозатор шнековый; 3 – транспортёр ленточный; 4 – смеситель «мокрой» подачи сырья;

5 – реактор № 1; 6 – реактор № 2; 7 – ёмкость для сбора пульпы;

8 – перемешивающие устройства; 9 – воронка Бюхнера; 10 – колба Бунзена;

11, 12, 13 – ёмкости расходные; 14 – термостат; 15 – насос перистальтический пульповый; 16 – дозаторы.

Обозначения потоков: I – фосфатное сырьё; II, V – серная кислота (94%  $H_2SO_4$ );

III – раствор разбавления; IV – пульпа № 1; VI – пульпа № 2; VII – промытый осадок; VIII – ЭФК; IX – промывные воды; X – теплоноситель

## 2.5. Методика эксперимента и аналитический контроль

Для обеспечения текучести и предотвращения зависания в расходном бункере фосфорит Коксу предварительно подсушивали в сушильном шкафу при температуре 100-120°C в течение не менее 1,5 ч и просеивали на сите 0,5 мм (отсев, как правило, включал механические примеси).

В эксперименте использовался двухзонный сульфатный режим, позволяющий получать более высокие показатели процесса разложения фосфатного сырья [152]. Зона разложения (20-25 г  $\text{SO}_3$  на 1 л раствора) организована в реакторе № 1, а зона дозревания (25-30 г  $\text{SO}_3$  на 1 л раствора) – в реакторе № 2.

Производительность системы по фосфориту составляла 0,6-0,7 кг/ч. Температура реакционной пульпы – 90-92°C. Скорость вращения мешалок реакторов № 1 и № 2 – 540 и 380 об/мин соответственно. Расход пульпы в смеситель (объем циркулируемой пульпы) – 2,0 л/мин (кратность циркуляции 50-60). Расход серной кислоты (94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в реактор № 1 составлял 3,6-4,3 мл/мин. Расход серной кислоты (40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в реактор № 2 – 0,5-0,6 мл/мин. При этом расход 40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  устанавливался на уровне, обеспечивающем содержание  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы реактора № 2 выше относительно реактора № 1 на 5-6 г/л.

С целью стабилизации примесного состава жидкой фазы пульпы в экстракторе, для приготовления раствора разбавления и промывных растворов использовались фосфорная кислота и растворы фосфорной кислоты, полученные на стадии разделения продукционной пульпы и промывки осадка.

Расход раствора разбавления (24,0-27,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\rho = 1,240-1,360 \text{ г/см}^3$ ) – 20-25 мл/мин. Состав жидкой фазы пульпы реактора № 1: 20-25 г/л (1,4-1,8%)  $\text{SO}_3$ , 27,5-30,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Содержание  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы реактора № 2 – 26-30 г/л (1,9-2,2%). Массовая доля твёрдых веществ в пульпе составляла 25-33%. Время пребывания пульпы в экстракторе (реакторы № 1 и № 2) – 1,8-2,0 ч.

Промывка ФГ осуществлялась следующим образом. Пульпа по 300 мл подавалась на фильтрацию. Далее проводилась балансовая трёхкратная



противоточная промывка: две кислотные и одна финальная водная. Температура промывных растворов составляла 70-80°C. Расход промывных растворов зависел от содержания  $P_2O_5$  в ЭФК (см. таблицу 2.2.).

Таблица 2.2 – Расход и характеристика промывных растворов

Содержание $P_2O_5$ в ЭФК, %	1-я кислотная промывка		2-я кислотная промывка		3-я водная промывка	
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	V, мл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	V, мл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	V, мл
28,5-29,0	1,120	150	1,060	138	1,000	124
30,0-30,5	1,150	141	1,070	130	1,000	119

Далее с целью консервации полученный ФГ дополнительно промывался ацетоном (по 60-80 мл) и подсушивался до удаления запаха ацетона.

Все расходы реагентов и промывных растворов рассчитывались из материальных балансов дигидратного процесса с учётом нагрузки по исходному фосфатному сырью.

Аналитический контроль работы установки проводился по стандартным методикам [151] и включал в себя определение следующих параметров:

- плотность пульпы и фильтрата, массовая доля твёрдых веществ в пульпе (гравиметрический метод, периодичность 1 раз в 3 ч);
- содержание  $SO_3$  в фильтрате пульпы реактора № 1 (нефелометрический метод, 2 раза в 1 ч);
- содержание  $SO_3$  в фильтрате пульпы реактора № 2 (нефелометрический метод, 1 раз в 2-3 ч);
- содержание общей и водорастворимой форм  $P_2O_5$  в ФГ (фотоколориметрический метод, 1 раз в 3 ч);
- содержание общей влаги в ФГ (гравиметрический метод, 1 раз в 3 ч);
- содержание общей и водорастворимой форм F в ФГ (потенциометрический метод, 1 раз в 12 ч);
- содержание кристаллизационной влаги в ФГ (гравиметрический метод, 1 раз в 12 ч);

- содержание  $P_2O_5$  в фильтрате пульпы (фотоколориметрический метод, 1 раз в 12 ч);
- содержание F в фильтрате пульпы (потенциометрический метод, 1 раз в 12 ч).

Качество полученного ФГ оценивали посредством определения удельной поверхности методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ-12, исследований с использованием оптического поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М и сканирующего электронного микроскопа CamScan S-2. Фазовый состав сульфата кальция определяли на приборе ДРОН-4-07 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) с использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии. Инфракрасная спектроскопия выполнялась на спектрометре Nicolet 380 фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне  $400-4000\text{ см}^{-1}$  с шагом сканирования  $1\text{ см}^{-1}$ . Снятие спектров осуществлялось в режиме пропускания.

Среднесменная проба производственной ЭФК формировалась из четырёх проб фильтратов (по 50 мл каждый) после разделения пульпы в период отборов.

Здесь и далее коэффициенты извлечения, отмывки и выхода определялись по общепринятым в технологии ЭФК формулам [26].

Коэффициент извлечения  $P_2O_5$  в раствор:

$$K_{\text{извл.}} = 100 - \frac{([P_2O_{5\text{общ.}}] - [P_2O_{5\text{вод.}}]) \cdot \Gamma}{[P_2O_{5\text{фосф.}}]} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где  $[P_2O_{5\text{общ.}}]$  – общее содержание  $P_2O_5$  в осадке, %;

$[P_2O_{5\text{вод.}}]$  – содержание водорастворимых форм  $P_2O_5$  в осадке, %;

$[P_2O_{5\text{фосф.}}]$  – общее содержание  $P_2O_5$  в фосфате, %;

$\Gamma$  – выход сухого осадка на единицу фосфата.

Коэффициент отмывки осадка:

$$K_{\text{отм.}} = 100 - \frac{[P_2O_{5\text{вод.}}] \cdot \Gamma \cdot 100}{[P_2O_{5\text{фосф.}}] \cdot K_{\text{извл.}}} \cdot 100. \quad (3.2)$$

Коэффициент выхода  $P_2O_5$  из сырья в фосфорную кислоту:

$$K_{\text{вых.}} = 100 - \frac{[P_2O_{5\text{общ.}}] \cdot \Gamma}{[P_2O_{5\text{фосф.}}]} \cdot 100 = \frac{K_{\text{извл.}} \cdot K_{\text{отм.}}}{100}. \quad (3.3)$$

## 2.6. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Выбор условий проведения дигидратной стадии двухстадийного процесса и наработка образцов ФГ проводилась в условиях получения ЭФК с содержанием 28,5-29,0% и 30,2-30,3%  $P_2O_5$ . Основные условия технологического процесса переработки фосфоритов Коксу в ЭФК представлены в таблице 2.3.

Во всем изученном интервале содержаний  $P_2O_5$  в жидкой фазе реакционной массы при весьма высокой интенсивности процесса (время пребывания пульпы – 1,8-2,0 ч) дигидратный процесс получения ЭФК характеризовался достижением высоких  $K_{извл.}$  и  $K_{отм.}$  для фосфатного сырья Коксу – в среднем 97,2 и 99,1% соответственно.

Полученные коэффициенты извлечения представляются вполне приемлемыми для первой стадии дигидратно-полуидратного процесса, поскольку, как будет показано ниже, при проведении перекристаллизации ДСК в ПСК на фоне относительно больших содержаний  $H_2SO_4$  в фосфорнокислом растворе (7-9%  $SO_3$ ) сокристаллизованные с гипсом формы  $P_2O_5$  практически полностью переходят в ЭФК.

Химический состав полученной ЭФК в среднем был следующим: 29,6%  $P_2O_5$ , 0,27%  $CaO$ , 1,34%  $MgO$ , 1,23%  $Al_2O_3$ , 1,24%  $Fe_2O_3$ , 1,5%  $F$ , 2,3%  $SO_3$ , 0,60%  $SiO_2$ , 0,11%  $Na_2O$ , 0,07%  $K_2O$ .

Таблица 2.3 – Основные показатели технологического процесса переработки фосфоритов Коксу в ЭФК в дигидратном режиме на лабораторной установке

Номер смены	Время отбора	Содержание SO <sub>3</sub> в жидкой фазе пульпы, г/л		Плотность фильтрата, г/см <sup>3</sup>	Плотность пульпы, г/см <sup>3</sup>	Содержание твёрдых веществ, %	Содержание влаги и примесей в фосфогипсе, %					Характеристика фильтрата (продукционная ЭФК)				K <sub>извл.</sub> , %	K <sub>отм.</sub> , %	K <sub>вых.</sub> , %
		реактор № 1	реактор № 2				H <sub>2</sub> O общ.	H <sub>2</sub> O крист.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вод.	F вод.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	F, %			
<b>Получение ЭФК с содержанием 28,5-29,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>																		
1	21:00	23,9	35,1	1,380	1,568	26,6	35,1	–	0,65	0,19	–	1,383	28,5	2,33	1,4	97,7	99,0	96,8
	0:00	22,6	32,3	1,380	1,562	25,8	34,7	–	0,71	0,20	–					97,5	99,0	96,5
	3:00	22,4	34,3	1,383	1,562	25,5	34,5	–	0,73	0,20	–					97,4	99,0	96,4
	4:30	19,0	–	1,383	1,570	26,5	34,9	16,8	0,80	0,22	0,04					97,1	98,9	96,0
	6:00	23,3	27,3	1,383	1,571	26,5	36,9	16,8	0,74	0,20	0,04					97,3	99,0	96,3
2	9:00	20,3	32,1	1,385	1,545	24,0	33,8	–	0,79	0,18	–	1,392	29,0	2,33	1,4	97,0	99,1	96,0
	12:00	23,0	32,7	1,387	1,572	26,2	34,7	–	0,78	0,19	–					97,1	99,0	96,1
	15:00	22,5	33,3	1,386	1,561	25,2	34,6	–	0,70	0,16	–					97,3	99,2	96,5
	18:00	21,9	31,7	1,397	1,566	24,1	31,0	–	0,62	0,13	–					97,6	99,3	96,9
<i>Среднее</i>		22,1	32,4	1,385	1,564	25,6	34,5	16,8	0,72	0,19	0,04	1,388	28,8	2,33	1,4	97,3	99,1	96,4
<b>Получение ЭФК с содержанием 30,2-30,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>																		
1	21:00	19,7	34,5	1,406	1,604	27,8	36,6	–	0,70	0,13	–	1,411	30,2	2,30	1,4	97,2	99,3	96,5
	0:00	20,9	31,2	1,412	1,605	27,1	37,9	–	0,74	0,15	–					97,1	99,2	96,3
	3:00	24,2	28,7	1,420	1,616	27,4	36,5	17,2	0,76	0,16	0,07					97,0	99,2	96,2
	6:00	21,7	25,7	1,413	1,593	25,7	35,9	17,2	0,74	0,18	0,06					97,2	99,1	96,3
2	14:00	21,2	25,8	1,410	1,577	25,3	37,7	–	0,79	0,22	–	1,412	30,3	2,34	1,5	97,2	98,9	96,1
	16:00	20,5	–	1,410	1,580	25,1	35,6	–	0,76	0,16	–					97,0	99,2	96,2
<i>Среднее</i>		21,3	29,2	1,412	1,596	26,4	36,7	17,2	0,75	0,17	0,07	1,412	30,3	2,32	1,5	97,1	99,2	96,3

Изучение полученного осадка сульфата кальция показало следующее. Содержание кристаллизационной воды в осадках составляло 16,8-17,2%, что с учётом содержания в фосфорите Коксу 23,5-24,2% нерастворимого остатка можно химически идентифицировать как  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Проведённый рентгенофазовый анализ свидетельствует (рисунок 2.3), что основной кристаллической фазой полученных осадков действительно является ДСК ( $d = 7,56 \text{ \AA}$ ,  $4,27 \text{ \AA}$ ,  $3,79 \text{ \AA}$ ,  $3,06 \text{ \AA}$ ,  $2,87 \text{ \AA}$  и пр.) с примесью  $\alpha$ -кварца ( $d = 4,26 \text{ \AA}$ ,  $3,34 \text{ \AA}$ ,  $1,82 \text{ \AA}$ ,  $1,54 \text{ \AA}$  и пр.) [153-155]. Данные ИК-спектromетрии (рисунок 2.4) также подтвердили, что сульфат кальция представлен в форме  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для ИК-спектров полученного осадка характерно наличие полос [153, 156-159], соответствующих спектрам ДСК – 599-607, 665-673, 1105-1120, 1610-1627, 1672-1682, 2120, 2215, 3388-3412, 3480, 3550-3555  $\text{cm}^{-1}$ , и кварца – 455, 779, 798  $\text{cm}^{-1}$  (для кварца также характерно наличие сильной полосы 1078  $\text{cm}^{-1}$ , но из-за содержания в образце большого количества ДСК наблюдать данную полосу примесного соединения не представляется возможным).

Количественный рентгенофазовый анализ показал, что ФГ содержит около 84% ДСК и 16%  $\alpha$ -кварца, что достаточно хорошо согласуется с расчётными данными: 80,6% ДСК, 16,9% н.о. (преимущественно  $\text{SiO}_2$ ) и 2,5% примесей.

Данные электронной микроскопии показали (рисунок 2.5), 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.

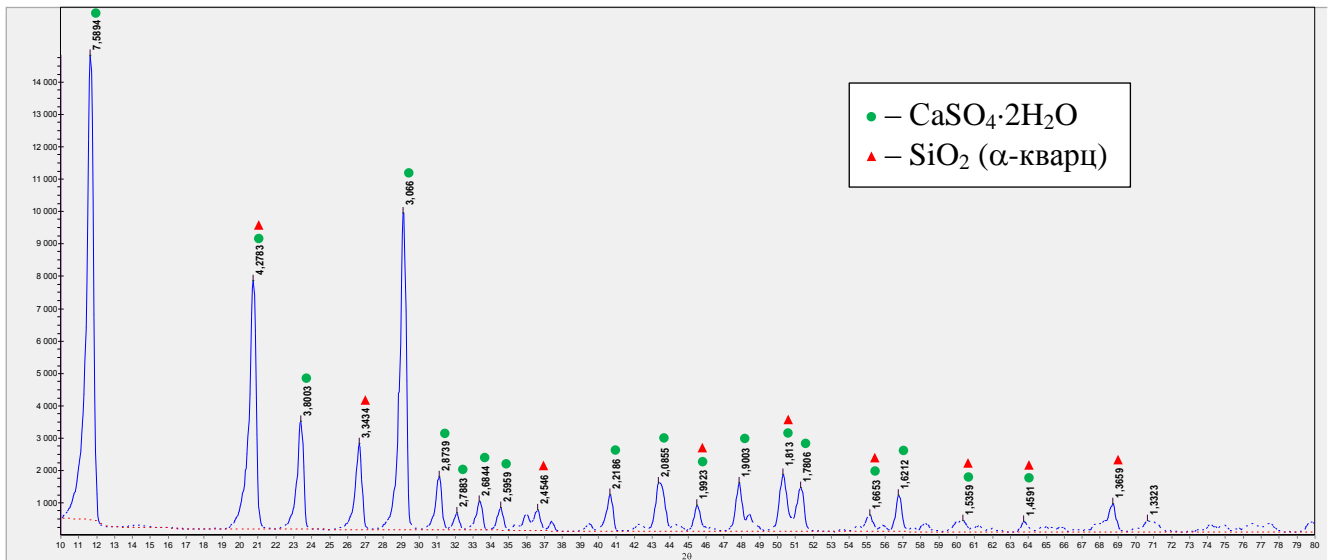


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма фосфогипса

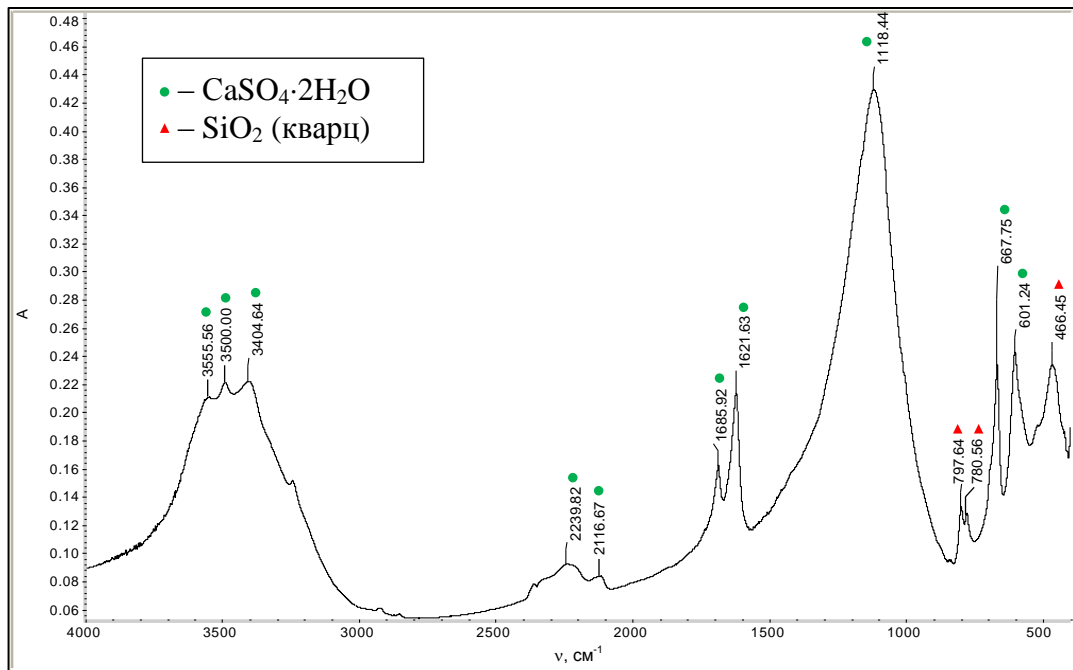


Рисунок 2.4 – ИК-спектр фосфогипса

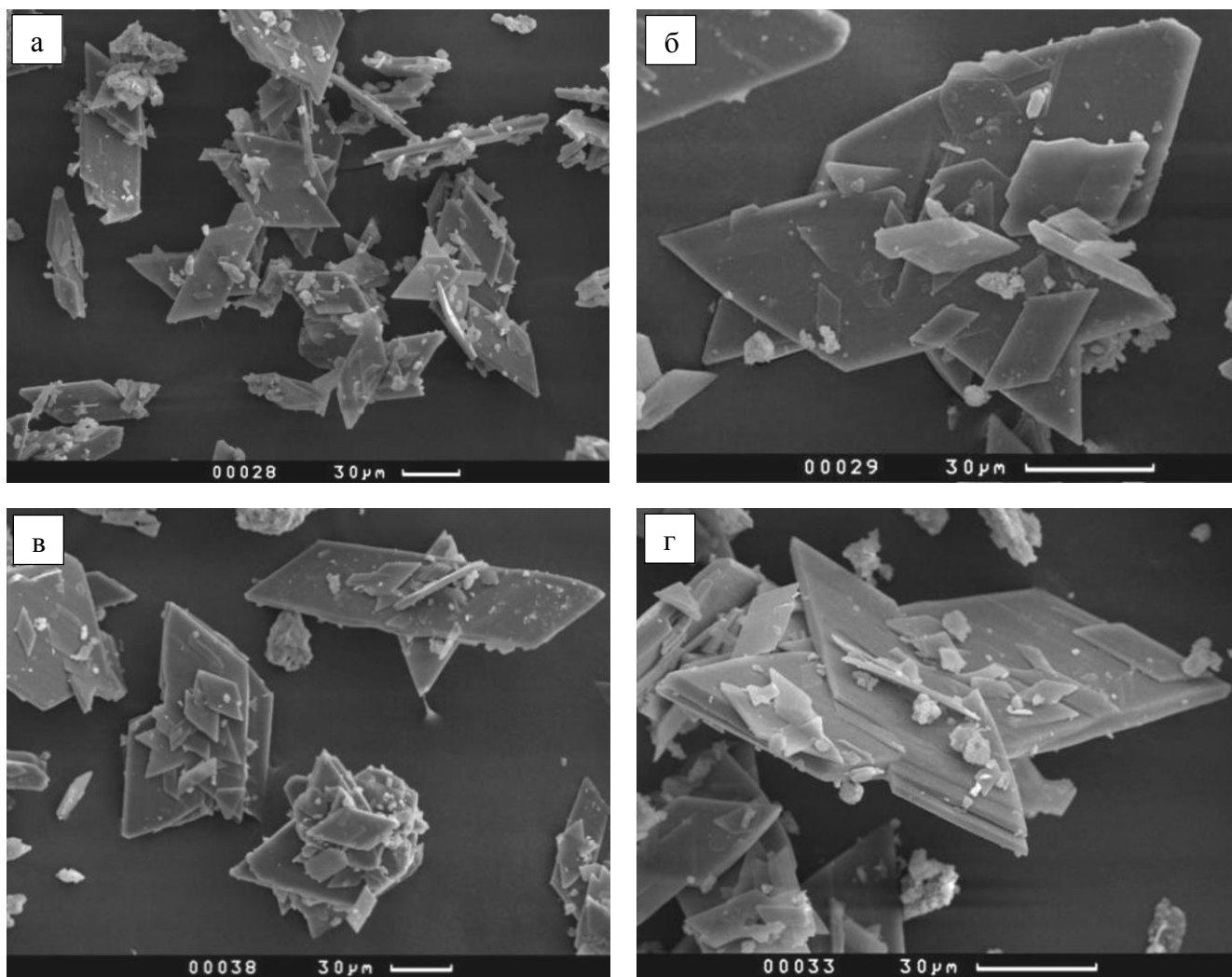


Рисунок 2.5 – Микрофотографии кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученных при 90-92°C и содержании в жидкой фазе пульпы 28,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (а, б) и 30,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (в, г)

Таким образом, при температуре 90-92°C, времени пребывания пульпы в реакционной системе 1,8-2,0 ч и содержании в продукционной фосфорной кислоте 28,5-30,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 2,3%  $\text{SO}_3$  наблюдалась устойчивая кристаллизация именно ДСК, что хорошо согласуется с результатами исследований ОАО «НИУИФ» в 2009-2011 гг. [12-14].

Кристаллизация сульфата кальция в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в рассматриваемых условиях объясняется расширением области существования ДСК благодаря повышенному содержанию фторкомплексов алюминия.

Кристаллизующийся в изученных условиях ДСК обладает хорошей фильтруемостью, что обеспечивает интенсивное проведение процесса фильтрации на наливных вакуум-фильтрах. Хорошая фильтруемость осадков подтверждается относительно низкими содержанием общей воды в ФГ (в среднем 34,5-37,7%), которое практически не зависит от содержания  $P_2O_5$  в производственной ЭФК, низкой удельной поверхностью ДСК (2940-3550  $см^2/г$ ) и относительно небольшим временем проницания осадка фильтратом и промывающей водой (в среднем 29,7-37,8 с и 9,3-11,2 с соответственно) (см. таблицу 2.4).

Таблица 2.4 – Показатели проницаемости и удельной поверхности образцов фосфогипса

Период наработки образцов		Условия наработки фосфогипса			Проницаемость, с		$S_{уд.},$ $см^2/г$	$H_2O_{общ.}$ в осадке, %
Номер смены	Время отбора	t, °C	Производственный фильтрат		по фильтрату	по воде		
			плотность, $г/см^3$	$P_2O_5, %$				
2	9:00	90-92	1,385	29,0	29,2	9,2	3100	33,8
	12:00		1,387		28,5	8,4	3053	34,7
	14:00		1,385		31,4	10,3	2942	34,6
	Среднее		1,386		29,7	9,3	3032	34,4
2	8:00	90-92	1,418	30,3	35,5	10,8	3521	35,3
	13:00		1,413		40,0	11,6	3518	34,9
	14:00		1,410		–	–	3543	37,7
	Среднее		1,414		37,8	11,2	3527	36,0

В ходе проведённых исследований при содержании  $P_2O_5$  в производственной кислоте 28,8 и 30,3% наработаны опытные образцы ФГ, которые в дальнейшем использовались для изучения процесса перекристаллизации ДСК в ПСК:

- образец № 1 содержал 17,1%  $H_2O_{общ.}$ , 17,1%  $H_2O_{крист.}$ , 0,9%  $P_2O_5_{общ.}$ , 0,4%  $P_2O_5_{вод.}$ ;
- образец № 2 содержал 16,8%  $H_2O_{общ.}$ , 16,4%  $H_2O_{крист.}$ , 0,8%  $P_2O_5_{общ.}$ , 0,1%  $P_2O_5_{вод.}$ .



