

УДК (51)<sup>7</sup> С05В11/08

Б. А. АЛДАШОВ, В. И. ЛИСИЦА

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОГИПСА, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА, ЦЕМЕНТА И ДРУГИХ ЦЕЛЕЙ

Раскрыта сущность разработанного способа получения фосфогипса при химической переработке фосфоритов Каратау не как отхода, а как дешевого качественного сырья для производства строительного гипса, цемента, широкого спектра строительных материалов и изделий, бумаги, лаков, красок, пластмасс, строительства дорог, производства