## Заключение

Экспериментально подтверждена возможность осуществления высокотемпературного дигидратного процесса с образованием легко фильтрующего осадка ДСК и получением ЭФК с содержанием 28,5-30,3%  $P_2O_5$ . При этом ДСК кристаллизуется в виде достаточно крупных трёхмерных сростков нерегулярной формы и двойников срастания с небольшой примесью кристаллов в виде ромбических призм. Образование сростков ДСК связано с его кристаллизацией при достаточно высоком значении степени пересыщения.

На основании лабораторных исследований по получению ЭФК в дигидратном режиме на установке непрерывного действия производительностью 0,5-0,9 кг/ч по исходному фосфатному сырью Коксу установлены основные технологические условия осуществления дигидратной стадии двухстадийного процесса, обеспечивающие получение  $K_{извл.} \sim 97,2\%$ ,  $K_{отм.} \sim 99,1\%$ ,  $K_{вых.} \sim 96,3\%$ :

- температура пульпы, °С ..... 90-92
- содержание  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы, % ..... 28,5-30,3
- содержание  $SO_3$  в жидкой фазе пульпы, г/л:
  - зона разложения фосфорита ..... 20-25
  - зона дозревания кристаллов ..... 25-30
- содержание твёрдых веществ в экстракционной пульпе, % ..... 25-33
- время пребывания экстракционной пульпы в реакторе, ч ..... 1,8-2,0

Наработано по два образца ФГ и ЭФК для исследования процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в условиях получения ЭФК из фосфорита Коксу.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПОЛУГИДРАТ

В настоящем разделе приведены данные по исследованию процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат в технологических растворах (24-31%  $P_2O_5$ , 7-9%  $SO_3$ ) при температуре пульпы 86-94°C в условиях периодического эксперимента применительно к получению ЭФК дигидратно-полугидратным методом из фосфоритов Коксу. Рассмотрен механизм перекристаллизации ДСК в ПСК. Предложена математическая модель процесса перехода ДСК в ПСК в изученных условиях.

Актуальность выполненных исследований обусловлена отсутствием в литературе экспериментальных данных по перекристаллизации ДСК в ПСК в сернофосфорнокислых растворах при осуществлении двухстадийного процесса из фосфоритов Коксу с получением продукционной ЭФК на дигидратной стадии с содержанием 28-30%  $P_2O_5$ .

Следует отметить, что исследования фазовых превращений кристаллогидратов сульфата кальция при сернокислотном разложении фосфатного сырья представляют собой не что иное, как разработка физико-химических основ получения гипсовых вяжущих веществ варкой в жидких средах применительно к фосфорнокислым растворам. Данное направление производства гипсовых вяжущих было несколько забыто в силу экономической нецелесообразности при производстве строительного гипса из природного гипсового камня. При этом при производстве гипсовых вяжущих материалов из техногенных отходов варка в жидких средах представляет большой интерес.

При получении гипсовых вяжущих материалов варкой в жидких средах при соблюдении технологических параметров готовый продукт ( $\alpha$ - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ) отличается большей однородностью, не содержит примесей ДСК и ангидрита [160-162], что довольно часто наблюдается при получении обжиговых гипсовых вяжущих.

### 3.1. Обоснование условий проведения полугидратной стадии

Процесс перекристаллизации ДСК в ПСК, как правило, проводят [49, 80, 163] при температуре 85-94°C, что с одной стороны обусловлено фазовым равновесием  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в сернофосфорнокислых растворах, с другой – практическим опытом получения при указанных температурах легко фильтрующихся кристаллов ПСК. Увеличение температуры выше 95°C согласно практике эксплуатации одностадийного полугидратного процесса производства ЭФК из различных видов фосфатного сырья приводит к резкому возрастанию коррозионного воздействия технологических сред на конструкционные хромо-никелевые стали.

На основании изложенного выше в качестве рабочей температуры в настоящем исследовании был выбран интервал 86-94°C.

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе пульпы на полугидратной стадии непосредственно зависит от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукционной кислоте, получаемой на дигидратной стадии процесса. Согласно нашим данным (см. раздел 2) рабочим интервалом содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукционной ЭФК является 28,5-30,3%. В соответствии с этим и расчётами материального и теплового балансов, выполненными с учётом испарения паров воды, ввода серной кислоты для поддержания требуемого содержания  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы, а также выделения воды при перекристаллизации ДСК в ПСК, содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе пульпы полугидратной стадии должно составлять 24-31%.

Содержание твёрдых веществ в пульпе на стадии перекристаллизации обусловлено содержанием таковых на дигидратной стадии (24,0-27,8), отбором продукционной ЭФК на дигидратной стадии, вводом серной кислоты на стадию перекристаллизации, выделением воды в раствор при перекристаллизации ДСК в ПСК и испарением воды на этой стадии. Выполненные с учётом сказанного технологические расчёты показали, что рабочий интервал содержаний твёрдых веществ в пульпе на полугидратной стадии лежит в интервале 25,5-30,0%, что

вполне приемлемо [164] для последующего разделения полугидратной пульпы методом фильтрации.

Важнейшим параметром, определяющим скорость протекания фазового перехода ДСК в ПСК, является содержание  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы. Анализ литературных источников [49, 80, 163] применительно к хибинскому апатитовому концентрату показывает, что указанный процесс может осуществляться при содержании в жидкой фазе пульпы  $\text{SO}_3$  в пределах 6,0-12,5%. С учётом этого и принятых выше рабочих интервалов температуры и содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в реакционном растворе, а также принятого времени проведения перекристаллизации в течение 0,5-1,5 ч (на основании практического опыта и предварительных экспериментов), диапазон содержания  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы был выбран 7-9%.

С учётом заявленного времени протекания фазового перехода ДСК в ПСК (оптимально 0,5-1,5 ч) и потенциально возможного последующего перехода при высоких температурах и содержаниях  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы ПСК в ангидрит суммарная длительность эксперимента была принята равной 8 ч. Для справки фазовый переход ПСК в ангидрит по литературным данным [165] применительно к ПСК, полученному из ДСК реактивной квалификации «чда», в чистых сернофосфорнокислых растворах (23-26%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 4-10%  $\text{SO}_3$ ) при температуре 94-96°C протекает в течение 2,0-6,5 ч.

Таким образом, исследование процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в условиях периодического эксперимента проводили в течение 8 ч при температуре пульпы 86-94°C, содержаниях  $\text{SO}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе пульпы 7-9% и 24-31% соответственно и содержании твёрдых веществ в пульпе 30,0% и 25,5% на начало и конец опыта соответственно.

### 3.2. Используемые реактивы и сырьё

В качестве исходных материалов использовались по два образца ЭФК и ФГ, полученных при отработке высокотемпературного дигидратного процесса для фосфоритов Коксу (см. раздел 2).

Образцы ЭФК:

1. 29,2%  $P_2O_5$ , 2,4%  $SO_3$ ;
2. 30,7%  $P_2O_5$ , 2,7%  $SO_3$ .

Образцы ФГ:

1. 17,1%  $H_2O$  общ., 17,1%  $H_2O$  крист., 0,9%  $P_2O_5$  общ., 0,4%  $P_2O_5$  вод.;
2. 16,8%  $H_2O$  общ., 16,4%  $H_2O$  крист., 0,8%  $P_2O_5$  общ., 0,1%  $P_2O_5$  вод.

В опытах использовалась техническая контактная серная кислота концентрацией 94%  $H_2SO_4$ . Для незначительной корректировки фосфорнокислых растворов по содержанию  $P_2O_5$  применялась реактивная  $H_3PO_4$  («чда»).

Для удаления свободной влаги из осадка, после его водной промывки в соответствии с принятой методикой, использовали ацетон марки «хч».

### 3.3. Методика проведения эксперимента и аналитический контроль

Исследования проводили на установке, включающей термостат МС-26 фирмы «Julabo» (точность поддержания температуры  $\pm 0,1^\circ C$ ) и реактор с рубашкой (рабочий объём 1,0 л, материал – сталь 06ХН28МДТ), оборудованный двухлопастной металлической мешалкой с наклонными лопастями (угол наклона лопастей  $\sim 45^\circ$ ) (сталь 06ХН28МДТ) с приводом фирмы «Heidolph», обеспечивающим автоматическое поддержание заданного режима перемешивания ( $n = 440-550$  об/мин). Взвешивание исходных реагентов осуществляли с использованием электронных весов производства НПП «Госметр», (серия ВЛТЭ-6100, класс точности II, предел погрешности  $\pm 0,3$  г).

Расход ЭФК на проведение одного опыта составлял  $500 \text{ см}^3$ , ФГ – 320-330 г, серной кислоты – 45,8-67,6 г (в зависимости от заданного содержания  $SO_3$  в сернофосфорнокислом растворе).

Эксперименты проводились в следующем порядке.

В реактор заливали  $500 \text{ см}^3$  раствора ЭФК с заданным содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  (коррекция раствора осуществлялась введением реактивной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или дистиллированной воды), включали мешалку и устанавливали скорость её вращения на уровне 440-450 об/мин. При достижении рабочей температуры в реактор загружали расчётное количество ФГ, увеличивали скорость вращения мешалки до 540-550 об/мин и выдерживали пульпу при температуре опыта в течение 1 часа с целью насыщения жидкой фазы по  $\text{CaSO}_4$ . Далее в реактор вводили расчётное количество 94%-ной серной кислоты. За начало опыта принимали момент окончания загрузки  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При указанной скорости перемешивания в реакторе создавался турбулентный режим, при котором модифицированный (центробежный) критерий Рейнольдса ( $\text{Re}_m$ ) [166] составлял  $\sim 1,2 \cdot 10^4$ .

Пульпу отбирали из реактора с определённым интервалом и разделяли на фильтре Шотта № 3. Осадок промывали двукратно горячей водой (по 30-40 мл при 60-70°C) и ацетоном (дважды по 30-40 мл) для удаления гигроскопической воды. Полученный сульфат кальция анализировали на содержание  $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}$  гравиметрическим методом по стандартной методике. На основании полученных данных строили график зависимости  $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}$  от времени выдержки ДСК в сернофосфорнокислом растворе при заданной температуре. Проведённые параллельные опыты показали, что относительная погрешность экспериментов не превышала 4%. Кроме того, ход перекристаллизации контролировали посредством микроскопических наблюдений за габитусом и размером полученных кристаллов с помощью поляризационного лабораторного микроскопа ПОЛАМ Л-213М.

В процессе проведения опыта обеспечивалось практическое постоянство состава сернофосфорнокислого раствора (в среднем наблюдалось некоторое увеличение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  до момента окончания перекристаллизации на 0,31 и 0,17% соответственно). Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе реакционной

системы контролировалось фотоколориметрическим и турбодиметрическим методами соответственно.

В конце опыта пульпу разделяли фильтрацией под вакуумом, осадок промывали горячей водой, ацетоном и подсушивали. Далее с использованием известных стандартных методик определяли в осадке содержание  $F_{\text{общ.}}$  и  $F_{\text{вод.}}$  потенциометрическим методом,  $P_2O_5_{\text{общ.}}$  и  $P_2O_5_{\text{вод.}}$  – фотоколориметрическим методом. Последнее использовали для расчёта  $K_{\text{извл.}}$  после полугидратной стадии, сопоставляли с  $K_{\text{извл.}}$  после дигидратной стадии, т.е. до проведения опыта по перекристаллизации, и оценивали суммарную по всему двухстадийному процессу степень извлечения  $P_2O_5$  в раствор.

Качество полученного ФПГ оценивали посредством измерения удельной поверхности осадков методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ-12, а также исследований с использованием сканирующих электронных микроскопов CamScan S-2 и JEOL JSM-6510 LV.

Фазовый состав сульфата кальция определяли на приборе ДРОН-4-07 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) с использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии. Инфракрасная спектроскопия выполнялась на спектрометре Nicolet 380 фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне  $400-4000\text{ см}^{-1}$  с шагом сканирования  $1\text{ см}^{-1}$ . Снятие спектров осуществлялось в режиме пропускания.

#### **3.4. Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Основные экспериментальные результаты исследования процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в зависимости от температуры, содержания  $P_2O_5$  и  $SO_3$  в сернофосфорнокислом растворе и характеристика получаемого ФПГ представлены в таблице 3.1 и на рисунках 3.1-3.3.

Таблица 3.1 – Условия проведения процесса перекристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и характеристика полученного фосфополугидрата

№ опыта	Условия опыта			$\tau_{\text{перекрист.}}$ , МИН	Характеристика фосфополугидрата					$K_{\text{извл.}}$ , %
	t, °C	$\text{P}_2\text{O}_5(\text{ж.ф.})$ , %	$\text{SO}_3(\text{ж.ф.})$ , %		$\text{P}_2\text{O}_5$ общ., %	$\text{P}_2\text{O}_5$ вод., %	F общ., %	F вод., %	$S_{\text{уд.}}$ , $\text{см}^2/\text{Г}$	
1	94	27,4	7,0	150	0,20	0,04	0,13	0,10	1997	99,2
2	94	27,0	8,0	80	0,20	0,03	0,13	0,11	2161	99,2
3	94	27,0	8,0	90	0,18	0,03	0,09	0,08	2178	99,2
4	94	27,4	7,0	150	0,18	0,03	0,14	0,05	2068	99,3
5	94	26,8	8,5	60	0,18	0,03	0,12	0,08	2310	99,3
6	94	26,6	9,0	50	0,18	0,04	0,13	0,05	2472	99,3
7	94	27,2	7,5	110	0,19	0,04	0,14	0,08	1980	99,3
8	90	26,8	8,5	130	0,21	0,04	0,11	0,05	2362	99,2
9	86	26,8	8,5	280	0,17	0,04	0,10	0,05	2656	99,3
10	94	30,8	8,5	20	0,25	0,06	0,12	0,06	4087	99,1
11	94	24,3	8,5	80	0,17	0,03	0,11	0,04	2335	99,3
12	94	28,3	8,5	50	0,23	0,03	0,13	0,07	2545	99,0
13	94	26,3	8,5	70	0,17	0,03	0,13	0,07	2376	99,3
14	94	30,8	8,5	20	0,25	0,06	0,11	0,06	4069	99,1
15	94	24,3	8,5	90	0,17	0,03	0,11	0,05	2214	99,3



### 3.4.1. Влияние содержания $\text{SO}_3$ в жидкой фазе пульпы на процесс перекристаллизации ДСК в ПСК

Из рисунка 3.1 видно, что повышение содержания в сернофосфорнокислом растворе  $\text{SO}_3$  с 7,0 до 9,0% (при  $94^\circ\text{C}$  и содержании в жидкой фазе пульпы 26,6-27,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) приводит к увеличению скорости перекристаллизации ДСК в ПСК, время перекристаллизации снижается со 150 до 50 мин. При этом оптимальным с точки зрения длительности протекания процесса перекристаллизации (50-70 мин) представляется содержание в сернофосфорнокислом растворе 8,5%  $\text{SO}_3$  и 26,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

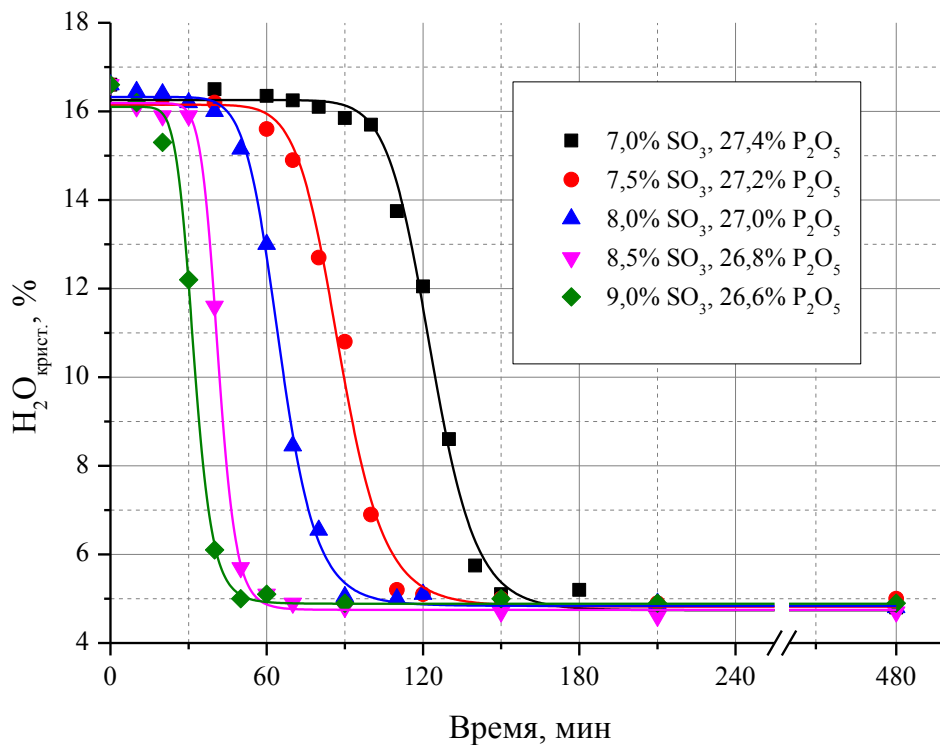


Рисунок 3.1 – Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени контакта с фосфорнокислым раствором и содержания в нём  $\text{SO}_3$  при температуре  $94^\circ\text{C}$  и содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе  $27,0 \pm 0,4\%$

Одновременно с повышением в указанном интервале содержания  $\text{SO}_3$  происходит некоторое ухудшение качества кристаллов, что подтверждается увеличением удельной поверхности ФПГ с  $\sim 2000 \text{ см}^2/\text{г}$  до  $2472 \text{ см}^2/\text{г}$ . Последнее обусловлено увеличением степени пересыщения сернофосфорнокислого раствора

по  $\text{CaSO}_4$ , что приводит к увеличению количества образующихся зародышей кристаллов ПСК. При содержании в сернофосфорнокислом растворе 8,0-8,5%  $\text{SO}_3$   $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде компактных сростков со средней величиной 30-50 мкм и единичных кристаллов в виде гексагональных призм со средним размером 10-20 мкм (подробнее см. раздел 3.4.5).

Проведение перекристаллизации ДСК в ПСК при высоком содержании  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы (таблица 3.1, опыты № 1-5) способствует увеличению  $K_{\text{извл}}$  с 97,0-97,7 до 99,2-99,3%.

### **3.4.2. Влияние содержания $\text{P}_2\text{O}_5$ в жидкой фазе пульпы на процесс перекристаллизации ДСК в ПСК**

Повышение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в сернофосфорнокислом растворе с 24,3% до 30,8% (при 94°C и содержании в жидкой фазе пульпы 8,5%  $\text{SO}_3$ ) ускоряло процесс перекристаллизации ДСК в ПСК с 90 мин до 20 мин (рисунок 3.2). При этом наблюдалось некоторое снижение  $K_{\text{извл}}$  с 99,3 до 99,0-99,1% (при содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе пульпы выше 28,3%; таблица 3.1, опыты № 10, № 12, № 14) и увеличение удельной поверхности с 2275-2545  $\text{см}^2/\text{г}$  до 4078  $\text{см}^2/\text{г}$  (таблица 3.1, опыты № 10 и № 14), что свидетельствует об ухудшении качества кристаллов ПСК и соответственно его фильтрующих свойств.

Ухудшение качества кристаллов ПСК и снижение  $K_{\text{извл}}$  при высоком содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе обусловлено протеканием кристаллизации ПСК при высоком пересыщении раствора по  $\text{CaSO}_4$  (большое количество центров кристаллизации, повышенный захват ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  в кристаллы ПСК).

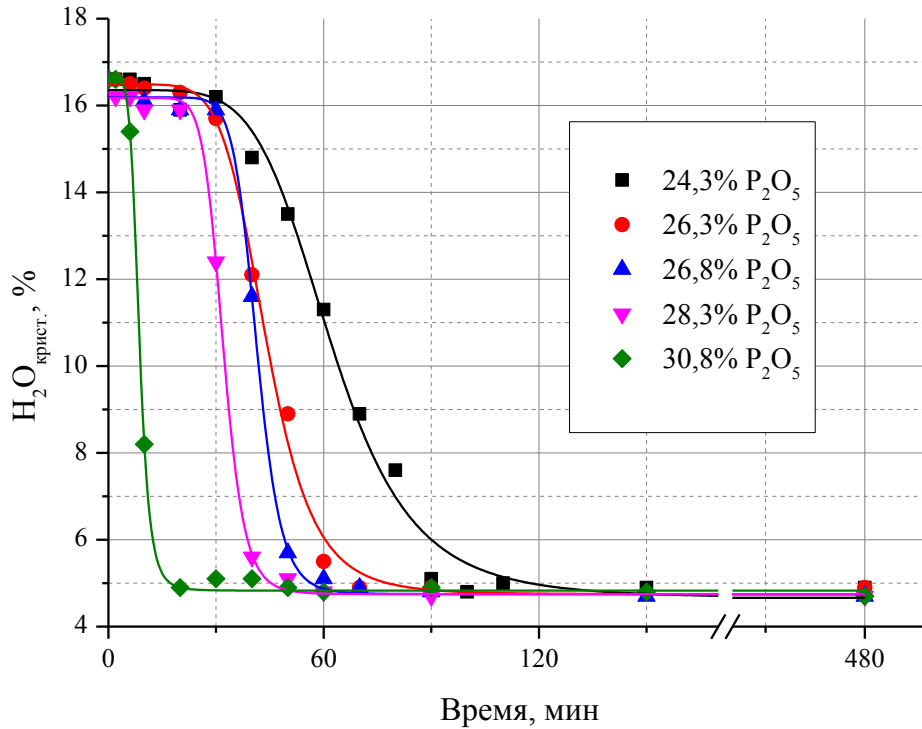


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени контакта с фосфорнокислым раствором и содержания в нём  $P_2O_5$  при температуре  $94^{\circ}C$  и содержании  $SO_3$  в растворе  $8,5\%$

### 3.4.3. Влияние температуры пульпы на процесс перекристаллизации ДСК в ПСК

Понижение температуры с  $94$  до  $86^{\circ}C$  (при содержании в жидкой фазе пульпы  $26,8\% P_2O_5$  и  $8,5\% SO_3$ ) приводило к существенному увеличению времени перекристаллизации ДСК в ПСК с  $60$  до  $280$  мин соответственно (рисунок 3.3).

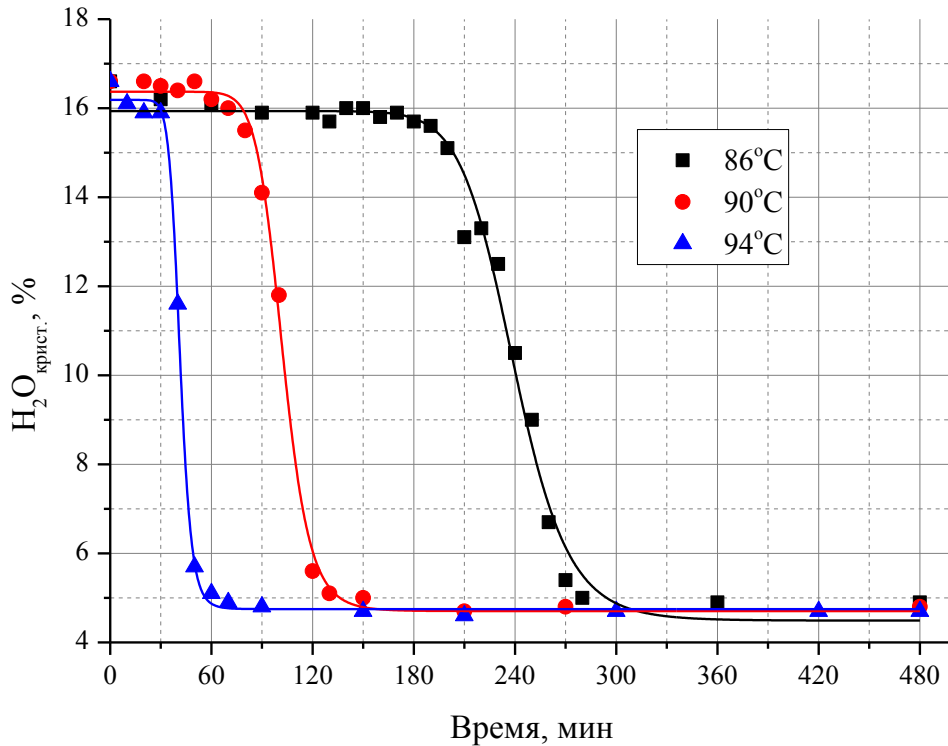


Рисунок 3.3 – Зависимость содержания кристаллизационной воды в сульфате кальция от времени контакта с фосфорнокислым раствором и температуры при содержании в растворе 26,8% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 8,5% SO<sub>3</sub>

При сравнении интенсивности протекания процесса перекристаллизации ДСК в ПСК для осадков с разными химическими составами, т.е. которые были получены при переработке фосфатного сырья различного состава, удобнее пользоваться относительными величинами. Для рассматриваемого процесса можно воспользоваться степенью превращения («степенью перекристаллизации»), которую можно представить следующим образом:

$$\alpha = \frac{[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}} - [H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau}}{[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}} - [H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}}}, \quad (3.1)$$

где  $[H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau}$  – содержание кристаллизационной воды в осадке в текущий момент времени, %;

$[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}}$  – содержание кристаллизационной воды в ФГ, %;

$[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}}$  – содержание кристаллизационной воды в ФПГ, %.

В нашем случае с учётом нерастворимого остатка  $[\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}}$  составляет  $\sim 16,6\%$ , а  $[\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}} \sim 4,9\%$ .

Тогда при соответствующих пересчётах по уравнению (3.1) данные, приведённые на рисунке 3.3, могут быть представлены в виде зависимости  $\alpha = f(\tau)$  (рисунок 3.4).

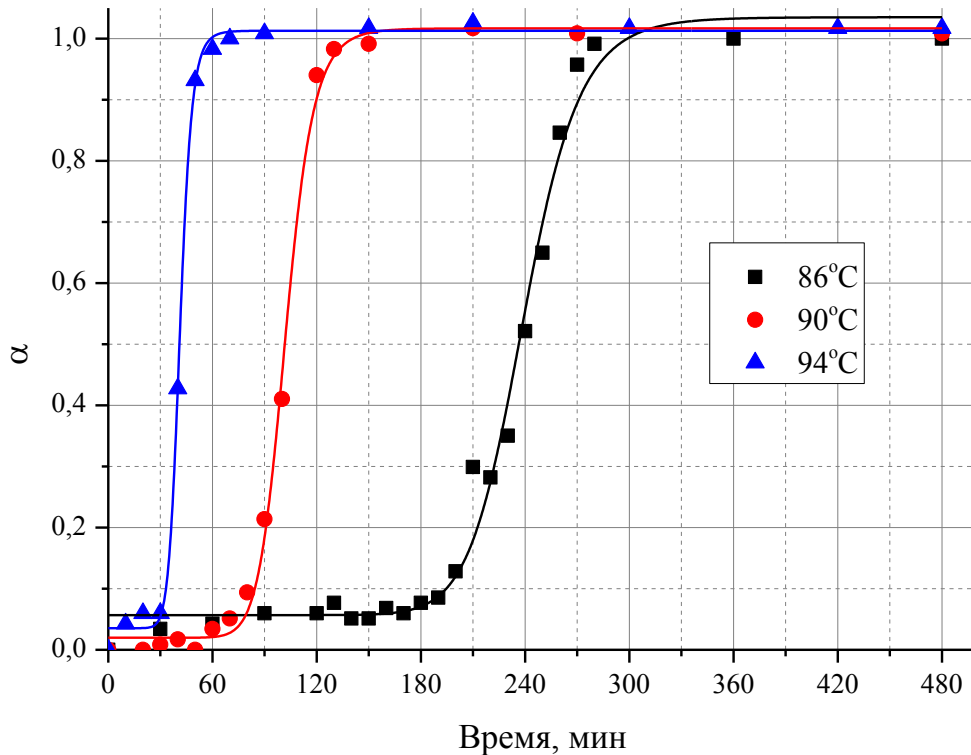


Рисунок 3.4 – Зависимость степени перекристаллизации от времени контакта  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с фосфорнокислым раствором и температуры при содержании в растворе  $26,8\% \text{P}_2\text{O}_5$  и  $8,5\% \text{SO}_3$

Полученная зависимость позволяет более наглядно судить о степени перекристаллизации ДСК в ПСК в любой момент времени.

#### 3.4.4. Обсуждение полученных результатов

Приведённые зависимости (рисунки 3.1-3.3) 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  $\text{SO}_3$  в растворе (рисунок 3.1), ростом  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе (рисунок 3.2) и ростом температуры (рисунок 3.3).

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  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  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 (рисунки 3.1-3.3) 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 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ) 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  в фосфорнокислом растворе и температуры. Наиболее сильное влияние оказывает содержание  $\text{SO}_3$  в растворе.

Количественно скорость перекристаллизации ДСК в ПСК можно определить по угловому коэффициенту (численно равному тангенсу угла наклона) касательной в точке перегиба участка собственно перекристаллизации (наклонный участок на кинетических кривых).

Повышение содержания  $\text{SO}_3$  в растворе с 7 до 9% (при  $94^\circ\text{C}$  и содержании в жидкой фазе пульпы 26,6-27,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) приводит к увеличению отрицательного углового коэффициента касательной с 0,322 до 0,799, т.е. повышение содержания  $\text{SO}_3$  в растворе на 1% абс. увеличивает скорость процесса в среднем в 1,58 раза. Повышение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе с 24,3 до 30,8% (при  $94^\circ\text{C}$  и содержании в жидкой фазе пульпы 8,5%  $\text{SO}_3$ ) приводит к увеличению отрицательного углового коэффициента касательной с 0,264 до 1,73, т.е. повышение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе на 1% абс. увеличивает скорость процесса в среднем в 1,34 раза. Увеличение температуры реакционной системы с 86 до  $94^\circ\text{C}$  (при содержании в растворе 26,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 8,5%  $\text{SO}_3$ ) приводит к увеличению отрицательного углового коэффициента касательной с 0,169 до 0,699, т.е. повышение температуры реакционной системы на  $1^\circ\text{C}$  увеличивает скорость процесса в среднем в 1,19 раза.

Процесс перекристаллизации ДСК в ПСК практически заканчивается при достижении содержания в осадке 4,9%  $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}$ . Последнее свидетельствует о том, что фазовый состав сульфата кальция представлен полностью  $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . На кривых этот процесс соответствует нижнему горизонтальному участку.

Во всех случаях  $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , 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.

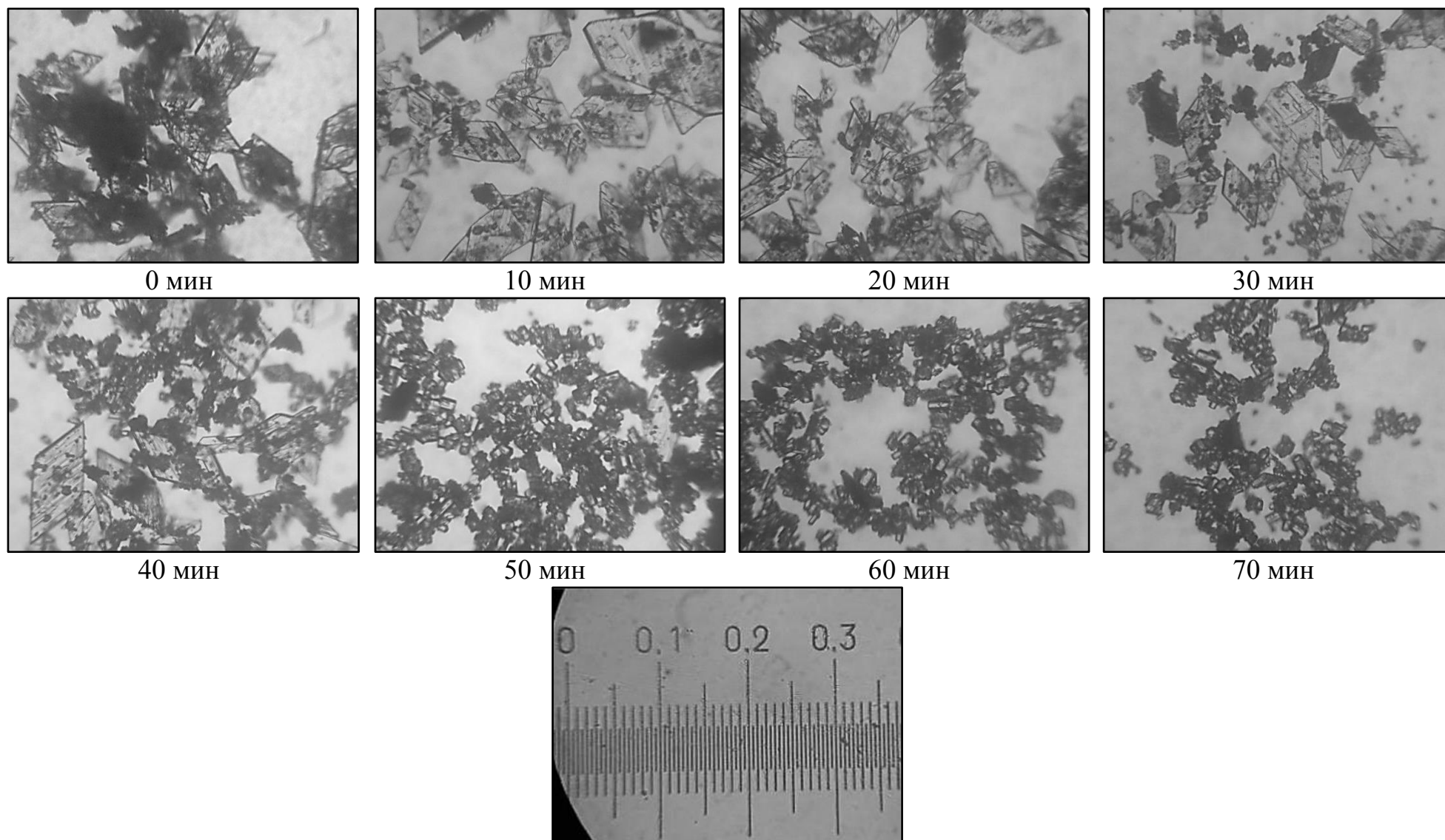
### 3.4.5. Характеристика фосфополуhydrата

Фазовый переход ДСК в ПСК сопровождается соответствующим изменением габитуса кристаллов: кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  пластинчатой формы исчезают, и постепенно образуется кристаллический осадок  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в виде единичных кристаллов (в форме гексагональных призм) и их сростков (рисунок 3.5). Причём при изменении содержания  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы с 7,0 до 9,0% происходит удлинение гексагональных призм в 2-2,5 раза.

Полученный ФПГ содержит 4,8-5,0% кристаллизационной воды, что с учётом содержания нерастворимого осадка в исходном ФГ полностью соответствует  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Рентгенофазовый анализ показал (Приложение А), что основной кристаллической фазой полученных осадков является ПСК ( $d = 6,01 \text{ \AA}$ ,  $3,46 \text{ \AA}$ ,  $3,00 \text{ \AA}$ ,  $2,80 \text{ \AA}$ ,  $1,84 \text{ \AA}$  и пр.) с примесью  $\alpha$ -кварца ( $d = 4,26 \text{ \AA}$ ,  $3,34 \text{ \AA}$ ,  $1,82 \text{ \AA}$ ,  $1,54 \text{ \AA}$  и пр.) [153-155]. Данные ИК-спектрометрии (Приложение А) также подтвердили, что сульфат кальция представлен в форме  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . ИК-спектры полученных после перекристаллизации осадков характеризуются полосами 600-602, 630, 654-665, 1000-1010, 1084-1100, 1144-1155, 1610-1627, 3543-3560, 3590-3610  $\text{см}^{-1}$ , относящимися к ПСК, и 455, 779, 798, 1078  $\text{см}^{-1}$ , характерными для кварца [153, 156-159].

С помощью количественного рентгенофазового анализа установлено, что ФПГ содержит около 79% ПСК и 21%  $\alpha$ -кварца, что достаточно хорошо согласуется с расчётными данными: 77,8% ПСК, 19,4% н.о. (преимущественно  $\text{SiO}_2$ ) и 2,8% примесей.





Шкала на 0,3 мм

Рисунок 3.5 – Микрофотографии структуры осадка в зависимости от времени контакта с фосфорнокислым раствором, содержащем 26,8%  $P_2O_5$  и 8,5%  $SO_3$ , при температуре 94°C

В изученных условиях ПСК кристаллизуется в виде компактных сростков величиной 30-50 мкм, состоящих из гексагональных призм, и единичных кристаллов в виде гексагональных призм размером 10-20 мкм (рисунок 3.6). Осадок ФПГ обладает достаточно хорошей фильтруемостью и легко отмывается от  $P_2O_5$  ( $K_{отм.} = 99,7-99,9\%$ ). Последнее обусловлено относительно низкой удельной поверхностью осадка.

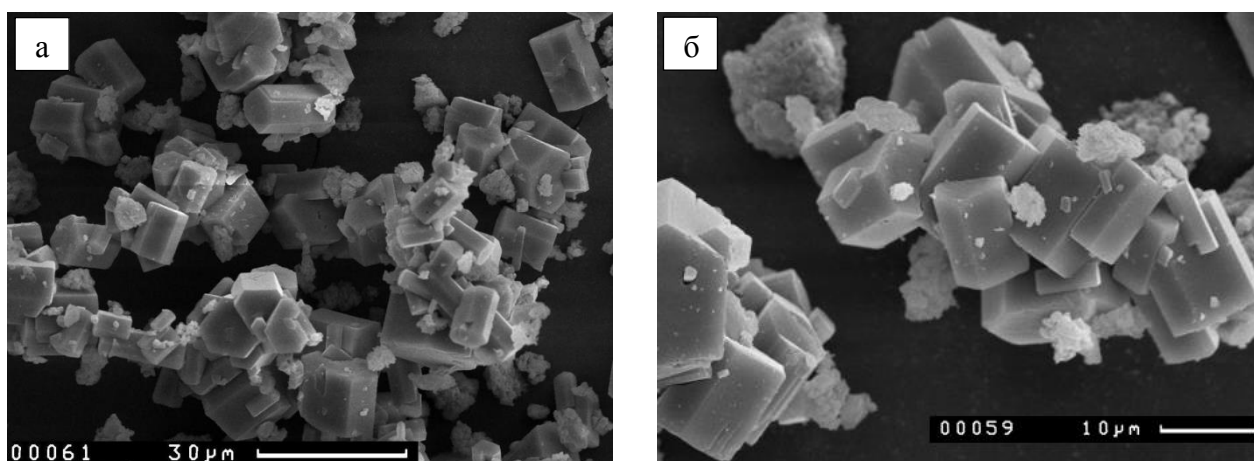


Рисунок 3.6 – Микрофотографии кристаллов  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , полученных в процессе перекристаллизации при температуре  $94^\circ C$  и содержании в жидкой фазе пульпы 26,8-27,0%  $P_2O_5$  и 8,0-8,5%  $SO_3$

В результате перекристаллизации  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  достигается устойчиво высокий  $K_{извл.}$  на уровне 99,0-99,3% за счёт высвобождения и перехода в раствор изоморфновнедрённых в кристаллическую решётку ДСК ионов  $PO_4^{2-}$ , чему способствует высокое содержание свободной серной кислоты в фосфорнокислом растворе. Содержание  $P_2O_5$  общ. в ФПГ составляет 0,17-0,25%, а общего фтора – 0,09-0,14%, что свидетельствует о высокой его чистоте и позволяет прогнозировать хорошие вяжущие свойства данного материала.

На основании выполненных периодических экспериментов установлены основные технологические условия для осуществления полугидратной стадии непрерывного дигидратно-полугидратного процесса производства ЭФК из фосфорита Коксу: температура пульпы  $93-94^\circ C$ , содержание в жидкой фазе

пульпы полугидратной стадии  $8,5 \pm 0,5\%$   $\text{SO}_3$  и  $26,5 \pm 0,5\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  (примерно соответствует содержанию 29,0-31,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе пульпы дигидратной стадии).

Указанные выше условия позволяют осуществить полугидратную стадию дигидратно-полугидратного процесса производства ЭФК из фосфоритов Коксу за 0,7-1,7 ч с достижением  $K_{\text{извл.}} \geq 99,0\%$  и кристаллизацией легко фильтрующего и промываемого водой ФПГ с минимальным содержанием технологических примесей в виде  $\text{P}_2\text{O}_5$  и фтора.

### **3.5. О механизме перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат**

Различают [167-169] два основных механизма фазовых переходов кристаллогидратов сульфата кальция:

1. жидкофазный (перекристаллизационный) механизм, заключающийся в растворении метастабильной фазы, кристаллизации более устойчивой фазы из пересыщенного по отношению к ней раствора и росте образующихся кристаллов в объёме раствора за счёт растворения исходной метастабильной фазы;
2. твёрдофазный механизм, заключающийся в образовании и росте кристаллов новой фазы в пределах кристаллов исходной метастабильной фазы.

При проявлении обоих механизмов перекристаллизации говорят о смешанном механизме.

Показано [169-173], что перекристаллизация ДСК в ПСК при использовании реактивных веществ осуществляется по жидкофазному механизму, а при использовании промышленных веществ (ФГ и ЭФК, полученные при переработке хибинского апатитового концентрата) – преимущественно по твёрдофазному механизму. Последнее объясняется главным образом влиянием примесей.

Выполненный нами ранее анализ (см. разделы 3.4.4 и 3.4.5) показывает, что процесс перекристаллизации ДСК в ПСК в условиях осуществления дигидратно-

полугидратного процесса из фосфорита Коксу протекает, в основном, по жидкофазному механизму. Существенными доводами в пользу сказанного являются:

- наличие при осуществлении периодических экспериментов по перекристаллизации ДСК в ПСК в технологических сернофосфорнокислых растворах чётко выраженного латентного периода кристаллизации, основной сущностью которого является растворение исходного ДСК и создания пересыщенного по  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  раствора;
- чётко выраженное влияние на латентный период технологических факторов (температура, содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  в сернофосфорнокислом растворе) через растворимость сульфата кальция и устойчивость образующегося пересыщенного раствора по  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;
- радикальное изменение в подавляющем количестве случаев габитуса кристаллов при протекании процесса перекристаллизации: изменение габитуса от единичных кристаллов призматической формы ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) до образования преимущественно компактных приблизительно изометрических сростков кристаллов и чётко сформированных единичных шестигранных призм;
- значительное увеличение  $K_{\text{извл.}}$ , которое происходит за счёт резкого снижения содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$ , внедряемого в кристаллическую решётку ДСК в виде изоморфной примеси.

Наряду с этим в отдельных случаях после полной перекристаллизации ПСК в ДСК (что подтверждается данными химического анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии) отмечалось наличие единичных «деградированных» (тёмных и как бы шероховатых) кристаллов «ДСК». Причём наличие данных «деградированных» кристаллов отмечалось как сразу после полной перекристаллизации, так и спустя 5,5-7,5 ч после её завершения.

Изучение полученных осадков с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что отмеченные «деградированные» кристаллы «ДСК», по

всей вероятности, представляют собой результат перекристаллизации ДСК в ПСК по твёрдофазному механизму (рисунок 3.7, *в*, *д*, *е*).

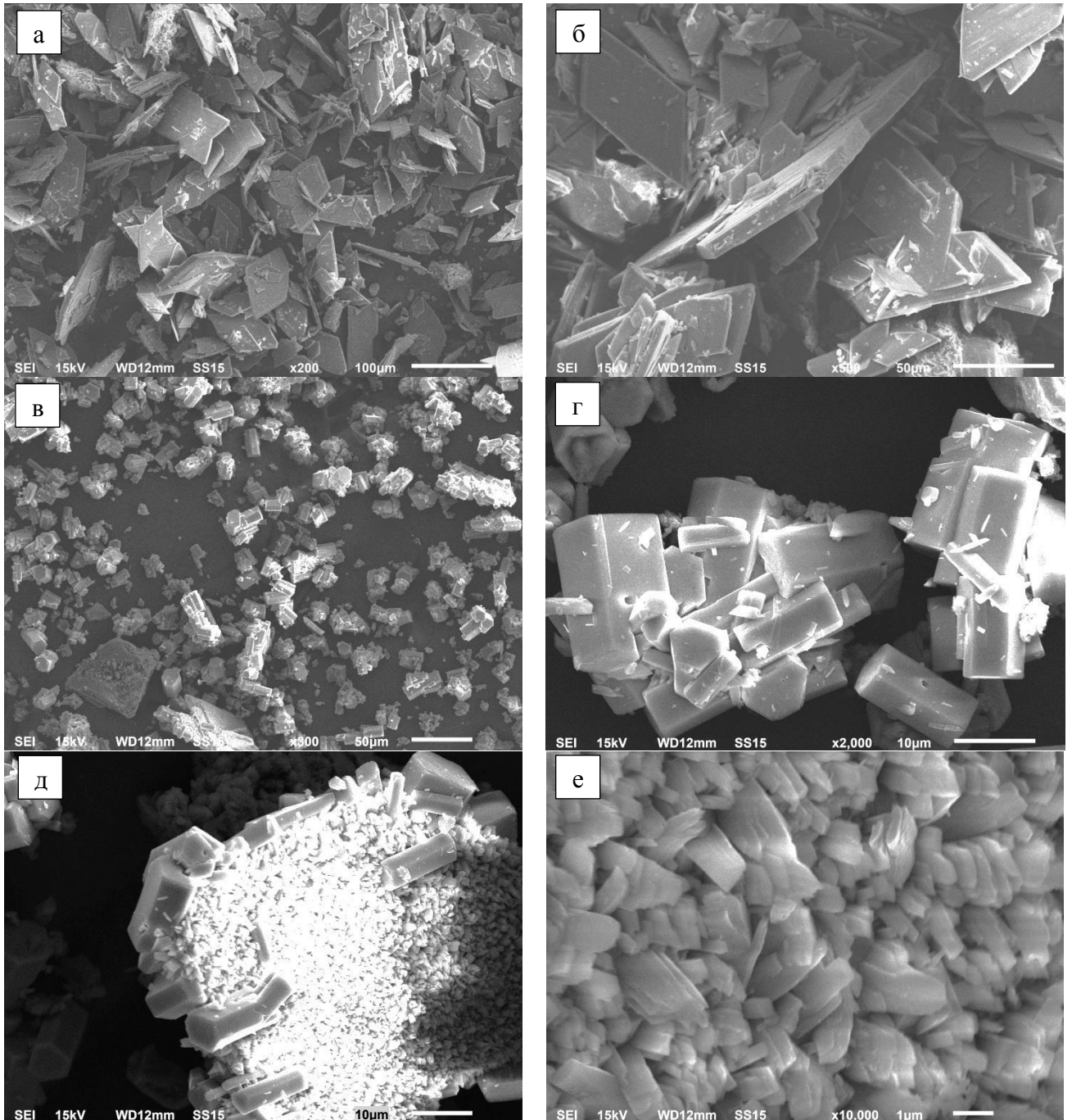


Рисунок 3.7 – Микрофотографии: *а*, *б* – кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
*в-е* – кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , полученные в процессе перекристаллизации при температуре  $94^\circ\text{C}$  и содержании в жидкой фазе пульпы 26,8%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 8,5%  $\text{SO}_3$

В работе [169] установлено, что при твёрдофазном механизме фазового перехода ДСК в ПСК исходные кристаллы ДСК практически не изменяют своей формы, при этом в каркасе исходного кристалла визуальнo чётко отмечается наличие кристаллов ПСК. Подобное наблюдается и в нашем случае.

При рассмотрении рисунка 3.7 (литера *в*) видно, что количество данных «деградированных» кристаллов мало. В основном полученный осадок ПСК представлен отдельными гексагональными кристаллами и их сростками (рисунок 3.7, *г*), что свидетельствует о преимущественном протекании жидкофазного механизма фазового перехода ДСК в ПСК.

На основании полученных кинетических данных и микроскопических исследований можно сделать вывод о протекании процесса перекристаллизации ДСК в ПСК при 86-94°C в сернофосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 7-9% SO<sub>3</sub>, преимущественно по жидкофазному механизму.

### **3.6. Математическая модель перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат**

Математическая модель перекристаллизации ДСК в ПСК построена с целью получения зависимостей времени конца перекристаллизации ( $\tau_{\text{кон.}}$ ) и содержания кристаллизационной воды в осадке в текущий момент времени ( $[H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau}$ ) от температуры и содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SO<sub>3</sub> в жидкой фазе пульпы.

Численный анализ данных проводился с помощью пакета программ «Origin 8.5.1». Методом подбора было определено уравнение, наиболее адекватно описывающее полученные экспериментальные данные.

$$[H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau} = [H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}} + \frac{[H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФГ}} - [H_2O_{\text{крист.}}]_{\text{ФПГ}}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^k}, \quad (3.2)$$

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, %;

$\tau$  – текущее время взаимодействия компонентов, мин;

$\tau_{1/2}$  – время полупревращения («полуперекристаллизации»), мин;

$k$  – эмпирический коэффициент.

Скорректированный коэффициент детерминации (R-квадрат) выбранного уравнения (3.2) для данных, приведённых на рисунках 3.1-3.3, составил 0,9870-0,9988. То есть 98,70-99,88% изменений признака  $[H_2O_{\text{крист.}}]_{\tau}$  описывается уравнением (3.2), а 0,12-1,30% – другими причинами.

Из полученного уравнения видно, что только параметры  $\tau_{1/2}$  и  $k$  зависят от исследуемых факторов, влияющих на перекристаллизацию ДСК в ПСК, т.е.  $\tau_{1/2} = f(t, [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}, [SO_3]_{\text{ж.ф.}})$  и  $k = f(t, [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}, [SO_3]_{\text{ж.ф.}})$ .

Путём обработки экспериментальных данных методом нахождения эмпирических формул для четырёх переменных [174] были получены уравнения, описывающие зависимости времени полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) и эмпирического коэффициента  $k$  от температуры,  $[P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}$  и  $[SO_3]_{\text{ж.ф.}}$ .

Время полупревращения в изученных условиях может быть описано следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \tau_{1/2} = & 22464 - 7,8809 \cdot [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}} - 278,55 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}} + \\ & + 14,514 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^2 - 438,13 \cdot t + 2,2969 \cdot t^2, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $[P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}$  – 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.

Эмпирический коэффициент  $k$  в изученных условиях может быть описан следующим уравнением:

$$\begin{aligned} k = & -23161,9 - 9,1195 \cdot t + 0,04878 \cdot t^2 + 12305,8187 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}} - \\ & - 2395,3027 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^2 + 206,24533 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^3 - 6,62933 \cdot [SO_3]_{\text{ж.ф.}}^4 + \\ & + 8,09 \cdot \exp \left[ -\exp \left( \frac{27,46 - [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}}{0,768} \right) + \frac{27,46 - [P_2O_5]_{\text{ж.ф.}}}{0,768} + 1 \right], \end{aligned} \quad (3.4)$$

где  $[P_2O_5]_{ж.ф.}$  – содержание  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы, %;

$[SO_3]_{ж.ф.}$  – содержание  $SO_3$  в жидкой фазе пульпы, %;

$t$  – температура реакционной массы, °С.

Таким образом, система, состоящая из уравнений (3.2), (3.3) и (3.4), представляет собой математическую модель процесса перекристаллизации ДСК в ПСК в изученных условиях. Расхождения между расчётными и экспериментальными данными не превышают 6%.

Время конца перекристаллизации  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  в изученных условиях может быть описано следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \tau_{кон.} = & 24646 - 10,046 \cdot [P_2O_5]_{ж.ф.} - 324,29 \cdot [SO_3]_{ж.ф.} + \\ & + 17,143 \cdot [SO_3]_{ж.ф.}^2 - 477,5 \cdot t + 2,5 \cdot t^2, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где  $[P_2O_5]_{ж.ф.}$  – содержание  $P_2O_5$  в жидкой фазе пульпы, %;

$[SO_3]_{ж.ф.}$  – содержание  $SO_3$  в жидкой фазе пульпы, %;

$t$  – температура реакционной массы, °С.

В таблице 3.2 приведено сравнение экспериментальных и вычисленных на основании уравнения (3.5) значений времени конца перекристаллизации ДСК в ПСК.

Таблица 3.2 – Сравнение расчётных и экспериментальных данных времени перекристаллизации ДСК в ПСК

№ опыта	$\tau_{перекрист.}$ МИН		Расхождение между расчётным и экспериментальным данными	
	эксперимент	расчёт	$ \Delta $ , мин	$\delta$ , %
1	150	146	4	2,9
2	80	83	3	3,1
3	90	83	7	9,0
4	150	146	4	2,9
5	60	64	4	6,1
6	50	54	4	7,0
7	110	110	0	0,1



№ опыта	$\tau_{\text{перекрист.}}, \text{ МИН}$		Расхождение между расчётным и экспериментальным данными	
	эксперимент	расчёт	$ \Delta , \text{ мин}$	$\delta, \%$
8	130	134	4	2,9
9	280	284	4	1,4
10	20	24	4	15,6
11	80	89	9	10,1
12	50	49	1	2,4
13	70	69	1	1,6
14	20	24	4	15,6
15	90	89	1	1,1

Из таблицы 3.2 видно, что по абсолютным значениям расхождения между расчётными и экспериментальными данными не превышают 10 мин и в среднем составляют 4 мин. Учитывая, что при проведении эксперимента отбор проб во время перекристаллизации ДСК в ПСК проводился с периодичностью в 10 мин, то полученные расхождения можно считать вполне удовлетворительными.

Таким образом, предлагаемые модели позволяют вычислять время конца перекристаллизации ( $\tau_{\text{кон.}}$ ) и содержание кристаллизационной воды в осадке в текущий момент времени ( $[\text{H}_2\text{O}_{\text{крисст.}}]_{\tau}$ ) задаваясь температурой реакционной массы и содержаниями  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SO}_3$  в жидкой фазе пульпы с достаточной для рассматриваемого технологического процесса точностью.

## Заключение

Исследован процесс перекристаллизации ДСК в ПСК при температуре 86-94°C в сернофосфорнокислых технологических растворах, содержащих 24-31%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 7-9%  $\text{SO}_3$ , 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%  $\text{SO}_3$  и 26-27%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (примерно соответствует содержанию 29-31%  $\text{P}_2\text{O}_5$  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. Перекристаллизация ДСК в ПСК в изученных условиях реализуется по жидкофазному механизму.

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%  $P_2O_5$  общ., 0,06%  $P_2O_5$  вод., 0,14%  $F$  общ. и 0,11%  $F$  вод., что позволяет прогнозировать его успешное использование в качестве гипсового вяжущего.

Предложена 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.

## **4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭФК ДИГИДРАТНО-ПОЛУГИДРАТНЫМ СПОСОБОМ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ**

В данном разделе представлены данные по исследованию дигидратно-полулидратного процесса получения ЭФК с содержанием 29,2-30,3%  $P_2O_5$  на лабораторной установке непрерывного действия. Установлены основные технологические условия проведения процесса. Определены габитус кристаллов ПСК и содержание в ФПГ основных технологических примесей.

### **4.1. Используемые реактивы и сырьё**

В качестве исходного фосфатного сырья использовались рядовые фосфориты Коксу, характеристики которого приведены в разделе 2.3.

Для обеспечения текучести и предотвращения зависания в расходном бункере фосфорит Коксу предварительно подсушивали в сушильном шкафу при температуре 100-120°C в течение не менее 1,5 ч и просеивали на сите 0,5 мм (отсев, как правило, включал механические примеси).

В работе использовалась техническая контактная серная кислота концентрацией 94%  $H_2SO_4$ .

С целью стабилизации примесного состава жидкой фазы пульпы в экстракторе, для приготовления раствора разбавления и промывных растворов использовались фосфорная кислота и растворы фосфорной кислоты, полученные на стадии разделения продукционной пульпы и промывки осадка.

### **4.2. Описание лабораторной установки**

Технологические исследования по переработке фосфоритов Коксу в ЭФК с наработкой образцов фосфорной кислоты и ФПГ проводились на лабораторной

установке непрерывного действия производительностью 0,5-0,9 кг/ч по исходному фосфатному сырью.

Подробное описание лабораторной установки по получению ЭФК приведено в разделе 2.4.

### 4.3. Методика проведения эксперимента и аналитический контроль

Разложение фосфатного сырья с кристаллизацией ДСК (дигидратная стадия) осуществлялось в реакторе № 1, перекристаллизация ДСК в ПСК (полугидратная стадия) – в реакторе № 2.

Производительность системы по фосфориту составляла 0,55 кг/ч. Температура реакционной пульпы на обеих стадиях – 93-94°C. Скорость вращения мешалок реакторов № 1 и № 2 – 540 и 500 об/мин соответственно. Расход пульпы в смеситель (объём циркулируемой пульпы) – 2,0 л/мин (кратность циркуляции 50-60). Расход серной кислоты (94%  $H_2SO_4$ ) в реактор № 1 составлял 1,6-1,9 мл/мин, а в реактор № 2 – 1,6-1,7 мл/мин.

Расход раствора разбавления (23,0-24,0%  $P_2O_5$ ,  $\rho = 1,300-1,320$  г/см<sup>3</sup>) – 18-20 мл/мин. Содержание  $SO_3$  в фильтрате пульпы реактора № 1 – 20-25 г/л (1,4-1,8%). Плотность фильтрата пульпы реактора № 1 – 1,385-1,395 г/см<sup>3</sup> (соответствует содержанию  $P_2O_5$  – 29,0-30,0%). Содержание  $SO_3$  в фильтрате пульпы реактора № 2 – 115-125 г/л (8,2-8,9%). Массовая доля твёрдых веществ в пульпе дигидратной стадии составляла 28-30%, полугидратной стадии – 24-26%. Время пребывания пульпы в реакторе дигидратной стадии составляло 1,8-1,9 ч, а в реакторе полугидратной стадии – 0,8-0,9 ч.

Промывка ФПГ осуществлялась следующим образом. Полугидратная пульпа по 300 мл подавалась на фильтрацию. Далее проводилась балансовая трёхкратная противоточная промывка: две кислотные и одна водная. Характеристики промывных растворов были определены на основании материальных балансов дигидратно-полугидратного процесса с учётом нагрузки по исходному фосфатному сырью: 1-я кислотная промывка ( $\rho = 1,150$  г/см<sup>3</sup>,  $V =$

126 мл); 2-я кислотная промывка ( $\rho = 1,070 \text{ г/см}^3$ ,  $V = 120 \text{ мл}$ ); 3-я водная промывка ( $\rho = 1,000 \text{ г/см}^3$ ,  $V = 86 \text{ мл}$ ). Температура промывных растворов составляла 80-90°C.

Далее с целью консервации полученный ФПГ дополнительно промывался ацетоном (по 35-45 мл) и подсушивался до удаления запаха ацетона.

Аналитический контроль работы установки проводился по стандартным методикам [151] и включал в себя определение следующих параметров:

- плотность пульпы и фильтрата, массовая доля твёрдых веществ в пульпе определялись гравиметрическим методом (периодичность 1 раз в 3 ч);
- содержание  $\text{SO}_3$  в фильтрате пульпы реактора № 1 определялось нефелометрическим методом (2 раза в 1 ч);
- содержание  $\text{SO}_3$  в фильтрате пульпы реактора № 2 определялось нефелометрическим методом (1 раз в 1 ч);
- содержания общей и водорастворимой форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  в ФПГ определялись фотоколориметрическим методом (1 раз в 3 ч);
- содержание общей влаги в ФПГ определялось гравиметрическим методом (1 раз в 3 ч);
- содержания общей и водорастворимой форм F в ФПГ определялись потенциометрическим методом (1 раз в 6-12 ч);
- содержание кристаллизационной влаги в ФПГ определялось гравиметрическим методом (1 раз в 3-6 ч);
- содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фильтрате пульпы определялось фотоколориметрическим методом (1 раз в 12 ч);
- содержание F в фильтрате пульпы определялось потенциометрическим методом (1 раз в 12 ч).

Среднесменная проба продукционной ЭФК формировалась из четырёх проб фильтратов (по 50 мл каждый) после разделения пульпы в период отборов.

Результаты контроля технологических параметров процесса фиксировались в сменном журнале.

Наработка образца ФПГ осуществлялась в стабильных технологических условиях с формированием среднесменной пробы в количестве 5-6 кг. В процессе отбора осадок промывался ацетоном, высушивался для удаления следов ацетона в сушильном шкафу при температуре 65-70°C и анализировался на содержание общей и кристаллизационной влаги гравиметрическим методом, общей и водорастворимой форм  $P_2O_5$  фотоколориметрическим методом, а также общей и водорастворимой форм фтора потенциометрическим методом.

Качество полученного ФПГ оценивали посредством определения удельной поверхности методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ-12, исследований с использованием оптического поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213М, сканирующего электронного микроскопа CamScan S-2 и проведения дисперсионного анализа на приборе Analyzette 22 MicroTec Plus (лазерный анализатор размера частиц фирмы «Fritch»).

#### **4.4. Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Основные показатели технологического процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом на лабораторной установке непрерывного действия приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные показатели технологического процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полулидратным способом на лабораторной установке

Номер смены	Время отбора	Дигидратная стадия			Полулидратная стадия					Характеристика фосфолулидрата					K <sub>извл.</sub> , %	K <sub>отм.</sub> , %	K <sub>вых.</sub> , %				
		Плотность ЭФК, г/см <sup>3</sup>	Состав жидкой фазы пульпы		Содержание SO <sub>3</sub> в жидкой фазе пульпы, %	Плотность жидкой фазы пульпы, г/см <sup>3</sup>	Содержание твёрдых веществ, %	Плотность пульпы, г/см <sup>3</sup>	Характеристика фильтрата (среднесменная проба)				Содержание влаги и примесей, %					S <sub>уд.</sub> , см <sup>2</sup> /г			
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %					ρ, г/см <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	F, %	H <sub>2</sub> O <sub>крис.</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ.					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вод.	F <sub>общ.</sub>	F <sub>вод.</sub>
<b>Пуск и отработка процесса</b>																					
1	21:00	1,396	30,0	1,5	8,9	1,412	24,0	1,577	1,413	24,8	8,6	1,1	5,2	0,54	0,29	–	–	2093	98,8	98,5	97,3
	0:00	1,395	30,0	1,6	7,6	1,420	23,5	1,584					5,1	0,35	0,14	–	–	2636	99,0	99,3	98,3
	5:00	–	–	1,5	9,3	1,435	23,4	1,594					4,7	0,23	0,03	0,07	–	3070	99,0	99,8	98,8
	6:00	–	–	1,6	8,2	1,430	23,0	1,557					8,1	0,34	0,08	0,08	–	2659	98,7	99,6	98,3
2	9:00	–	–	1,9	9,9	1,442	22,5	1,589	1,416	24,0	9,5	1,1	–	–	–	–	–	2717	–	–	–
	13:00	–	–	1,6	10,2	1,413	23,6	1,572					5,1	0,40	0,20	0,08	–	–	99,0	99,0	98,0
	16:00	–	–	1,6	8,8	1,408	23,5	1,563					6,4	0,32	0,13	0,10	–	1734	99,1	99,3	98,4
	18:00	1,373	28,0	1,8	9,1	1,412	23,3	1,565													
<b>Наработка фосфолулидрата в условиях получения ЭФК с содержанием 29,2-30,3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>																					
1	21:00	1,385	29,3	1,6	8,8	1,409	23,8	1,570	1,413	24,6	9,3	1,0	5,1	0,26	0,06	0,10	–	1951	99,0	99,7	98,7
	0:00	1,383	29,2	1,8	8,9	1,420	23,3	1,568					5,1	0,26	0,06	0,10	–	1951	99,0	99,7	98,7
	3:00	1,390	29,7	1,5	9,3	1,417	23,6	1,563					5,1	0,26	0,06	0,10	–	1951	99,0	99,7	98,7
	6:00	1,393	30,0	1,6	10,0	1,407	25,2	1,592					5,1	0,26	0,06	0,10	–	1951	99,0	99,7	98,7
2	9:00	1,394	30,0	2,0	9,4	1,426	23,7	1,578	1,412	25,0	8,9	1,2	5,4	0,36	0,09	0,10	0,04	2150	98,6	99,6	98,2
	12:00	1,402	30,3	1,5	8,9	1,410	24,0	1,572					5,1	0,28	0,05	0,12	0,04	1960	98,9	99,7	98,6
	15:00	1,396	30,1	1,7	9,0	1,408	24,7	1,578					5,1	0,28	0,05	0,12	0,04	1960	98,9	99,7	98,6
	18:00	1,385	29,4	1,6	8,4	1,405	24,3	1,568					5,1	0,28	0,05	0,12	0,04	1960	98,9	99,7	98,6
1	22:00	1,384	29,3	1,6	8,5	1,428	24,5	1,596	1,412	24,7	8,9	1,2	5,2	0,20	0,02	0,13	0,04	1919	99,1	99,9	99,0
	0:00	1,387	29,5	1,8	8,8	1,411	24,1	1,576					5,2	0,27	0,09	0,08	0,03		99,1	99,5	98,7
	3:00	1,385	29,3	1,5	9,8	1,405	23,9	1,567					5,2	0,27	0,09	0,08	0,03		99,1	99,5	98,7
	6:00	1,388	29,6	1,6	8,8	1,407	23,6	1,568					5,2	0,27	0,09	0,08	0,03		99,1	99,5	98,7
2	9:00	1,388	29,6	1,5	8,9	1,409	24,1	1,566	1,409	25,2	8,9	1,2	5,4	0,28	0,07	0,11	0,04	1956	99,0	99,6	98,6
	11:00	1,385	29,3	1,5	8,9	1,411	23,5	1,560					5,4	0,28	0,07	0,11	0,04	1956	99,0	99,6	98,6
<i>Среднее</i>		<i>1,389</i>	<i>29,6</i>	<i>1,6</i>	<i>9,0</i>	<i>1,412</i>	<i>24,0</i>	<i>1,573</i>	<i>1,412</i>	<i>24,9</i>	<i>9,0</i>	<i>1,2</i>	<i>5,2</i>	<i>0,28</i>	<i>0,06</i>	<i>0,11</i>	<i>0,04</i>	<i>1987</i>	<i>99,0</i>	<i>99,7</i>	<i>98,6</i>

В условиях высокотемпературной дигидратной стадии процесса (93-94°C) состав жидкой фазы пульпы соответствовал 29,2-30,3%  $P_2O_5$  и 1,5-2,0%  $SO_3$ . Время пребывания пульпы в дигидратном реакторе составляло 1,8-1,9 ч. В названных условиях наблюдалась устойчивая кристаллизация  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в виде легко фильтрующихся компактных сростков (рисунок 4.1, а и б). Получаемая форма кристаллов  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в сочетании с приемлемым размером сростков обеспечивают эффективное получение продукционной ЭФК с содержанием ~ 30%  $P_2O_5$  методом фильтрации при отсутствии промывки ФГ.

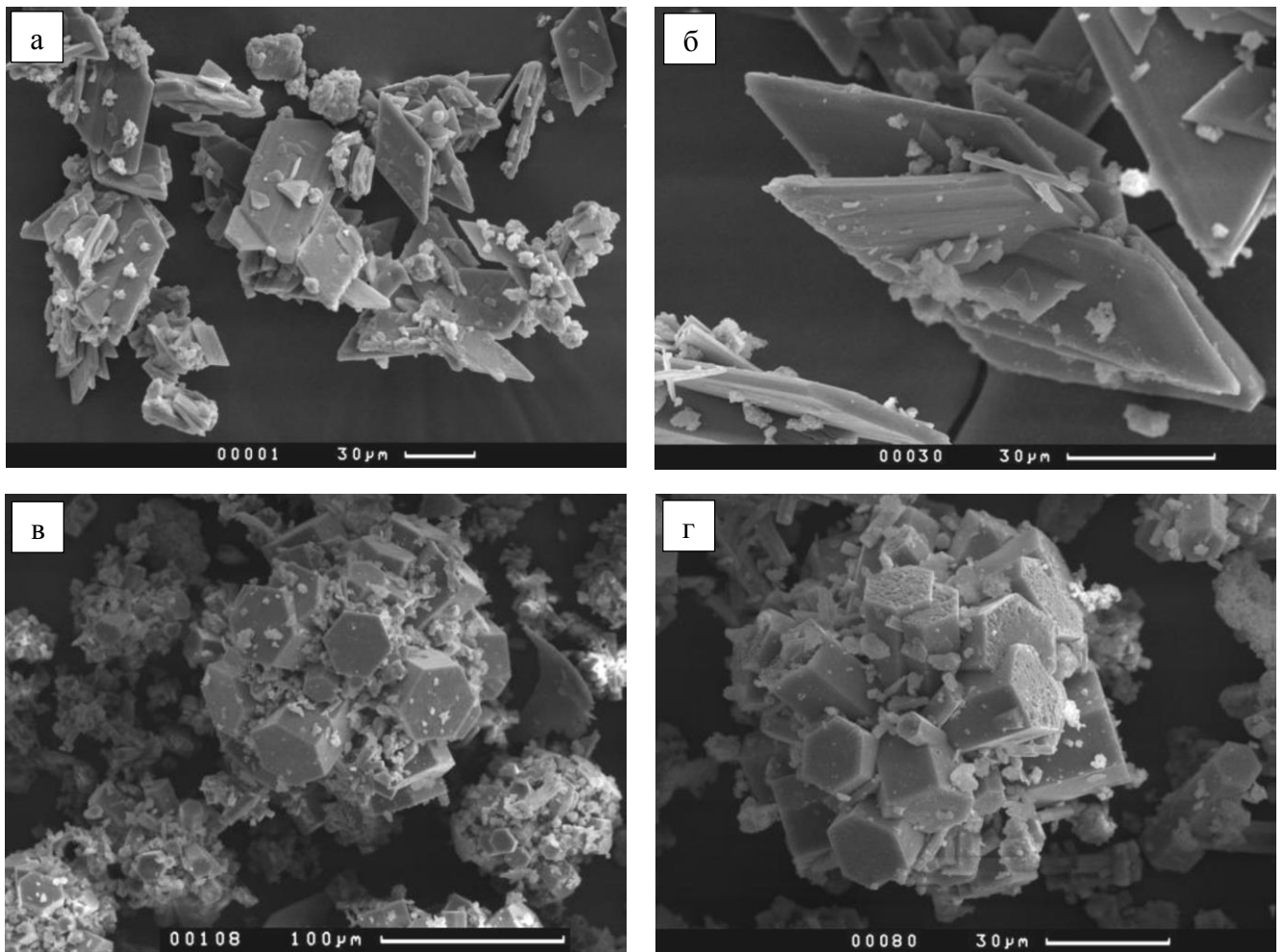


Рисунок 4.1 – Микрофотографии кристаллов сульфата кальция, полученных в дигидратно-полуидратном режиме:

а, б –  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ; в, г –  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$



Ввод серной кислоты на полугидратной стадии с увеличением содержания  $\text{SO}_3$  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  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  с получением легко фильтрующихся компактных приблизительно изометрических сростков  $\alpha$ -ПСК размером 30-90 мкм (рисунок 4.1, в и з).

Средние параметры фильтрата, образующегося на полугидратной стадии, составляли: 24,9%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 9,0%  $\text{SO}_3$ , 1,2% F,  $\rho = 1,412 \text{ г/см}^3$ .

Остаточное содержание  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод}}$  в ФПГ составило 0,02-0,09%, а  $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ}}$  – 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.

Полученные результаты показывают, что двухстадийный процесс с перекристаллизацией ДСК в ПСК позволяет увеличить коэффициент извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкую фазу практически на ~ 2% абс. (с ~ 97,1% в одностадийном дигидратном процессе до 99,1%), что обусловлено значительным снижением сокристаллизованных потерь  $\text{P}_2\text{O}_5$  и, в меньшей мере, потерь  $\text{P}_2\text{O}_5$  за счёт недоразложения сырья из-за блокирования зёрен фосфата сульфатными пленками.

Так как дигидратная стадия из-за аппаратурных сложностей была организована в одном реакторе, то полученные показатели двухстадийного процесса в целом являются несколько заниженными. Организация двухзонного сульфатного режима на дигидратной стадии позволит достичь более высокого значения коэффициента извлечения.

Результаты электронно-микроскопических исследований (рисунок 4.1, в и з) подтверждаются и относительно низкой удельной поверхностью ФПГ (1919-2150  $\text{см}^2/\text{г}$ ), что сопоставимо с данными, полученными для ФПГ из хибинского апатитового концентрата (1400-1600  $\text{см}^2/\text{г}$ ) в условиях одностадийного полугидратного процесса.

Оценка фильтрующих свойств полученного осадка показала, что время проникания осадка ФПГ фильтратом и водой составляет 27,1-34,5 и 7,6-8,1 с соответственно, что сопоставимо с таковым для ФГ (29,7-37,8 и 9,3-11,2 с по фильтрату и воде соответственно) и существенно уступает данным фильтруемости ФПГ, полученного из хибинского апатитового концентрата в одностадийном процессе (12-17 с и 3-6 с по фильтрату и воде соответственно). 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.

Седиментационные исследования ФПГ (таблица 4.2), полученного в двухстадийном процессе, в целом подтверждают сделанные выше выводы. На рисунке 4.2 представлены данные, полученные для ФПГ из фосфоритов Коксу, в сопоставлении с данными для ФПГ, полученного при переработке хибинского апатитового концентрата в одностадийном процессе. Установлено, что ФПГ, полученный в дигидратно-полугидратном процессе при переработке фосфоритов Коксу, характеризуется более высоким содержанием мелкой фракции (объёмная доля частиц с размером менее 20 мкм составляет 45,4-49,4%, что сопряжено с наличием мелких частиц кварца и халцедона) и, как следствие, более низким средним размером частиц: 29,6 мкм против 45,3 мкм частиц, полученных при переработке хибинского апатитового концентрата.

Таблица 4.2 – Данные седиментационного анализа фосфополугидрата, образованного в лабораторных условиях при отдельной переработке рядовых фосфоритов Коксу и хибинского апатитового концентрата

Номер образца	Средний размер частиц, мкм	Объёмная доля фракции, %										
		< 10,0 мкм	10,0-20,0 мкм	20,0-30,0 мкм	30,0-40,0 мкм	40,0-50,0 мкм	50,0-60,0 мкм	60,0-70,0 мкм	70,0-80,0 мкм	80,0-90,0 мкм	90,0-100,0 мкм	> 100,0 мкм
<b>Фосфополугидрат из фосфоритов Коксу (дигидратно-полугидратный режим)</b>												
1	29,4	28,6	17,1	14,1	11,8	9,2	6,8	4,8	3,1	2,1	1,2	1,2
2		29,5	15,9	13,1	11,3	9,1	7,0	5,1	3,5	2,3	1,5	1,7
3		29,1	16,5	13,6	11,6	9,2	6,9	5,0	3,3	2,2	1,4	1,5
4	26,2	30,0	19,4	14,6	11,9	8,9	6,1	4,1	2,4	1,4	0,7	0,5
5		29,7	19,3	15,1	12,1	8,9	6,1	4,0	2,4	1,3	0,7	0,4
6		29,9	19,4	14,9	12,0	8,9	6,1	4,1	2,4	1,4	0,7	0,5
7	33,1	28,9	17,1	12,0	9,3	7,5	6,0	4,9	3,9	3,0	2,3	5,1
8		29,4	16,6	11,9	9,8	8,1	6,5	5,1	3,8	2,9	2,1	3,8
9		29,2	16,9	12,0	9,6	7,8	6,3	5,0	3,9	3,0	2,2	4,5
Среднее	29,6	29,4	17,6	13,5	11,0	8,6	6,4	4,7	3,2	2,2	1,4	2,1
<b>Фосфополугидрат из хибинского апатитового концентрата (полугидратный режим)</b>												
Среднее	45,3	6,8	8,9	15,0	16,4	14,7	12,0	9,1	6,4	4,4	2,8	3,5

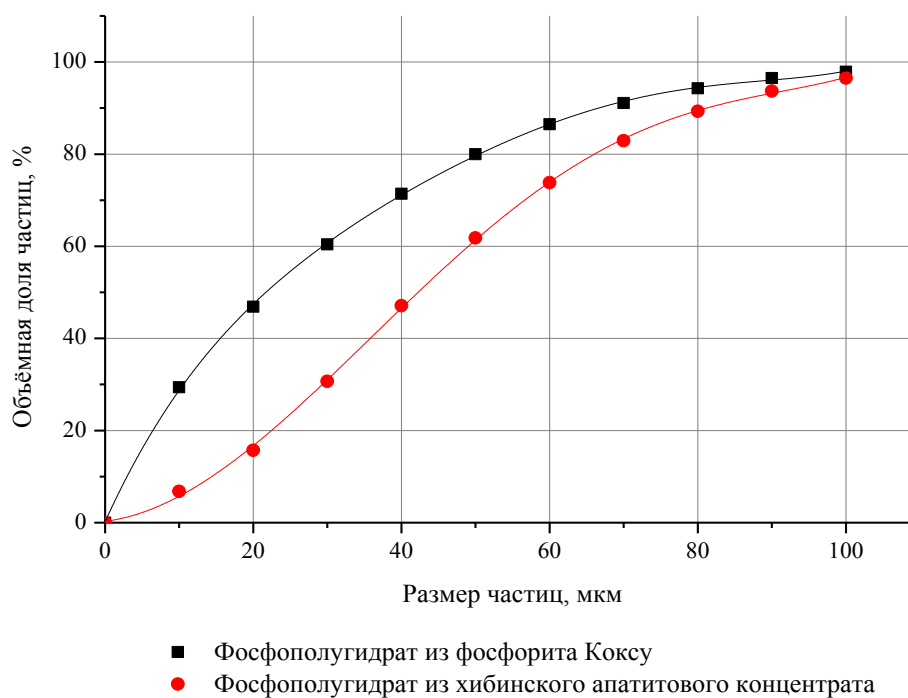


Рисунок 4.2 – Интегральные кривые распределения частиц фосфополугидрата по размерам

## Заключение

В результате проведенных исследований двухстадийного дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу на лабораторной установке непрерывного действия подтверждены установленные при изучении отдельных стадий оптимальные условия протекания процесса.

Установлено, что в оптимальных условиях (температура 93-94°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%  $SO_3$ )  $\alpha$ - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  кристаллизуется преимущественно в виде легко фильтрующихся компактных приблизительно изометрических сростков размером 30-90 мкм.

Дигидратно-полугидратный процесс осуществлялся при температуре 93-94°C и достаточно высокой интенсивности (время пребывания пульпы на дигидратной и полугидратной стадиях составляло около 1,8 и 0,9 ч

соответственно) с получением производной фосфорной кислоты на дигидратной стадии с содержанием в среднем 29,6%  $P_2O_5$  и 1,6%  $SO_3$ .

Процесс характеризовался следующими показателями:  $K_{извл.} = 99,0\%$ ,  $K_{отм.} = 99,7\%$ ,  $K_{вых.} = 98,6\%$ .

Полученный ФПГ имел в среднем следующий примесный состав: 0,28%  $P_2O_5$  общ., 0,06%  $P_2O_5$  вод., 0,11% F общ., 0,04% F вод.; что предполагает успешное использование данного ФПГ в качестве вяжущего материала.

В результате проведённых исследований была наработана опытная партия ФПГ, из которой была отобрана представительная проба для изучения его вяжущих свойств.

## 5. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЦЕНКЕ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ФОСФОПОЛУГИДРАТА

Ранее нами отмечено (см. раздел 1), что применение для производства ЭФК дигидратно-полугидратного процесса позволяет использовать побочный ФПГ для производства гипсового вяжущего по двум вариантам: доизмельчение подсушенного ФПГ и непосредственное использование в качестве вяжущего или дополнительная перекристаллизация  $\alpha$ -ПСК в ДСК с последующим обезвоживанием до  $\beta$ -ПСК. В данном исследовании, как наиболее простой, использовался первый метод. При этом в качестве исходных образцов использовался ФПГ, полученный в условиях периодического эксперимента (см. раздел 3) и на лабораторной установке непрерывного действия (см. раздел 4).

### 5.1. Методика проведения эксперимента

После водной промывки и «консервации» ацетоном ФПГ доизмельчался, затворялся водой при заданном водогипсовом отношении (предварительные опыты) или нормальной водопотребности (ГОСТ 23789-79), определялись сроки схватывания с использованием конического кольца и прибора Вика [175]. Гипсовое тесто помещалось в специальные формы: образцы-кубики 14,1×14,1×14,1 мм (предварительные опыты) и образцы-балочки 40×40×160 мм (ГОСТ 23789-79). Механическую прочность образцов определяли в возрасте 2 часов, 7 и 28 суток при сжатии (образцы-кубики и образцы-балочки) и изгибе (образцы-балочки) с использованием для образцов-балочек универсальной сервогидравлической испытательной установки 50-С8422 МСС8 («Controls», Италия), оснащённой гидравлическим прессом со следующими диапазонами измерений: 0÷15 кН и 0÷250 кН (два отдельных поршня с разными диапазонами измерений) и образцов-кубиков с ручным испытательным гидравлическим прессом ПРГ-1-50.

Удельную поверхность определяли методом воздухопроницаемости на приборе ПСХ-12.

## 5.2. Результаты исследований и их обсуждение

В ходе предварительных опытов (с образцами, полученными в периодических условиях, см. опыты № 2, № 3, № 5, таблица 3.1) показано, что  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, полученный при перекристаллизации CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в сернофосфорнокислых растворах, после умеренного доизмельчения быстро схватывался и имел высокие прочностные показатели (таблица 5.1). При этом не требуется введение никаких модифицирующих добавок.

Таблица 5.1 – Вяжущие свойства фосфополугидрата, полученного в условиях периодического эксперимента

Показатель	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
S <sub>уд.</sub> , исходный, см <sup>2</sup> /г	2233	2233	2233
Водогипсовое отношение	0,35	0,35	0,35
S <sub>уд.</sub> , доизмельченный, см <sup>2</sup> /г	2755	3287	
Сроки схватывания, мин:			
– начало	3,3	2,2	
– конец	6,3	4,0	
Прочность на сжатие, МПа:			
– через 2 ч	5,13	1,10	1,18
– через 7 сут.	25,83	31,0	28,53
– через 28 сут.	22,60	19,26	–

Следующая серия предварительных опытов с образцами, полученными в условиях непрерывного эксперимента, полностью подтвердила вышесказанное (таблица 5.2).

Успешные предварительные опыты позволили перейти к испытаниям вяжущих свойств ФПГ, полученного в условиях непрерывного лабораторного эксперимента дигидратно-полугидратным методом из фосфоритов Коксу, в соответствии с требованиями действующего ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Таблица 5.2 – Вяжущие свойства фосфополугидрата, полученного в условиях непрерывного лабораторного опыта

Показатель	Образец № 4	Образец № 5
$S_{уд.}$ исходный, см <sup>2</sup> /г	1900	1900
$S_{уд.}$ доизмельченный, см <sup>2</sup> /г	2400	2400
Водогипсовое отношение	0,35	0,38
Сроки схватывания, мин:		
– начало	2,5	3,0
– конец	4,5	4,25
Прочность на сжатие, МПа:		
– через 2 ч	11,40	7,22
– через 7 сут.	17,48	19,52

Испытаниям подвергалась проба ФПГ, сформированная посредством смешения и усреднения образцов, полученных в период лабораторных испытаний на установке непрерывного действия производительностью 0,5-0,6 кг/ч по исходному фосфориту Коксу. Исходная проба ФПГ характеризовалась следующими показателями: 5,2%  $H_2O_{общ.}$ , 5,2%  $H_2O_{крист.}$ , 0,27%  $P_2O_5_{общ.}$ , 0,08%  $P_2O_5_{вод.}$ , 0,10%  $F_{общ.}$ , 0,04%  $F_{вод.}$ ,  $S_{уд.}$  – 1940 см<sup>2</sup>/г.

Исследования проводились под патронажем ведущих специалистов по гипсовым вяжущим ФГБОУ ВПО «МГСУ» и Российской гипсовой ассоциации (Приложение Б).

Предварительно пробу доизмельчали (увеличение удельной поверхности до 2410 см<sup>2</sup>/г). Остаток на сите с ячейками размером 0,2 мм составил 0,08%, что соответствует тонкому помолу. Объёмная масса – 1700 кг/м<sup>3</sup>.

Сроки схватывания определяли для гипсового теста нормальной густоты с использованием конического кольца и прибора Вика. В результате при нормальной водопотребности (0,5) сроки начала и конца схватывания гипсового теста составили 6,0 и 8,0 мин соответственно. Из чего следует, что полученный материал представляет собой нормальнотвердеющее гипсовое вяжущее (индекс сроков твердения «Б»).

Далее с использованием специальной формы изготавливали 6 образцов-балочек, размером 40×40×160 мм. Пределы прочности образцов-балочек в



возрасте 2 ч (от момента контакта гипсового вяжущего и воды) при сжатии и изгибе составили 10,8 и 3,9 МПа соответственно.

Следовательно, согласно ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» вяжущее на основе ФПГ соответствует нормальноотвердеющему гипсовому вяжущему тонкого помола марки Г-10 Б Ш.

Приведенные результаты по вяжущим свойствам ФПГ из фосфоритов Коксу при осуществлении двухстадийного дигидратно-полугидратного процесса представляются весьма высокими и получены в условиях предельно простой технологии (сушка, доизмельчение) без ввода каких-либо модифицирующих добавок. Введение последних (например, пластификаторов или замедлителей сроков схватывания) может не только улучшить прочностные показатели вяжущего, но и расширить область его применения. Показательно, что содержащийся в исходном сырье нерастворимый остаток (20-24%) в виде  $\alpha$ -кварца и халцедона не ухудшал качество полученного вяжущего. По сравнению с ФПГ из хибинского апатитового концентрата не требуется ввод щелочных добавок и сульфата калия, что существенно удешевляет и упрощает технологический процесс. Последнее, по всей вероятности, обусловлено спецификой химического состава фосфорита Коксу (практическое отсутствие стронция и низкий уровень содержания редкоземельных элементов).

## **Заключение**

Выполненные исследования по оценке вяжущих свойств ФПГ, полученного в виде побочного продукта разработанного нами дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу, показали высокую эффективность данного процесса в плане использования ФПГ для получения целевых продуктов. В частности, экспериментально доказана возможность получения из ФПГ квалифицированного гипсового вяжущего марки Г-10 Б Ш по ГОСТ 125-79 с использованием весьма простой технологии, включающей

подсушку ФПГ до удаления гигроскопической влаги и незначительное доизмельчение.

Быстрые сроки схватывания доизмельченного ФПГ (менее 10 мин) при водогипсовом отношении 0,5 позволяют прогнозировать возможность его использования для получения окускованного фосфогипса для цементной промышленности за счёт проведения перекристаллизации ПСК в ДСК в условиях хранения ФПГ на специально организованных объектах сухого складирования.

## **6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭФК ДИГИДРАТНО-ПОЛУГИДРАТНЫМ СПОСОБОМ МОЩНОСТЬЮ 110 ТЫС. Т $P_2O_5$ В ГОД**

В данном разделе представлены материалы по разработке технологической схемы производства ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т  $P_2O_5$  в год и основных направлений переработки ФПГ в целевые продукты.

### **6.1. Технологическая схема дигидратно-полугидратного процесса производства ЭФК**

Разработанная в настоящей работе технология ЭФК (таблица 6.1) имеет ряд существенных преимуществ перед ранее предложенными технологическими решениями по переработке фосфоритов Коксу и аналогичным дигидратно-полугидратным процессом «Central-Prayon», созданным для высококачественного фосфатного сырья. По сравнению с традиционным дигидратным процессом производства ЭФК из фосфоритов Каратау разработанный процесс имеет практически в 2 раза большую интенсивность работы реакционных и фильтрационных узлов, значительно упрощается отвод избыточного тепла в реакционной системе, примерно на 9% абс. увеличивается содержание  $P_2O_5$  в продукционной кислоте, радикально увеличивается выход  $P_2O_5$  в ЭФК и сокращается содержание примесей в побочном сульфате кальция. Новый дигидратно-полугидратный процесс значительно превосходит и наиболее перспективный высокотемпературный дигидратный процесс ОАО «НИУИФ»: технологический выход увеличивается примерно на 3% абс., а содержание  $P_2O_5$  в ЭФК на 3-4% абс. при практически сопоставимой интенсивности процесса. Сопоставительно с дигидратно-полугидратным процессом «Central-Prayon» новый способ позволяет в качестве фосфатного сырья использовать сравнительно низкосортные фосфориты Коксу при значительной интенсификации работы

реакционного узла, достижении более высокой степени использования фосфатного сырья и снижении содержания примесей в побочном ФПГ. По достигнутому технологическому выходу  $P_2O_5$  в ЭФК ( $K_{\text{вых.}} > 98\%$ ) разработанный для бедного фосфатного сырья Коксу процесс не имеет аналогов в мировой практике. Низкое содержание технологических примесей в ФПГ обеспечивает его непосредственное использование для получения строительных материалов по предельно простой технологии, включающей только подсушку и некоторое доизмельчение ФПГ.

На основании выполненных нами исследований по дигидратно-полугидратному способу получения ЭФК из фосфоритов Коксу, опытно-промышленных испытаний высокотемпературного дигидратного процесса из фосфоритов Коксу, многолетнего промышленного опыта эксплуатации полугидратных технологических систем получения ЭФК из хибинского апатитового концентрата, а также анализа промышленной эксплуатации дигидратно-полугидратного процесса «Central-Prayon» с использованием качественного фосфатного сырья разработана технологическая схема производства ЭФК из фосфоритов Коксу мощностью 110 тыс. т  $P_2O_5$  в год дигидратно-полугидратным методом. Принципиально данная разработка может явиться основой для создания реальной промышленной системы. В настоящее время ОАО «НИУИФ» проводит организационно-технические работы по реализации разработанной технологии на Балаковском филиале АО «Апатит» (Приложение В).

Таблица 6.1 – Основные показатели разработанного дигидратно-полугидратного процесса и известных аналогов

Наименование процесса	Фосфатное сырьё, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Время пребывания пульпы в реакторе, ч	Условия осуществления процесса								Потребная поверхность фильтрации, м <sup>2</sup> на 1 тыс. т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Технологический выход P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в ЭФК, %	Состав ЭФК		Содержание примесей в осадке (ФГ/ФПГ)				Общая характеристика ФГ/ФПГ
			дигидратная стадия				полугидратная стадия				дигидратная стадия	полугидратная стадия	суммарная		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ., %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> вод., %	F <sub>общ.</sub> , %	F <sub>вод.</sub> , %	
			t <sub>1</sub> , °C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж.ф.), %	SO <sub>3</sub> (ж.ф.), %	τ <sub>1</sub> , ч	t <sub>2</sub> , °C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж.ф.), %	SO <sub>3</sub> (ж.ф.), %	τ <sub>2</sub> , ч											
Дигидратные:																					
1. Традиционный (классический)	≥ 24,5*	6,0	75-80	20-22	2,5-3,5	6,0	–	–	–	–	2,34	–	2,34	< 90,0	20-22	2,5-3,5	1,6	0,6	0,3	н/д	отход
2. Высокотемпературный (ОАО «НИУИФ»)	≥ 24,5*	2,2-2,4	88-92	26-27	1,8-2,2	2,2-2,4	–	–	–	–	0,77	–	0,77	> 95,0	26-27	1,8-2,2	0,9	0,4	0,3	0,07	отход
Дигидратно-полугидратные:																					
1. Способ «Central-Prayon»	≥ 35,0**	5,0-6,0	85	32-36	1,0-1,2	4,0	97	25,4-28,0	8,2	1,0-2,0	0,29	0,47	0,76	≤ 98,0	32-36	1,0-1,2	0,5	0,2	0,2	н/д	побочный продукт
2. Разработанный способ	≥ 24,5*	3,2	93-94	29-31	1,5-2,0	2,2	93-94	24,5-25,5	8,5-9,5	1,0	0,27	0,73	1,00	> 98,0	29-31	1,5-2,0	0,3	0,1	0,1	0,04	побочный продукт

Примечания: \* – фосфорит Коксу; \*\* – высокосортное фосфатное сырьё (хибинский апатитовый концентрат и др.).

Ниже представлен расчёт требуемого реакционного и фильтрационного оборудования нового производства ЭФК дигидратно-полугидратным способом из фосфоритов Коксу мощностью 110 тыс. т  $P_2O_5$  в год.

Химический состав фосфоритов Коксу, % масс.:  $P_2O_5$  – 24,5-25,9; CaO – 36,6-41,5; MgO – 1,0-1,6;  $R_2O_3$  – 1,7-2,5;  $Al_2O_3$  – 0,7-1,4; F – 2,0-2,6;  $CO_2$  – 4,4-4,6;  $Na_2O$  – 0,29-0,40;  $K_2O$  – 0,26-0,49; н.о. – 20,1-24,9.

### *Исходные данные для расчётов*

1.	Содержание $P_2O_5$ в фосфорите Коксу (фактические данные), %	24,5
2.	Фонд рабочего времени дигидратно-полугидратного производства (фактические данные), сут./год	315
3.	Время пребывания пульпы (экспериментальные данные), ч	
	– на дигидратной стадии	2,2
	– на полугидратной стадии	1,0
4.	Плотность пульпы (экспериментальные данные), т/м <sup>3</sup>	
	– на дигидратной стадии	1,6
	– на полугидратной стадии	1,6
5.	Содержание твёрдых веществ (фактические данные), %	
	– дигидратная пульпа	30,0
	– полугидратная пульпа	30,0
6.	Гипсовое число (экспериментальные данные)	
	– ФГ, т/т фосфорита	1,45
	– ФПГ, т/т фосфорита	1,31
7.	Показатели эффективности переработки ФКК (экспериментальные данные)	
	– $K_{извл.}$ , %	99,0
	– $K_{отм.}$ , %	99,0
	– $K_{вых.}$ (технологический), %	98,0
	– $K_{вых.}$ (хозяйственный), %	97,5*

(\* с учётом потерь – 0,5%)

8.	Съём ФГ (расчётные данные на основе экспериментальных результатов), т/(м <sup>2</sup> ·ч)	1,20
9.	Содержание жидкой фазы в кеке после фильтрации пульпы на ЛВФ дигидратной стадии (экспериментальные данные), %	45,0
10.	Съём ФПГ с ЛВФ (расчётные данные на основе экспериментальных результатов), т/(м <sup>2</sup> ·ч)	1,00
11	Выход товарного ФПГ (данные фирмы «Prayon»), %, не менее	80

*Расчёт потребного реакционного объёма для осуществления дигидратной и полугидратной стадий*

1.	Часовая производительность технологической системы:	
1.1.	по P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 110000/315/24 =	14,6 т/ч
1.2.	по продукционной ЭФК (29,5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 110000/315/24/0,295 =	49,3 т/ч
1.3.	по фосфатному сырью 110000/315/24/0,245/0,975 =	60,9 т/ч
2.	Производительность системы по сухому ФПГ 60,9·1,31·0,8 =	63,8 т/ч
3.	Количество образующейся дигидратной пульпы 60,9·1,45/0,3/1,6 =	184 м <sup>3</sup> /ч
4.	Рабочий объём дигидратного реактора 184·2,2 =	405 м <sup>3</sup>
5.	Количество дигидратной пульпы, подаваемой на ЛВФ, вычислим из уравнения баланса фильтрации на дигидратной стадии ЛВФ: m <sub>ФГ</sub> /0,3 = m <sub>ФГ</sub> /(1 – 0,45) + 49,3, где m <sub>ФГ</sub> – масса ФГ в пульпе. 0,25·m <sub>ФГ</sub> = 49,3·0,3·0,55 m <sub>ФГ</sub> =	32,5 т/ч

что от общего количества дигидратной  
пульпы составляет

$$32,5 \cdot 100 / (60,9 \cdot 1,45) = 36,8\%$$

или

$$0,368 \cdot 184 = 67,7 \text{ м}^3/\text{ч}$$

6. Количество пульпы на полугидратной  
стадии

$$60,9 \cdot 1,31 / 0,3 / 1,6 = 166 \text{ м}^3$$

7. Рабочий объём полугидратного  
реактора

$$166 \cdot 1,0 = 166 \text{ м}^3$$

Принимаем – 170 м<sup>3</sup>

*Расчёт потребной поверхности фильтрации дигидратной и полугидратной  
пульпы*

1. Требуемая поверхность фильтрации  
дигидратной стадии

$$32,5 / 1,2 = 27,1 \text{ м}^2$$

С учётом запаса,  
принимаем – 30 м<sup>2</sup>

2. Требуемая поверхность фильтрации  
полугидратной стадии

$$60,9 \cdot 1,31 / 1 = 79,8 \text{ м}^2$$

Принимаем – 80 м<sup>2</sup> (два  
ЛВФ по 40 м<sup>2</sup> каждый)

С учётом рассчитанного потребного рабочего объёма, рабочей температуры в реакторе, высокой интенсивности процесса в качестве реактора дигидратной стадии предлагается использовать многомешальный цилиндрический реактор с интенсивной циркуляцией экстракционной пульпы в зоне разложения посредством специального циркулятора и воздушным охлаждением пульпы в режиме пенного слоя конструкции ОАО «НИУИФ», который получил широкое применение практически на всех полугидратных производствах ЭФК из хибинского и ковдорского апатитовых концентратов в России. Номинально указанный реактор имеет  $\varnothing = 13\ 000$  мм,  $h = 5\ 000$  мм, рабочий объём – 420-



430 м<sup>3</sup>, дополнительную шахту для установки циркулятора пульпы, соединённую глухой перегородкой с корпусом реактора. В кольцевой зоне установлены шесть перемешивающих устройств и АВО пенного типа.

Для осуществления дигидратной стадии дигидратно-полугидратного процесса из фосфоритов Коксу цилиндрический реактор дооборудуется дополнительной перегородкой с верхним перетоком пульпы (рисунок 6.1), что обеспечивает вкупе с глухой перегородкой выделение зоны дозревания пульпы, в которой не осуществляется циркуляция пульпы, а проводится только перемешивание пульпы (соотношение зоны разложения к зоне дозревания составляет 2 : 1). Разделение реактора дигидратной стадии позволяет осуществить двухзонный сульфатный режим по зонам (20-25 и 25-30 г/л по SO<sub>3</sub> для зоны разложения и созревания соответственно) и увеличить K<sub>извл.</sub> по дигидратной стадии. Часть дигидратной пульпы из зоны дозревания передаётся посредством погружного насоса на разделение в узел фильтрации для получения продукционной ЭФК, остальная дигидратная пульпа самотёком подаётся в репульпер и далее на стадию перекристаллизации.

С целью адаптации работы рабочих органов перемешивающих устройств и циркулятора к фосфоритам Коксу (содержание нерастворимого остатка около 20,1-24,9%) последние выполняются из дуплексных сталей типа SAF 2507, имеющих хорошую устойчивость к эрозионному износу.

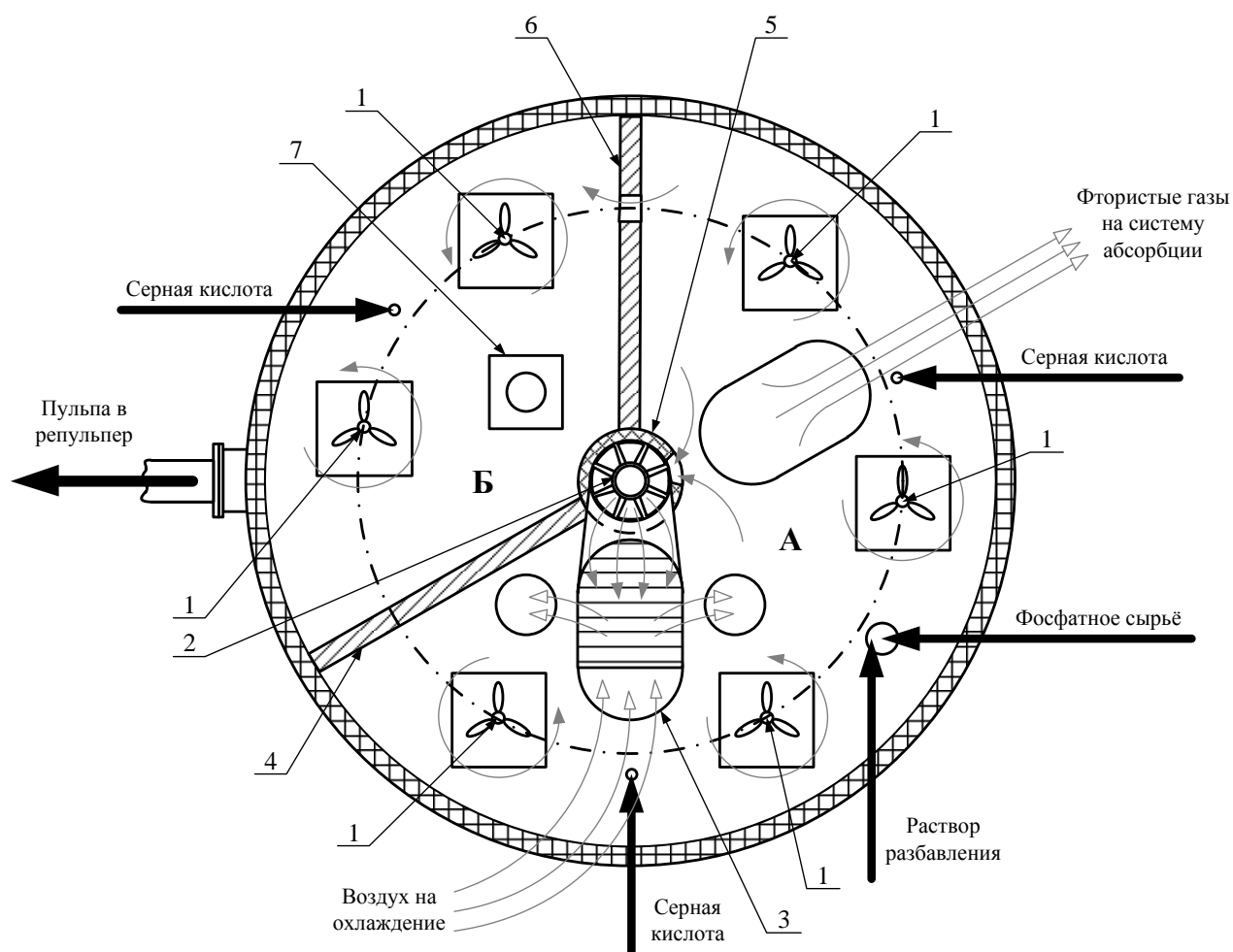


Рисунок 6.1 – Схема реактора дигидратной стадии двухстадийного процесса:

1 – перемешивающее устройство «Sulzer» тип L-140.G ( $D = 1\ 600$  мм,  $n = 72$  об/мин,  $P = 37$  кВт); 2 – циркулятор «Sulzer-NIUIF» WPA-110 ( $D = 1\ 100$  мм,  $n = 110$  об/мин,  $P = 75$  кВт); 3 – АВО (площадь газораспределительной решётки  $F = 4,1$  м<sup>2</sup>); 4 – радиальная глухая перегородка; 5 – центральная шахта; 6 – дополнительная перегородка с верхним перетоком; 7 – погружной насос.

Зоны: А – зона разложения; Б – зона дозревания

В качестве перекристаллизатора предлагается использовать одномешальный цилиндрический экстрактор (винтовая мешалка диаметром 1 800-2 000 мм фирмы «Lightnin»). Рабочий орган перемешивающего устройства изготавливается из высоколегированной стали типа Sanicro 28 (вследствие высоких содержаний  $SO_3$  в жидкой фазе пульпы и наличия значительного количества нерастворимого  $SiO_2$ ).

На основе промышленного опыта фирмы «Prayon» перекристаллизатор устанавливается каскадно к вакуум-фильтру (из-за сильной коррозионной агрессивности среды).

Фосфатное сырьё Коксу содержит повышенные содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (см. выше), что предопределяет усиленную инкрустацию фильтрационного оборудования и фильтровальной ткани осадками кремнефторидов (совместно с сульфатом кальция). Вследствие сказанного разделение дигидратной и полугидратной пульп предлагается осуществлять на ленточных вакуум-фильтрах (ЛВФ), которые получили достаточно широкое распространение в производстве ЭФК как в дигидратных, так и в полугидратных одностадийных процессах. ЛВФ отличаются по сравнению с аналогами простотой конструкции, удобством обслуживания, лёгкой регенерируемостью фильтрующей ткани (последнее связано с тем, что отмывка ткани осуществляется с двух сторон) и высокой производительностью вследствие возможности оптимизации толщины фильтровального чека за счёт высокой скорости движения рабочей ленты. При этом для повышения надёжности непрерывного производства на дигидратной стадии устанавливаются 2 ЛВФ (один в работе, второй – на промывке или в резерве), а на полугидратной стадии – 3 ЛВФ (два в работе, один – на промывке или в резерве).

Технологическая схема процесса представлена на рисунке 6.2 и включает:

- склад фосфатного сырья с системой транспортировки его в расходные бункера производства ЭФК;
- дигидратный реактор с системами дозировки фосфорита и серной кислоты в реактор, воздушного охлаждения пульпы в пенном слое, абсорбции отходящих фтористых газов;
- узел разделения дигидратной пульпы на ленточных вакуум-фильтрах (два ЛВФ по  $30 \text{ м}^2$  каждый, один в работе, другой на промывке или в резерве) с получением продукционной фосфорной кислоты без промывки чека с репульпером для подачи дигидратной пульпы на стадию

перекристаллизации;

- реактор-перекристаллизатор, в котором осуществляется перекристаллизация ДСК в  $\alpha$ -ПСК с системами дозировки серной кислоты и узлом абсорбции отходящих из него фтористых газов;
- систему разделения полугидратной пульпы на ленточных вакуум-фильтрах (три ЛВФ по 40 м<sup>2</sup> каждый, два в работе, третий на промывке или в резерве) с трехкратной противоточной водной промывкой кека ФПГ и возвратом всего объёма технологических фосфорнокислых растворов в реактор дигидратной стадии;
- систему для передачи части ФПГ в производство товарного гипсового вяжущего на основе  $\alpha$ -ПСК;
- систему передачи ФПГ на специальный полигон для перекристаллизации ПСК в ДСК.

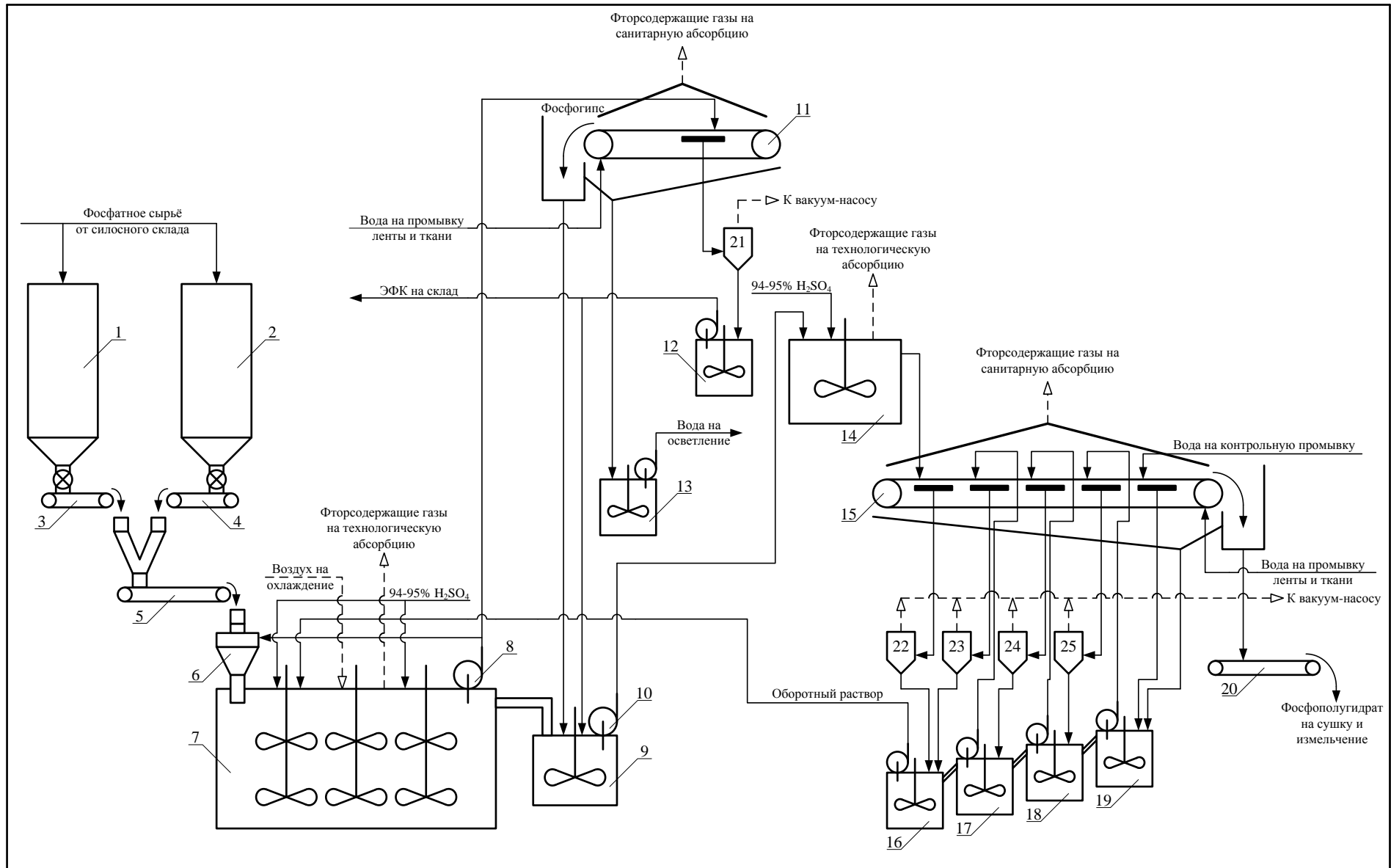


Рисунок 6.2 – Принципиальная схема производства ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полуидратным способом мощностью 110 тыс. т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в год

Таблица 6.2 – Спецификация основного технологического оборудования к принципиальной схеме производства ЭФК, приведённой на рисунке 6.2

№ поз.	Наименование	Кол-во	Примечание
1, 2	Расходный бункер фосфатного сырья	2	Суммарный объём – 450 м <sup>3</sup> . Снабжён системой аэрации
3, 4	Дозатор весовой ленточный	2	Расход 80 т/ч. Один дозатор в работе, второй – в резерве
5, 20	Конвейер ленточный	2	
6	Смеситель мокрой подачи	1	
7	Реактор дигидратной стадии	1	Цилиндрический, V = 420-430 м <sup>3</sup> , оборудован АВО, циркулятором и мешалками
8	Насос подачи пульпы на мокрое смешение и на ЛВФ дигидратной стадии	3	Погружной, Q = 100 м <sup>3</sup> /ч. Два насоса в работе (у каждого ЛВФ по одному насосу), третий – в резерве
9	Репульпер	1	Оборудован мешалкой и погружным насосом
10	Насос подачи пульпы в реактор-перекристаллизатор	2	Погружной, Q = 150 м <sup>3</sup> /ч. Один насос в работе, второй – в резерве
11	ЛВФ дигидратной стадии	2	F <sub>полезн.</sub> = 30 м <sup>2</sup> . Один ЛВФ в работе, второй – на промывке или в резерве
12	Сборник продукционной ЭФК	1	Оборудован мешалкой и погружным насосом
13	Сборник воды после промывки ткани и ленты ЛВФ дигидратной стадии	1	Оборудован мешалкой и погружным насосом
14	Реактор-перекристаллизатор	1	V = 170 м <sup>3</sup> , оборудован перемешивающим устройством
15	ЛВФ полугидратной стадии	3	F <sub>полезн.</sub> = 40 м <sup>2</sup> . Два ЛВФ в работе, третий – на промывке или в резерве
16-19	Фильтратные сборники узла фильтрации полугидратной стадии	4	Каждый сборник оборудован мешалкой и погружным насосом
21-25	Сепаратор	5	

## 6.2. Основные направления переработки ФПГ в целевые продукты

На основе исследования вяжущих свойств ФПГ (см. раздел 5) можно предложить два основных направления переработки образующегося ФПГ:

- получение гипсового вяжущего на основе  $\alpha$ -ПСК;
- получение окучкованного гипса для цементной промышленности.

### 6.2.1. Получение гипсового вяжущего на основе $\alpha$ -ПСК

Исходный ФПГ (содержание общей влаги 20-25%) посредством ленточных транспортёров поступает в трубу-сушилку. Сушка ФПГ до  $H_2O_{\text{общ.}} \sim 5-7\%$  осуществляется топочными газами, температура которых на входе и выходе из сушилки составляет 450-500 и 130-150°C соответственно. Далее сухой ФПГ направляется на доизмельчение (увеличение удельной поверхности с 1900-2000 до 2400-2500  $\text{см}^2/\text{г}$ ). Полученное вяжущее марки Г-10 Б Ш (по ГОСТ 125-79) фасуется и отправляется на хранение в крытые склады. Блок-схема производства гипсового вяжущего из ФПГ приведена на рисунке 6.3.

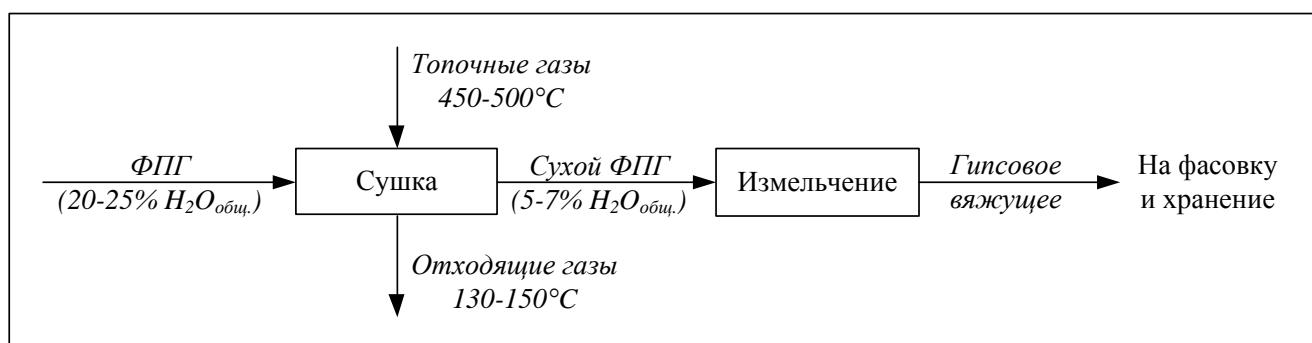


Рисунок 6.3 – Блок-схема производства гипсового вяжущего из ФПГ

Дальнейшее повышение марки вяжущего, а также расширение его потребительских свойств может быть достигнуто посредством ввода различных модифицирующих добавок (пластификаторов, регуляторов сроков схватывания и др.).

### 6.2.2. Получение окускованного гипса для цементной промышленности

На специальной открытой площадке формируется слой ФПГ, который укатывается посредством техники. Таким образом формируются бурты из ФПГ. При необходимости ФПГ дополнительно увлажняется до 25-30%  $H_2O_{\text{общ.}}$ . В сформированных буртах происходит перекристаллизация ПСК в ДСК, после чего бурты разрабатываются с помощью специальной карьерной техники. Полученный материал дополнительно дробится, классифицируется и направляется на крытый склад. Фракция дроблённого окускованного гипса величиной 10-100 мм предназначена для поставки цементной промышленности. Фракция < 10 мм может использоваться для получения строительного гипса ( $\beta$ -ПСК). Блок-схема производства окускованного гипса из ФПГ приведена на рисунке 6.4.

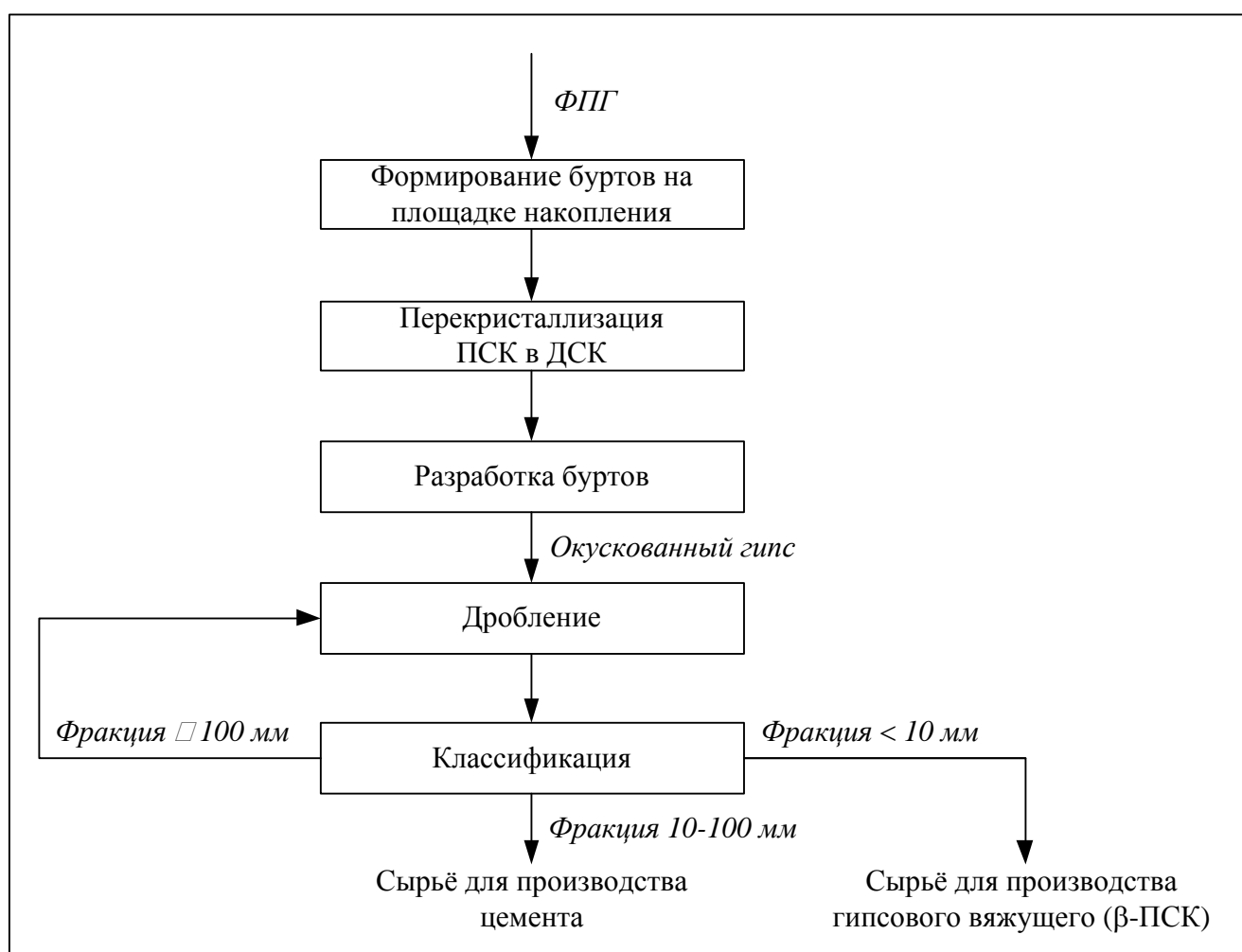


Рисунок 6.4 – Блок-схема производства окускованного гипса из ФПГ



Реальность данной схемы подтверждается нашими исследованиями и предварительными лабораторными данными, согласно которым при закладке ФПГ с исходной общей влагой около 30% без добавок полная перекристаллизация ПСК в ДСК происходит примерно за 10 суток с образованием материала с прочностью около 4-5 МПа.

Рассмотренная схема требует уточнения в укрупнённых условиях с целью выяснения влияния на отдельные стадии смерзаемости гипса, климатических условий конкретной промышленной площадки и пр.

## **Заключение**

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.

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 ( $t = 93-94^{\circ}C$ ), 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  $P_2O_5$  (29-31%), что снижает энергозатраты на удаление воды при получении концентрированных фосфорсодержащих удобрений.

Ресурсосбережение обеспечивается увеличением степени использования фосфатного сырья на 3-8% абс. 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 см<sup>2</sup>/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  $K_{извл.} \sim 97,2\%$ ,  $K_{отм.} \sim 99,1\%$ ,  $K_{вых.} \sim 96,3\%$ : 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  $K_{извл.} \geq 99,0\%$  и кристаллизацией легко фильтрующего и промывающегося 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%  $P_2O_5_{общ.}$ , 0,06%  $P_2O_5_{вод.}$ , 0,14%  $F_{общ.}$  и 0,11%  $F_{вод.}$ .

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:  $K_{извл.} = 99,0\%$ ,  $K_{отм.} = 99,7\%$ ,  $K_{вых.} = 98,6\%$ . 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°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%  $SO_3$ )  $\alpha$ - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  кристаллизуется преимущественно в виде легко фильтрующихся компактных приблизительно изометрических сростков размером 30-90 мкм. Полученный ФПГ имел в среднем следующий примесный состав: 0,28%  $P_2O_5$  общ., 0,06%  $P_2O_5$  вод., 0,11% F общ., 0,04% F 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.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- АВО – аппарата воздушного охлаждения  
ВТО – Всемирная торговая организация  
ДСК – дигидрат сульфата кальция  
ЕАЭС – Евразийский экономический союз  
Ж. ф. – жидкая фаза  
ЛВФ – ленточный вакуум-фильтр  
Л. ед. – линейные единицы  
Н/д – нет данных  
Н.о. – нерастворимый остаток  
ПСК – полугидрат сульфата кальция  
РЗЭ – редкоземельные элементы  
Тв. ф. – твёрдая фаза  
ФГ – фосфогипс  
ФПГ – фосфополугидрат  
Ф. т. с. – фигуративная точка системы  
ЭФК – экстракционная фосфорная кислота

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Есина Е.А. Вступление России в ВТО: экологические последствия // Экология производства. – 2012. – № 7. – С. 20–25.
2. Охрана окружающей среды: программа до 2020 года // Экология производства. – 2012. – № 12. – С. 3–10.
3. Евразийский экономический союз [Официальный сайт]. URL: <http://www.eaeunion.org/> (дата обращения: 10.02.2015).
4. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 году». – М.: Центр «Минерал» ФГУНПП «Аэрогеология», 2013. – 334 с.
5. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2012 года. Выпуск 42. Апатитовые руды / Сост. Г.А. Ермилова. Ред. А.Д. Черкасов. – М.: ФГУНПП «Росгеолфонд», 2012. – 52 с.
6. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2012 года. Выпуск 43. Фосфоритовые руды / Сост. Г.А. Ермилова. Ред. Е.В. Григорьев. – М.: ФГУНПП «Росгеолфонд», 2012. – 82 с.
7. Фосфаты в XXI веке: Монография / Под ред. Ю.А. Кипермана. – Алматы-Тараз-Жанатас, 2006. – 208 с.
8. Елкондиева Г.Б. Каратауский бассейн – крупнейшая фосфатная сырьевая база Евразии // Фосфатное сырье: производство и переработка: Материалы Международной научно-практической конференции, 17 мая 2012 г. / Сост. В.И. Суходолова. – М., 2012. – С. 21–30.
9. Комитет геологии и недропользования Республики Казахстан [Официальный сайт]. URL: <http://geology.gov.kz/> (дата обращения: 12.05.2014).
10. Levine R.M. The mineral industry of Kazakhstan. – 1998 [Электронный ресурс] // United States Geological Survey [Официальный сайт]. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/1998/9422098.pdf> (дата обращения: 12.04.2013).

11. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
12. Отчет о НИР по договору № 990909006 между ОАО «НИУИФ» и ОАО «Аммофос» по теме: «Выполнение исследовательских работ и разработка научно-технической документации по реконструкции основных производств ОАО «Аммофос». Этап 5. «Разработка усовершенствованного процесса получения ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу». – М.: ОАО «НИУИФ», 2009. – 89 с. – Фонд ОАО «НИУИФ».
13. Отчет о НИР по договору № 991010061 между ОАО «НИУИФ» и ОАО «Аммофос» по теме: «Проведение исследований и разработка научно-технической продукции с целью повышения эффективности работы ОАО «Аммофос». Этап 6. «Разработка усовершенствованного процесса получения ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу». – М.: ОАО «НИУИФ», 2010. – 56 с. – Фонд ОАО «НИУИФ».
14. Отчет о НИР по договору № 991111007 между ОАО «НИУИФ» и ООО «БМУ» по теме: «Разработка научно-технической документации по реконструкции производств фосфорной кислоты на ООО «БМУ». Этап 7. «Проведение совместно с ООО «БМУ» опытно-промышленных испытаний по прямой переработке в ЭФК фосфоритов Коксу на дигидратной технологической системе №1». – М.: ОАО «НИУИФ», 2011. – 71 с. – Фонд ОАО «НИУИФ».
15. Prayon process for phosphoric acid production. – 2012. – 20 p. [Электронный ресурс] // Prayon Inc. [Официальный сайт]. URL: <http://www.prayon.com/media/pdf/publications/prayon-brochure-PRT-2012.pdf> (дата обращения: 14.05.2013).
16. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А., Стонис С.Н., Эвенчик С.Д., Яковлева М.Е. Фосфогипс и его использование. – М.: Химия, 1990. – 224 с.
17. Мальцева И.М., Калинина Н.А., Юдавичева О.А., Керцбург Л.К., Тихонова М.В. Экологическая и санитарно-гигиеническая оценка фосфогипса и продуктов его переработки // Труды НИУИФ. – Вып. 256. – М.: НИУИФ, 1989. – С. 18–34.



18. Ахметов А.С., Беспамятнов Г.П., Дмитриевский Б.А. Экологические аспекты производств фосфорсодержащих удобрений // Обзорн. инф. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 76 с.
19. Вольфкович С.И. Фосфориты Кара-Тау. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1946. – 36 с.
20. Гиммельфарб Б.М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. – М.: Недра, 1965. – 308 с.
21. Гиммельфарб Б.М. Минералого-петрографические особенности фосфоритов СССР в свете их технологической переработки // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. – М.: Наука, 1966. – С. 116–128.
22. Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. – М.: Недра, 1983. – 200 с.
23. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
24. Тимченко А.И., Краснов А.А., Романов В.Л. Ресурсы фосфатного сырья бассейна Каратау для химической переработки // Труды НИУИФ. – 1988. – Вып. 255. – С. 6–13.
25. Урих В.А. Специфичность состава фосфоритов Каратау и пути их эффективной переработки // Труды НИУИФ. – 1988. – Вып. 255. – С. 45–54.
26. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.
27. Забелешинский Ю.А., Зыков В.А., Классен П.В., Новиков А.А., Хлебодарова Э.В., Тимченко А.И., Левин И.М., Рапопорт З.С. Качество фосфатного сырья Каратау и его влияние на технологию экстракционной фосфорной кислоты // Обзорн. инф. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 32 с.
28. Воскресенский С.К., Милованова С.К., Дохолова А.Н. Получение фосфорной кислоты, аммофоса и преципитата из фосфоритов Каратау методом серноокислотного разложения // Труды НИУИФ. – 1971. – Вып. 215. – С. 15–26.

29. Переработка фосфоритов Каратау / Под ред. М.Е. Позина, Б.А. Копылева, В.Н. Белова, В.А. Ершова. – Л.: Химия, 1975. – 272 с.
30. Воскресенский С.К., Бочкарев Г.С. Развитие промышленности экстракционной фосфорной кислоты в СССР // Труды НИУИФ. – 1979. – Вып. 235. – С. 71–81.
31. Классен П.В., Зыков В.А., Хлебодарова Э.В., Мирходжаев М.М., Шуб В.И., Евмененко В.Т. Получение экстракционной фосфорной кислоты из фосфато-кремнистых сланцев Каратау // Химическая промышленность. – 1988. – № 6. – С. 339–341.
32. Борисов В.М., Бочкарев Г.С., Шуб Б.И., Полякова Н.В., Хлебодарова Э.В., Щеголева В.А., Лебедев И.К. Получение экстракционной фосфорной кислоты из рядовых фосфоритов Каратау, обогащенных по различным схемам // Труды НИУИФ. – 1977. – Вып. 231. – С. 89–95.
33. Кармышов В.Ф. Переработка новых видов фосфатного сырья в фосфорную кислоту // Труды НИУИФ. – 1979. – Вып. 235. – С. 33–43.
34. Бочкарев Г.С., Шуб Б.И., Хлебодарова Э.В., Садыков К.Г., Якубов Р.Я., Стародубцев В.С. Интенсификация производства экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау // Труды НИУИФ. – 1977. – Вып. 231. – С. 77–81.
35. Борисов В.М., Кармышов В.Ф., Бочкарев Г.С., Шуб Б.И., Хлебодарова Э.В., Полякова Н.В., Садыков К.Г., Якубов Р.Я., Стародубцев В.С. Получение экстракционной фосфорной кислоты из рядовых фосфоритов Каратау в двухтемпературном дигидратном процессе // Труды НИУИФ. – 1979. – Вып. 234. – С. 114–116.
36. Бочкарев Г.С., Шуб Б.И., Кармышов В.Ф., Щеголева В.А., Буряк К.А., Андреев М.В., Забелешинский Ю.А. Некоторые технологические и технико-экономические проблемы переработки фосфоритов Каратау в экстракционную фосфорную кислоту и аммофос // Труды НИУИФ. – 1982. – Вып. 241. – С. 95–104.
37. Классен П.В., Куртева О.И., Самигуллина Л.И., Шуб Б.И., Хлебодарова Э.В., Гриневич А.В. Особенности переработки различных видов фосфатного сырья в

экстракционную фосфорную кислоту // Обзорн. инф. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 36 с.

38. Шуб Б.И. Разработка и внедрение технологии экстракционной фосфорной кислоты повышенной концентрации из рядовых руд Каратау: Автореф. в виде науч. докл. ... канд. техн. наук. – М., 1990. – 30 с.

39. Кармышов В.Ф., Шуб Б.И. Физико-химические исследования процесса получения экстракционной фосфорной кислоты повышенной концентрации из фосфоритов Каратау // Труды НИУИФ. – 1992. – Вып. 262. – С. 73–78.

40. Гриневич А.В., Ситникова Е.П., Классен П.В., Катунина А.Б. Исследование кинетики разложения фосфоритов Каратау в сернофосфорнокислых растворах методом радиоактивных индикаторов (РАИ) // Труды НИУИФ. – 1991. – Вып. 260. – С. 87–100.

41. Якубов Р.Я., Мирходжаев М.М., Стародубцев В.С., Бочкарев Г.С., Шуб Б.И., Хлебодарова Э.В. Исследование полугидратного процесса экстракции фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау // Труды НИУИФ. – 1979. – Вып. 234. – С. 108–113.

42. Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Саликов П.М. Новая технологическая система производства ЭФК дигидратным способом из фосфоритов Коксу // Мир серы, N, P и K. – 2012. – Вып. № 5. – С. 20–25.

43. Гриневич А.В., Кузнецов Е.М., Киселев А.А. Усовершенствованный процесс получения ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу // Фосфатное сырье: производство и переработка. Материалы Международной научно-практической конференции, 17 мая 2012 г. / Сост. В.И. Суходолова. – М., 2012. – С. 82–86.

44. Евразийский патент 015776, В1, С 01 В 25/22. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В., Давыденко В.В., Киселев А.А., Кержнер А.М., Кузнецов Е.М., Гриневич В.А.; заявитель и патентовладелец ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова». – № 2009000074; заявл. 21.07.2009; опубл. 30.12.2011.

45. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
46. Харлампович Г.Д., Залевский А.А., Новиков А.А., Поляков Ю.Д. Развитие промышленности минеральных удобрений. – М.: Химия, 1984. – 352 с.
47. Классен П.В., Самигуллина Л.И. Создание современных ресурсосберегающих технологий ЭФК // Химическая промышленность. – 1989. – № 11. – С. 814–817.
48. Новиков А.А., Эвенчик С.Д., Терсин В.А., Беляков И.М. Основные задачи по использованию фосфогипса // Труды НИУИФ. – 1989. – Вып. 256. – С. 9–17.
49. Гриневич А.В., Классен П.В., Кармышов В.Ф. Современные промышленные методы производства экстракционной фосфорной кислоты за рубежом // Химическая промышленность за рубежом. – 1986. – № 1. – С. 1–31.
50. Savostianoff D. Acide phosphorique // Informations Chimie. – 1983. – № 240/241. – P. 133–150.
51. Kouloheris A.P. Chemical Nature of Phosphogypsum as Produced By Various Wet Process Phosphoric Acid Processes // Phosphogypsum. Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum. Utilization and/or Disposal of Phosphogypsum Potential Barriers to Utilization. Lake Buena Vista, Florida (5-7 November 1980). – Bartow: Florida Institute of Phosphate Research, 1987. – P. 8–33.
52. Fertilizer Manual. – Third Edition. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. – 616 p.
53. Gobbitt J.M. Yara Hemihydrate (HH) and Hemidihydrate (HDH) Processes for Phosphoric Acid Production // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 46. – P. 143–153.
54. Mori M., Ando J. Effects of Rare Earth (Cerium, Lanthanum) on the Hydration of Hemihydrate during Wet-process Phosphoric Acid Production by Hemihydrate-Dihydrate Process // Gypsum & Lime. – 1973. – № 123. – P. 71–73.
55. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю., Гуллер Б.Д., Горбунова В.В. Влияние примесей на скорость гидратации полугидрата сульфата кальция // ЖПХ. – 1976. – Т. 49, № 11. – С. 2361–2366.

56. Горбунова В.В. Изучение и разработка полугидратно-дигидратного метода получения фосфорной кислоты из апатитового концентрата: Дис. ... канд. техн. наук. – Л., 1976. – 156 с.
57. Рудин В.Н., Воскресенский С.К., Новиков А.А., Мелихов И.В., Смирнова В.В., Башарова Л.И. Изучение кинетики фазового перехода промышленного полугидрата сульфата кальция в дигидрат в фосфорнокислых растворах // Труды НИУИФ. – 1982. – Вып. 241. – С. 45–54.
58. Иванченко Л.Г., Вашкевич Н.Г., Жданова М.В., Гуллер Б.Д., Классен П.В., Уваров А.В. Анализ особенностей полугидратно-дигидратного процесса экстракции фосфорной кислоты из рядовых фосфоритов Каратау // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1984. – Вып. 132. – С. 43–49.
59. Уваров А.В., Гуллер Б.Д., Вашкевич Н.Г. Разработка технологии концентрированной экстракционной фосфорной кислоты из рядовых фосфоритов Каратау // Проблемы производства экстракционной фосфорной кислоты и охрана природы. Тезисы докладов. – М.: НИУИФ, 1985. – С.39–40.
60. А. с. СССР 919990, С 01 В 25/229. Способ получения фосфорной кислоты и дигидрата сульфата кальция / Иванченко Л.Г., Позин М.Е., Зинюк Р.Ю., Гуллер Б.Д., Пересветова С.А., Кармышов В.Ф., Классен П.В., Рудин В.Н. – № 2972892/23-26; заявл. 15.08.80; опубл. 15.04.82, Бюл. № 14. – 4 с.
61. А. с. СССР 1399266, А1, С 01 В 25/229. Способ получения фосфорной кислоты / Зинюк Р.Ю., Классен П.В., Уваров А.В., Гуллер Б.Д., Рудин В.Н., Вашкевич Н.Г., Иванченко Л.Г., Башарова Л.И. – № 3986318/31-26; заявл. 22.10.85; опубл. 30.05.88, Бюл. № 20. – 5 с.
62. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 40-Volume Set. Volume 26. – 7th Edition. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 750 p.
63. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. – Л.: Химия, 1972. – 312 с.
64. Меренкова Т.М. Состояние и технико-экономические показатели производства фосфорной кислоты // Химическая промышленность за рубежом. – 1989. – № 10. – С. 36–52.

65. Wing J.P.E. Selecting a phosphoric acid process. Di, Hemi, & Hemi-Di Processes for New Plants & Conversions // American Institute of Chemical Engineers Clearwater Convention (Clearwater Beach, Florida, USA, 7 June 2008). – 2008. – 23 p. [Электронный ресурс] // American Institute of Chemical Engineers Central Florida Section [Официальный сайт]. URL: [www.aiche-cf.org/Clearwater/2008/Paper1/8.1.3.pdf](http://www.aiche-cf.org/Clearwater/2008/Paper1/8.1.3.pdf) (дата обращения: 10.08.2014).
66. Симановская Р.Э. Исследования в области химии и технологии воздушных вяжущих материалов, полученных из фосфогипса // Труды НИУИФ. – 1958. – Вып. 160. – С. 207–304.
67. Ломовцева С.Б., Вильнянский Я.Е. Влияние условий кристаллизации сульфата кальция на его вяжущие свойства // Труды УПИ им. С.М. Кирова. – 1975. – № 224. – С. 8–11.
68. Singh M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster // Cement and Concrete Research. – 2003. – Vol. 33, Issue 9. – P. 1363–1369.
69. Петропавловский И.А., Торочешников Н.С., Кременецкая Е.В., Кармышов В.Ф., Будник В.П. Низкотемпературный процесс получения экстракционной фосфорной кислоты и  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция строительного качества // Проблемы производства экстракционной фосфорной кислоты и охрана природы. Тезисы докладов. – М.: НИУИФ, 1985. – С. 62–63.
70. Кременецкая Е.В. Получение экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным методом на базе ковдорского фосфатного сырья: Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1987. – 165 с.
71. Петропавловский И.А., Кременецкая Е.В., Кармышов В.Ф., Классен П.В., Спиридонова И.А. Дигидратно-полугидратный способ получения экстракционной фосфорной кислоты из магнийсодержащего сырья // Химическая промышленность. – 1988. – № 12. – С. 725–727.

72. Петропавловский И.А. Основы кислотной переработки магний- и железосодержащего фосфатного сырья на фосфорную кислоту и монокальцийфосфат: Дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1989. – 541 с.
73. Петропавловский И.А., Ахназарова С.Л., Кузнецова О.В., Страшненко О.А. Оптимизация процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау дигидратно-полугидратным методом // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». – 1989. – Т. 32, № 9. – С. 60–63.
74. Соболева И.В. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным методом из фосфоритов Каратау: Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1994. – 274 с.
75. Theysa T., Fatia D., Schrevensa O., Tarnowskab A., Zienkiewicz M. From Lab to Plant: First Industrial Experience of the New High Efficiency Dihydrate Hemihydrate Process (DA-HF) Process // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 83. – P. 181–187.
76. United States Patent 20140120020, A1, 423/316, C 01 B 25/222, C 01 B 25/231. Dihydrate-hemihydrate process for producing phosphoric acid / Hoxha A., Fati D.; заявитель и патентовладелец Prayon Technologies. – приоритет от 01.06.2011; заявл. 01.06.2011; опубл. 01.05.2014.
77. Patent EP 2714589, A1, C 01 B 25/231, C 01 B 25/222. Procédé de production d'acide phosphorique du type dihydrate/hemihydrate / Hoxha A., Fati D.; заявитель и патентовладелец Prayon Technologies. – приоритет от 01.06.2011; заявл. 01.06.2011; опубл. 09.04.2014.
78. Patent WO 2012163425, A1, C 01 B 25/222, C 01 B 25/231. Procédé de production d'acide phosphorique du type dihydrate/hemihydrate / Hoxha A., Fati D.; заявитель и патентовладелец Prayon Technologies. – приоритет от 01.06.2011; заявл. 01.06.2011; опубл. 06.12.2012.
79. Patent CA 2837495, A1, C 01 B 25/231, C 01 B 25/222. A method for producing phosphoric acid of the dihydrate/hemihydrate type / Hoxha A., Fati D.; заявитель и патентовладелец Prayon Technologies. – приоритет от 01.06.2011; заявл. 01.06.2011; опубл. 06.12.2012.

80. Glikin Simon-Carves M.P., Arcache M.A.  $H_3PO_4$ : récents progrès du procédé Central-Prayon // Informations Chimie. – 1974. – № 129. – P. 111-114.
81. Carmichael J.B. Worldwide Production and Utilization of Phosphogypsum // Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum. Miami, Florida (December 1986). – Bartow: Florida Institute of Phosphate Research, 1988. – Vol. 1. – P. 105–110.
82. Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process. – Second Edition. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1989 – 740 p.
83. Шейкина Л.В. Разработка дигидратно-полугидратной технологии получения экстракционной фосфорной кислоты с промежуточной фильтрацией: Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1994. – 156 с.
84. Новиков А.А., Талмуд М.М., Куртева О.И., Масленников С.В., Тимофеев В.А., Лебедев А.А. Исследование возможности получения ЭФК в дигидратно-полугидратном процессе из хибинского апатитового концентрата // Труды НИУИФ. – 1991. – Вып. 260. – С. 18–24.
85. А. с. СССР 1673510, А1, С 01 В 25/231. Способ получения фосфорной кислоты / Классен П.В., Талмуд М.М., Раков В.А., Куртева О.И., Хлебодарова Э.В., Масленников С.В., Шейкина Л.В., Лебедев А.А., Тимофеев В.А., Яковлева Н.В., Гриневич А.В. – № 4671962/26; заявл. 03.04.89; опубл. 30.08.91, Бюл. № 32. – 3 с.
86. Классен П.В., Талмуд М.М., Хлебодарова Э.В., Куртева О.И., Шейкина Л.В. Исследование дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК из фосфоритов Каратау // Труды НИУИФ. – 1991. – Вып. 260. – С. 25–40.
87. Белков И.Н., Матвеева Т.М. Влияние условий гидратации на вязущие свойства проб полугидрата сульфата кальция – отхода производства ЭФК дигидратно-полугидратным способом // Труды НИУИФ. – 1991. – Вып. 260. – С. 236–247.
88. Cameron F.K., Seidell A. The Action of Water Upon the Phosphates of Calcium // Journal of the American Chemical Society. – 1904. – Vol. 26, Issue 11. – P. 1454–1463.



89. Cameron F.K., Seidell A. The Phosphates of Calcium. I // Journal of the American Chemical Society. – 1905. – Vol. 27, Issue 12. – P. 1503–1512.
90. Cameron F.K., Bell J.M. The Phosphates of Calcium. II // Journal of the American Chemical Society. – 1905. – Vol. 27, Issue 12. – P. 1512–1514.
91. Bassett H. jr. Beiträge zum Studium der Calciumphosphate. I. Die Hydrate der Calcium-Hydroorthophosphate // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1907. – Band 53, № 1. – S. 34–48.
92. Bassett H. jr. Beiträge zum Studium der Calciumphosphate. III. Das System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1908. – Band 59, № 1. – S. 1–55.
93. Cameron F.K., Bell J.M. The Phosphates of Calcium. IV // Journal of the American Chemical Society. – 1910. – Vol. 32, Issue 7. – P. 869–873.
94. Bassett H. jun. The Phosphates of Calcium. Part IV. The Basic Phosphates // Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1917. – Vol. 111. – P. 620–642.
95. Clark N.A. The System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-H}_2\text{O}$  and the Recrystallization of Monocalcium Phosphate // The Journal of Physical Chemistry. – 1931. – Vol. 35, Issue 5. – P. 1232–1238.
96. Trömel G., Möller H. Die Bildung schwer löslicher Calciumphosphate aus wäßriger Lösung und die Beziehungen dieser Phosphate zur Apatitgruppe // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1932. – Band 206, № 2. – S. 227–240.
97. Белопольский А.П., Таперова А.А., Серебренникова М.Т., Шульгина М.Н. Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. Сообщение I. Тройная система  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  при  $80^\circ$  // Журнал химической промышленности. – 1937. – № 7. – С. 504–507.
98. Белопольский А.П., Серебренникова М.Т., Билевич А.В. Упругости пара насыщенных растворов и растворимости в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  // ЖПХ. – 1940. – Т. 13, № 1. – С. 3–8.
99. Elmore K.L., Farr T.D. Equilibrium in the System Calcium Oxide–Phosphorus Pentoxide–Water // Industrial & Engineering Chemistry. – 1940. – Vol. 32, № 4. – P. 580–586.

100. D'Ans J., Knütter R. Zur Abgrenzung der Existenzgebiete der Dicalciumphosphate und des Apatites im System  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{PO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  // *Angewandte Chemie*. – 1953. – Band 65, № 23. – S. 578–581.
101. Чепелевецкий М.Л., Больц Ц.С., Василенко Н.А., Рубинова С.С. Растворимость кристаллогидрата  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и скорость его превращения в безводную соль в связи с некоторыми задачами производства фосфорных удобрений // *Исследования по прикладной химии*. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 175–183.
102. Bassett H. The Phosphates of Calcium. Part V. Revision of the Earlier Space Diagram // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1958. – P. 2949–2955.
103. Зияна К., Шапкин М.А., Зинюк Р.Ю. Растворимость и кристаллизация в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $110-140^\circ$  // *ЖПХ*. – 1988. – Т. 61, № 4. – С. 874–877.
104. Cameron F.K., Bell J.M. The Phosphates of Calcium, III; Superphosphate // *Journal of the American Chemical Society*. – 1906. – Vol. 28, Issue 9. – P. 1222–1229.
105. Белопольский А.П., Таперова А.А., Серебренникова М.Т., Шульгина М.Н. Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. Сообщение II. Четверная система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ$  // *Журнал химической промышленности*. – 1937. – № 9. – С. 660–663.
106. Таперова А.А. Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. IV. Система  $\text{CaSO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  // *ЖПХ*. – 1940. – Т. 13, № 5. – С. 643–651.
107. Campbell A.N., Coutts J.W. System Calcium Oxide–Phosphorus Pentoxide–Sulfur Trioxide–Water at  $75.3^\circ\text{C}$  // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1948. – Vol. 40, № 7. – P. 1295–1299.
108. D'Ans J., Höfer P. Über das System  $\text{CaSO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  // *Angewandte Chemie*. – 1937. – Band 50, № 4. – S. 101–104.
109. Белопольский А.П., Таперова А.А., Шульгина М.Н. Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. Превращения

кристаллогидратов сульфата кальция в присутствии фосфорной кислоты при 80° // ЖПХ. – 1939. – Т. 12, № 1. – С. 3–13.

110. Таперова А.А., Шульгина М.Н. Физико-химический анализ в области сернокислотной переработки фосфатов. V. Растворимость сульфата кальция в водных растворах фосфорной кислоты при 40, 60, 90° // ЖПХ. – 1945. – Т. 18, № 9-10. – С. 521–528.

111. Гуллер Б.Д., Зинюк Р.Ю., Копылев Б.А., Позин М.Е. Растворимость полугидрата сульфата кальция в слабых фосфорнокислых растворах // Технология минеральных удобрений (Новые пути получения). Сборник трудов. – 1973. – Вып. 4. – С. 6–11.

112. Лаптев В.М., Копылев Б.А., Варшавский В.Л., Овсянникова Л.Г. Растворимость полугидрата сульфата кальция и ангидрита в фосфорной кислоте с концентрацией 45-54% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре 80-120°С // Технология минеральных удобрений (Новые пути получения). Сборник трудов. – 1973. – Вып. 4. – С. 11–22.

113. Шпунт С.Я. Физико-химические исследования в области сернокислотного разложения природных фосфатов // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. – М.: Наука, 1966. – С. 32–81.

114. Taber W.C. The Solubility of Calcium Sulphate in Phosphoric Acid Solutions // The Journal of Physical Chemistry. – 1906. – Vol. 10, Issue 8. – P. 626–629.

115. Tiedemann H., Gundelach W. Phosphorsäure und Doppelsuperphosphat // Die Chemische Fabrik. – 1933. – № 49. – S. 497–499.

116. Lehrecke H. Die modernen Methoden der Phosphorsäureherstellung, insbesondere auf nassem Wege // Die Chemische Fabrik. – 1933. – № 50. – S. 505–507.

117. Sanfourche A. et d'autres. Acide phosphorique Superphosphate // L'Industrie chimique et le Phosphate réunis. – 1934. – № 244. – P. 331–334.

118. Sanfourche A. et d'autres. Acide phosphorique Superphosphate // L'Industrie chimique et le Phosphate réunis. – 1934. – № 245. – P. 406–411.

119. Таперова А.А., Шульгина М.Н. Кинетика превращений кристаллогидратов сульфата кальция в присутствии фосфорной кислоты // ЖПХ. – 1950. – Т. 23, № 1. – С. 32–50.
120. Чепелевецкий М.Л. Физикохимические основания кислотной переработки природных фосфатов: Дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1946. – 401 с.
121. Чепелевецкий М.Л., Бруцкус Е.Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. – М.: Госхимиздат, 1958. – 272 с.
122. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.
123. Здановский А.Б., Власов Г.А. Границы равновесных взаимопереходов двухводного гипса в ангидрит и полугидрат в системе  $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  // ЖПХ. – 1971. – Т. 44, № 1. – С. 15–20.
124. Ikeno S., Kaji K., Tsuda T. Studies on the Transition Temperature of Calcium Sulfate in Mixed Acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (I) // Gypsum & Lime. – 1958. – № 33. – P. 1607–1611.
125. Куртева О.И., Брицкус Е.Б. О растворимости сульфата кальция в смеси кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$  // ЖПХ. – 1961. – Т. 34, № 8. – С. 1714–1722.
126. Кременецкая Е.В., Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Спиридонова И.А. Растворимость дигидрата и полугидрата сульфата кальция в фосфорнокислых растворах, содержащих оксиды магния и кальция // Химическая промышленность. – 1987. – № 3. – С. 159–161.
127. Хамский Е.В., Чепелевецкий М.Л. О кристаллизации сульфата кальция из растворов экстракционной фосфорной кислоты // ЖПХ. – 1959. – Т. 32, № 5. – С. 948–952.
128. Вант Гофф Я.Г. и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений в особенности стассфуртских соляных залежей. – Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1936. – 344 с.
129. Каблуков И.А., Загвоздкин К.И. Упругость пара растворов фосфорной кислоты // Труды НИУ. – 1933. – Вып. 110. – С. 4–11.

130. Dahlgren S.-E. Calcium Sulfate Transitions in Superphosphate // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1960. – Vol. 8, Issue 5. – P.411–412.
131. Murakami K., Tanaka H. Studies on Byproduced Gypsum Phosphoric Acid Manufacture // *Gypsum & Lime*. – 1955. – № 18. – P. 841–845.
132. Михайлов А.Ю., Гуллер Б.Д., Зинюк Р.Ю., Иванова Н.А. О границах равновесия кристаллогидратов сульфата кальция в фосфорнокислых растворах // *ЖПХ*. – 1987. – Т. 60, № 4. – С. 705–708.
133. Gilbert R.L. jr. Stability of Calcium Sulfate Hydrates in Wet-Process Phosphoric Acid // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1967. – Vol. 6, Issue 3. – P.371–374.
134. Гриневич А.В. Изучение процесса кристаллизации полугидрата сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты: Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск, 1971. – 167 с.
135. Зинюк Р.Ю., Коновалова С.Л., Позин М.Е. Давление паров, электропроводность и комплексообразование в системе  $\text{HF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  // *Технология минеральных удобрений (Новые пути получения)*. Сборник трудов. – 1973. – Вып. 4. – С. 209–216.
136. Гриневич А.В. Роль фтористых соединений при кристаллизации сульфата кальция из фосфорнокислых растворов // *Труды УПИ им. С.М. Кирова*. – 1975. – № 224. – С. 21–24.
137. Глазырина Л.Н., Гриневич А.В., Савинкова Е.И., Данилюк О.Г., Губанова Г.В. Растворимость полугидрата и дигидрата сульфата кальция в фосфорной кислоте, содержащей алюминий и фтор // *ЖПХ*. – 1980. – Т. 53, № 10. – С. 2327–2330.
138. Глазырина Л.Н., Савинкова Е.И., Гриневич А.В., Ахмедова Л.Э. Растворимость полугидрата и дигидрата сульфата кальция в фосфорной кислоте, содержащей ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  // *ЖПХ*. – 1980. – Т. 53, № 11. – С. 2524–2527.
139. Глазырина Л.Н., Савинкова Е.И., Зарубалова Л.А. Влияние совместного присутствия алюминия и фтора на стабильность кристаллогидратов сульфата кальция // *ЖПХ*. – 1983. – Т. 56, № 5. – С. 1047–1049.

140. Михайлов А.Ю., Гуллер Б.Д., Зинюк Р.Ю., Иванова Н.А. Растворимость кристаллогидратов сульфата кальция в фосфорнокислых растворах разного состава при 363-373 К // ЖПХ. – 1987. – Т. 60, № 4. – С. 923–927.
141. Глазырина Л.Н. Интенсификация дигидратного способа получения экстракционной фосфорной кислоты с использованием технологических примесей: Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск, 1980. – 139 с.
142. Новые исследования по технологии минеральных удобрений / Под ред. М.Е. Позина, Б.А. Копылева. – Л.: Химия, 1970. – 280 с.
143. Нарет А.А., Зинюк Р.Ю., Гуллер Б.Д., Чекрыгина Г.М., Позин М.Е. К вопросу о механизме влияния фторида алюминия на кристаллизацию полугидрата сульфата кальция при получении фосфорной кислоты // ЖПХ. – 1977. – Т. 50, № 11. – С. 2440–2443.
144. Гриневич А.В., Ситникова Е.П., Классен П.В., Катунина А.Б. Исследование кинетики процесса разложения фосфоритов Каратау при производстве ЭФК // Химическая промышленность. – 1993. – № 10. – С. 488–491.
145. Гриневич А.В., Ситникова Е.П., Классен П.В., Катунина А.Б. Изучение механизма химического растворения фосфоритов Каратау в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность. – 1993. – № 11. – С. 569–570.
146. Отчет о НИР по договору № 991213068/1490/12-ПТО между ОАО «НИУИФ» и Таразским филиалом ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» по теме: «Разработка исходных данных на реконструкцию технологической системы производства ЭФК Таразского филиала ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» с доведением мощности до 220 тыс. тонн  $P_2O_5$  в год». Этап 3. «Разработка исходных данных на реконструкцию технологической системы ЭФК-1». Часть 1. – М.: ОАО «НИУИФ», 2014. – 690 с. – Фонд ОАО «НИУИФ».
147. Гиммельфарб Б.М., Тушина А.М., Смирнов А.И., Маймистова Р.И., Усанова В.Г. Вещественный состав и промышленные типы руд главнейших месторождений фосфоритов бассейна Каратау // Труды ГИГХС. – Вып. 13. – М.: ГИГХС, 1969. – С. 37–124.

148. Красильникова И.Г. Минеральный состав фосфоритов Казахстана как сырьё для получения экстракционной фосфорной кислоты: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 1979. – 213 с.
149. Комарова З.А. Вещественный состав и обогатимость пробы микрозернистой фосфоритовой руды месторождения Коксу (Казахстан) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 9. – С. 379–388.
150. Halaseh K. Effect of Inorganic Modifiers on PA Dihydrate Slurry. Filtration at High Reaction Temperature (90°C) – IFA Technical Symposium on Food, Fuel and Climate Change: Challenges for the Fertilizer Industry, Sao Paulo, Brazil, 10-14 March 2008 [Электронный ресурс] // International Fertilizer Industry Association (IFA) [Официальный сайт]. URL: [http://www.fertilizer.org/en/knowledge\\_Resources/Library/Content\\_Files\\_Members\\_Library/2008\\_tech\\_sao\\_paulo\\_halaseh\\_slides.aspx](http://www.fertilizer.org/en/knowledge_Resources/Library/Content_Files_Members_Library/2008_tech_sao_paulo_halaseh_slides.aspx) (дата обращения: 12.08.2013).
151. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
152. Гриневич А.В., Кочеткова В.В., Ворошин В.А. К вопросу оптимизации условий разложения хибинского апатита в производстве ЭФК // Труды НИУИФ. – 1988. – Вып. 252. – С. 30–47.
153. Frazier A.W., Dillard E.F., Thrasher R.D., Waerstad K.R., Hunter S.R., Kohler J.J., Scheib R.M. Crystallographic properties of fertilizer compounds // TVA Bulletin Y-217. – Muscle Shoals: National Fertilizer and Environmental Research Center, Tennessee Valley Authority, 1991. – 982 p.
154. Lehr J.R., Brown E.H., Frazier A.W., Smith J.P., Thrasher R.D. Crystallographic properties of fertilizer compounds // Chemical Engineering Bulletin. № 6. – Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, Tennessee Valley Authority, 1967. – 166 p.
155. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1952. – 588 с.

156. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
157. Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.
158. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 348 с.
159. Lyon R.J.P. Infra-Red Confirmation of 6-Fold Co-ordination of Silicon in Stishovite // *Nature*. – 1962. – Vol. 196, № 4851. – P.266–267.
160. Юнг В.Н., Бутт Ю.М., Журавлев В.Ф., Огороков С.Д. Технология вяжущих веществ. – М.: Госстройиздат, 1952. – 600 с.
161. Бутт Ю.М., Огороков С.Д., Сычев М.М., Тимашев В.В. Технология вяжущих веществ. – М.: «Высшая школа», 1965. – 620 с.
162. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
163. Патент РФ 2333151, С1, С 01 В 25/18. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В., Кержнер А.М., Гриневич В.А., Кузнецов Е.М., Киселев А.А.; заявитель и патентовладелец ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова». – № 2007120489/15; заявл. 04.06.2007; опубл. 10.09.2008, Бюл. № 25. – 6 с.
164. Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process. – New York and Basel, 1983. – 586 p.
165. Гриневич А.В., Волкова В.В. О дегидратации полугидрата сульфата кальция при получении ЭФК дигидратно-полугидратным способом из хибинского апатита // *ЖПХ*. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2093–2095.
166. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – 9-е изд., испр. – М.: Химия, 1973. – 752 с.



167. Фролова Н.Г., Носов В.Н., Харитонов А.Б., Кармышов В.Ф. Исследование процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат в экстракционной фосфорной кислоте // ЖПХ. – 1979. – Т. 52, № 1. – С. 18–22.
168. Торочешников Н.С., Петропавловский И.А., Тхай Ба Кау, Ле Лан. Непрерывная перекристаллизация дигидрата сульфата кальция в полугидрат при получении экстракционной фосфорной кислоты // ЖПХ. – 1986. – Т. 59, № 6. – С. 1201–1205.
169. Сирота И.С. Кинетика фазовых переходов гидратов сульфата кальция в условиях производства ЭФК: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 1992. – 161 с.
170. Сирота И.С., Дорожкин С.В., Кручинина М.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. Механизм и способы регулирования скорости фазового превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат в сернофосфорнокислотных средах // Химическая промышленность. – 1993. – № 6. – С. 246–249.
171. Сирота И.С., Дорожкин С.В., Кручинина М.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. Механизм фазового превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях двухстадийных процессов производства ЭФК // Химическая промышленность. – 1993. – № 9. – С. 434–435.
172. Сирота И.С., Дорожкин С.В., Кручинина М.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В., Классен П.В. Импульсное регулирование процесса фазового превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях двухстадийных процессов производства ЭФК // Химическая промышленность. – 1993. – № 10. – С. 493–495.
173. Сирота И.С., Дорожкин С.В., Кручинина М.В., Мелихов И.В. Влияние примесей на процесс фазового перехода дигидрата сульфата кальция в полугидрат в сернофосфорнокислотных растворах // Химическая промышленность. – 1993. – № 12. – С. 632–634.
174. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – 6-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. – 824 с.
175. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

Приложение А – Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектromетрии осадков, полученных в процессе перекристаллизации

Таблица А.1 – Данные рентгенофазового анализа осадков, полученных в процессе перекристаллизации

№ опыта																												Фаза					
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		2CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		SiO <sub>2</sub> (α-кварц)	
Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å	Γ <sup>0</sup> , %	d, Å		
71	5,92	73	5,90	67	6,02	72	5,98	67	6,02	74	5,94	71	6,04	65	6,02	74	5,99	68	5,96	75	6,00	78	5,94	73	5,96	72	5,98	71	5,98	95	6,01	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	4,81	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
11	4,21	15	4,21	15	4,27	10	4,24	15	4,27	11	4,23	9	4,28	13	4,26	10	4,25	9	4,23	10	4,26	12	4,22	17	4,24	8	4,24	8	4,25	–	–	35	4,26
55	3,45	60	3,45	60	3,48	51	3,47	60	3,48	69	3,46	53	3,49	58	3,48	63	3,47	84	3,47	57	3,47	67	3,46	71	3,47	57	3,46	47	3,46	45	3,46	–	–
54	3,31	90	3,31	80	3,35	50	3,34	80	3,35	60	3,32	50	3,36	70	3,34	57	3,34	50	3,33	47	3,34	63	3,32	89	3,33	41	3,33	43	3,33	6	3,30	100	3,34
100	2,98	100	2,98	100	3,01	100	3,00	100	3,01	100	2,99	100	3,01	100	3,00	100	3,00	100	2,99	100	3,00	100	2,99	100	2,99	100	3,00	100	3,00	100	3,00	–	–
67	2,78	65	2,78	66	2,81	67	2,80	66	2,81	54	2,79	52	2,81	47	2,80	45	2,80	42	2,79	48	2,80	55	2,79	62	2,80	35	2,80	41	2,80	50	2,80	–	–
7	2,70	10	2,70	7	2,72	5	2,71	7	2,72	7	2,70	5	2,72	6	2,72	7	2,71	7	2,70	6	2,71	6	2,70	8	2,71	7	2,71	4	2,71	4	2,71	–	–
4	2,44	7	2,44	6	2,46	4	2,45	6	2,46	5	2,45	4	2,46	5	2,46	5	2,46	5	2,46	4	2,46	5	2,45	7	2,45	4	2,45	3	2,45	–	–	12	2,46
6	2,33	8	2,32	7	2,34	6	2,33	7	2,34	7	2,33	5	2,34	5	2,34	6	2,34	9	2,33	4	2,34	6	2,33	7	2,33	4	2,33	4	2,33	2	2,34	–	–
8	2,26	11	2,26	10	2,28	7	2,27	10	2,28	10	2,27	7	2,28	9	2,28	9	2,28	9	2,27	6	2,27	9	2,27	11	2,27	8	2,27	7	2,27	4	2,27	12	2,28
4	2,22	6	2,22	6	2,24	–	–	6	2,24	–	–	–	–	4	2,23	–	–	6	2,21	3	2,23	5	2,22	5	2,23	–	–	–	–	–	–	6	2,24
4	2,17	6	2,17	5	2,18	4	2,18	5	2,18	6	2,17	4	2,19	4	2,18	4	2,18	6	2,18	3	2,18	5	2,17	6	2,18	4	2,18	–	–	2	2,18	–	–
–	–	–	–	21	2,14	–	–	21	2,14	–	–	16	2,14	17	2,14	19	2,14	–	–	15	2,14	–	–	–	–	–	–	–	–	10	2,14	–	–
19	2,13	24	2,13	–	–	16	2,13	–	–	20	2,13	–	–	–	–	–	–	20	2,13	–	–	19	2,13	21	2,13	19	2,13	15	2,13	6	2,13	9	2,13
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	2,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3	1,99	–	–	3	2,00	2	2,00	3	2,00	8	1,97	3	2,00	3	2,00	3	2,00	3	1,99	3	2,00	3	1,99	3	1,98	3	2,00	2	2,00	2	2,00	6	1,98
7	1,90	11	1,90	8	1,91	6	1,91	8	1,91	8	1,90	6	1,91	7	1,91	8	1,91	8	1,91	6	1,91	8	1,90	9	1,91	8	1,91	6	1,91	4	1,91	–	–
42	1,84	52	1,84	48	1,85	38	1,84	48	1,85	44	1,84	35	1,85	38	1,85	41	1,85	39	1,84	31	1,85	41	1,84	48	1,84	36	1,84	30	1,84	12	1,84	–	–
8	1,81	14	1,81	11	1,82	9	1,82	11	1,82	10	1,81	8	1,82	10	1,82	11	1,82	9	1,81	7	1,82	9	1,81	14	1,81	8	1,81	7	1,81	–	–	17	1,82
–	–	–	–	8	1,74	–	–	8	1,74	–	–	6	1,74	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	1,74	–	–
7	1,73	9	1,73	–	–	6	1,73	–	–	8	1,73	–	–	7	1,73	8	1,73	7	1,73	6	1,73	7	1,73	8	1,73	7	1,73	7	1,73	4	1,73	–	–
19	1,69	24	1,69	21	1,69	16	1,69	21	1,69	21	1,69	16	1,70	16	1,69	19	1,69	18	1,69	14	1,69	18	1,69	22	1,69	17	1,69	13	1,69	8	1,69	–	–
14	1,66	19	1,66	16	1,67	13	1,67	16	1,67	16	1,66	13	1,67	15	1,67	16	1,67	16	1,66	13	1,67	15	1,66	17	1,67	15	1,67	13	1,66	8	1,67	7	1,67
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	1,62	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7	1,57	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
5	1,54	10	1,54	8	1,54	5	1,54	8	1,54	7	1,54	5	1,54	6	1,54	6	1,54	7	1,54	5	1,54	6	1,54	9	1,54	5	1,54	4	1,54	2	1,50	15	1,54
5	1,47	7	1,47	5	1,48	5	1,47	5	1,48	5	1,47	4	1,48	4	1,47	5	1,47	5	1,47	9	1,48	5	1,47	6	1,47	4	1,47	4	1,47	2	1,47	–	–
3	1,44	4	1,44	3	1,44	3	1,44	3	1,44	3	1,44	3	1,44	–	–	–	–	–	–	–	–	3	1,44	3	1,44	–	–	–	–	–	–	3	1,45
6	1,37	9	1,37	7	1,38	5	1,37	7	1,38	7	1,37	5	1,38	6	1,37	6	1,37	6	1,37	4	1,38	6	1,37	8	1,37	4	1,37	4	1,37	–	–	7	1,38
–	–	5	1,31	4	1,31	–	–	4	1,31	4	1,31	–	–	4	1,31	4	1,31	5	1,31	5	1,31	4	1,31	5	1,31	4	1,31	4	1,31	2	1,31	–	–
10	1,30	11	1,30	10	1,30	9	1,30	10	1,30	9	1,30	8	1,30	7	1,30	7	1,30	8	1,30	6	1,30	8	1,30	11	1,30	6	1,30	6	1,30	2	1,30	3	1,29
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7	1,27	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	1,27	–	–
7	1,26	10	1,26	8	1,26	6	1,26	8	1,26	8	1,26	–	–	6	1,26	8	1,26	8	1,26	6	1,26	7	1,26	10	1,26	6	1,26	6	1,26	2	1,26	4	1,26
5	1,24	6	1,24	5	1,24	4	1,24	5	1,24	5	1,24	4	1,24	4	1,24	4	1,24	4	1,24	4	1,24	5	1,24	6	1,24	3	1,24	3	1,24	–	–	2	1,23
3	1,21	4	1,21	4	1,21	3	1,21	4	1,21	4	1,21	3	1,21	3	1,21	3	1,21	4	1,21	3	1,21	4	1,21	4	1,21	3	1,21	3	1,21	–	–	5	1,20

Таблица А.2 – Данные ИК-спектрометрии (представленные в виде полос пропускания, выраженных в волновых числах) осадков, полученных в процессе перекристаллизации

В обратных сантиметрах

№ опыта															Фаза	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> (кварц)
459	458	458	459	460	459	458	459	458	463	459	460	459	461	458	–	455
593	593	596	593	597	597	595	598	598	599	597	598	597	600	597	600-602	–
623	629	633	625	618	628	626	628	618	628	625	626	629	630	629	630	–
670	657	657	669	657	657	659	657	656	657	657	657	657	656	656	654-665	–
785	780	773	780	783	780	778	775	780	778	784	777	783	778	782	–	779
798	798	798	798	798	798	797	798	798	798	798	798	798	798	798	–	798
1002	999	1001	988	1003	1000	1000	1003	1003	1006	1004	1004	1002	1006	1002	1000-1010	–
1077	1062	1077	1076	1093	1094	1075	1093	1057	1094	1093	1093	1076	1094	1064	1084-1100	1078
–	1145	–	–	–	1145	–	1135	1152	1153	1138	1155	–	1153	1148	1144-1155	–
1625	1628	1624	1625	1624	1623	1627	1626	1625	1621	1624	1623	1624	1621	1626	1610-1627	–
3553	3553	3553	3553	3554	3554	3551	3552	3553	3555	3554	3554	3554	3555	3553	3543-3560	–
3609	3611	3609	3614	3611	3614	3609	3607	3609	3611	3610	3609	3610	3611	3609	3590-3610	–

Приложение Б – Протокол по результатам испытаний гипсового вяжущего



К.Маркса ул., д. 117, офис 212, пос. Красково, Московская обл., 140050  
Тел./факс: (495) 557-30-11; E-mail: [gips@rescom.ru](mailto:gips@rescom.ru)

## Протокол по результатам испытаний гипсового вяжущего

Испытана проба гипсового вяжущего, представляющего собой образец  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция, полученный ОАО «НИУИФ» в период исследований двухстадийного дигидрат-полугидратного процесса получения ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу. Общая масса - 5,0 кг. Испытания проведены в период 19-21 ноября 2012 г в соответствии с ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» и ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний». Основные результаты испытаний представлены ниже:

Максимальный остаток на сите с размером ячеек в свету 02 мм, %	- 0,08;
Водопотребность, %	- 50;
Сроки схватывания гипсового теста, мин	
начало	- 6,0
конец	- 8,0;
Предел прочности образцов-балочек размером 40x40x160мм (в возрасте 2 часов), МПа	
при изгибе	- 3,9
при сжатии	- 10,8;
Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	- 1700

В результате испытаний установлено, что представленная проба соответствует нормально твердеющему гипсовому вяжущему тонкого помола марки Г-10 Б III.

Исполнительный директор,  
проф. кафедры ТВВ и Б МГСУ,  
канд. техн. наук, доцент



А.Ф. Бурьянов

21.11.2012 г

Приложение В – О перспективах развития производства ЭФК на Балаковском филиале АО «Апатит»



## О перспективах развития производства ЭФК на БФ АО «Апатит»

В настоящее время производство ЭФК на БФ АО «Апатит» осуществляется одностадийными полугидратным и дигидратными методами. При этом полугидратное производство по мощности и основным технико-экономическим показателям (см. таблицу) вполне соответствует мировому научно-техническому уровню, а производство ЭФК дигидратным способом осуществляется на маломощных, физически и морально изношенных системах. Одностадийные процессы производства ЭФК не позволяют достигнуть высокой степени использования апатитового концентрата и получить качественный фосфогипс, пригодный для производства с экономической целесообразностью гипсовых строительных материалов и цемента. Указанный фосфогипс имеет повышенный класс опасности при складировании в отвале вследствие высокого содержания  $P_2O_5$  общ.,  $P_2O_5$  водор.,  $F_{\text{водор}}$  и др. примесей.

В связи с изложенным выше, основными направлениями развития производства ЭФК на БФ АО «Апатит» могут явиться:

- поэтапное внедрение дигидратно-полугидратного процесса производства ЭФК из хибинского апатитового концентрата (или частично из фосфорита Коксу), обеспечивающее высокий выход  $P_2O_5$  в ЭФК и получение качественного  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция, пригодного для производства большого спектра гипсовых вяжущих, цемента и снижающего экологический класс опасности отхода;

- наращивание суммарного объема производства на 270-300 тыс.т  $P_2O_5$  в год, что согласуется с конъюнктурой рынка удобрений и обеспечит экономическую эффективность проекта;

- вывод из эксплуатации двух физически и морально изношенных дигидратных систем суммарной мощностью 220 тыс.т  $P_2O_5$  в год;

- поэтапное создание мощностей по производству сушеного  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция ( $\alpha$ -ПСК) мощностью до 500 тыс.т в год - качественного полупродукта для производства высококвалифицированного гипсового вяжущего;

- внедрение специальной технологии дообработки  $\alpha$ -ПСК из дигидратно-полугидратного процесса в отвале, обеспечивающей получение качественного дигидрата сульфата кальция в объеме до 570 тыс.т  $P_2O_5$  в год – сырья для производства  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция и портландцемента;

- увеличение мощностей концентрирования ЭФК на 220 тыс.т  $P_2O_5$  в год до суммарного объема 520 тыс.т  $P_2O_5$  в год.

Реконструкцию ЭФК планируется осуществить в 2 этапа (см. таблицу):

- на первом этапе создаются 2 новые дигидратно-полугидратные системы (2 по 150 тыс. т  $P_2O_5$  в год) с использованием апатитового концентрата в новом производственном корпусе (предусматриваются резервные строительные объемы для создания третьей системы), строится производство сушеного  $\alpha$ -ПСК мощностью 100-150 тыс.т в год и внедряется технология специальной дообработки  $\alpha$ -ПСК в отвале с получением дигидрата сульфата кальция – сырья для производства  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция и цемента суммарной мощностью 350-470 тыс.т в год;


- на втором этапе строится универсальная дигидратно-полугидратная система (мощностью 180 и 140 тыс.т  $P_2O_5$  в год на апатите и фосфорите Коксу соответственно), интенсифицируется работа двух ранее введенных дигидратно-полугидратных систем (прирост 20 тыс. т  $P_2O_5$  ЭФК в год на каждой), расширяются мощности по производству сушеного  $\alpha$ -ПСК до 300-500 тыс.т  $P_2O_5$  в год и производство дигидрата сульфата кальция на отвале до 450-570 тыс.т в год; выводятся из эксплуатации 2 изношенные дигидратных системы.


Экономическая целесообразность реконструкции производства ЭФК на БФ АО «Апатит» обеспечивается:

- увеличением объема производства ЭФК на 270-300 тыс.т  $P_2O_5$  в год;
- сокращением расхода фосфатного сырья и серной кислоты;
- организацией производства товарного фосфогипса в объеме 750-1070 тыс.т в год;
- сокращением экологических платежей за счет снижения класса опасности.

Реализация всех работ по реконструкции производства ЭФК на БФ АО «Апатит» может быть осуществлена полностью на основе научно-технических разработок ОАО «НИУИФ», выполненных (выполняемых) совместно с АО «ФосАгро-Череповец» и БФ АО «Апатит». В частности, разработанный дигидратно-полугидратный процесс является универсальным как для хибинского апатитового концентрата, так и для фосфоритов Коксу, характеризуется высокой интенсивностью дигидратной стадии процесса, осуществляемой при температурах 90-94 °С (позволяет использовать эффективное воздушное охлаждение пульпы; не требуется ввод пара на полугидратной стадии) в условиях двухзонного сульфатного режима. Получаемый  $\alpha$ -полугидрат сульфата кальция содержит  $P_2O_5$  общ.  $\leq 0,3\%$ ,  $P_2O_5$  водор.  $\leq 0,1\%$ ,  $F_{\text{водор}} \leq 0,1\%$ . Полностью разработана технология получения высококвалифицированного гипсового вяжущего марки Г7-Г10 на основе сушеного  $\alpha$ -ПСК. В настоящее время уточняется технология доработки  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция с получением дигидрата сульфата кальция – сырья для получения гипсовых вяжущих и цемента.

 Норов А.М.


 Кузнецов Е.М.  
24.03.2015

 Гриневич А.В.

Киселев А.А.

Согласовано от БФ АО «Апатит»

 Шибанов Е.Ю.

 Голоус В.И.

24.03.2015

## Основные технико-экономические показатели производства ЭФК на БФ АО "Апатит"

N n/n	Наименование показателя	Существующее положение 2015 г.	Реконструкция производства, I этап	Реконструкция производства, II этап	
	<b>Полугидратное производство:</b>				
1	Мощность производства, тыс.т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /год	<b>630</b>	<b>630</b>	<b>630</b>	
2	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в ЭФК, %	35	35	35	
3	Расход апатитового концентрата, т/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,718	2,718	2,718	
4	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , т МНГ /т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,460	2,460	2,460	
	<b>Дигидратное производство:</b>				
5	Мощность производства, тыс.т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /год	<b>220</b>	<b>220</b>	-	
6	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в ЭФК, %	27	27	-	
7	Расход апатитового концентрата, т/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,69	2,69	-	
8	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , т МНГ /т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,460	2,460	-	
	<b>Дигидратно-полугидратное производство:</b>			Вариант	
	<b>Хибинский апатит</b>			А	Б
9	Мощность производства, тыс.т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /год	-	<b>300</b>	<b>520</b>	<b>340</b>
10	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в ЭФК, %	-	32,5	32,5	32,5
11	Расход апатитового концентрата, т/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,843	2,843	2,843
12	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , т МНГ /т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2,423	2,423	2,423
	<b>Фосфориты Коксу (25% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>				
13	Мощность производства, тыс.т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /год	-	-	-	<b>140</b>
14	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в ЭФК, %	-	-	-	29,5
15	Расход фосфорита, т/т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	4,124
16	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , т МНГ /т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	2,812
17	<b>Суммарный объем производства ЭФК, тыс.т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/год</b>	<b>850</b>	<b>1150</b>	<b>1150</b>	<b>1110</b>
18	Суммарный объем производства упаренной ЭФК, тыс.т P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /год	<b>300</b>	<b>520</b>	<b>520</b>	<b>520</b>
19	Расчетное среднее содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в кислоте на производство удобрений, %	38,7	39,4	40,0	39,8
20	Потребность в апатитовом концентрате, тыс.т /год	2303	3096	3085	2810
21	Потребность в фосфорите Коксу, тыс.т/год	-	-	-	577
22	Потребность в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , тыс.т МНГ /год	2091	2818	2810	2767
23	Суммарное количество α- полугидрата сульфата кальция (ДГ-Пг процесса) улучшенного качества (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ≤ 0,3%, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водор ≤ 0,1%), тыс.т /год	-	<b>940</b>	<b>1635</b>	<b>1690</b>
24	Производство товарного фосфогипса, тыс.т /год в том числе:	-	450 - 620	600-870	750-1070
	сушеный α- полугидрат сульфата кальция, тыс.т /год	-	100 - 150	150-300	300-500
	дигидрат сульфата кальция для производства β-полугидрата сульфата кальция, тыс.т /год	-	250 - 270	250-270	250-270
	дигидрат сульфата кальция для производства цемента, тыс.т /год	-	100 - 200	200-300	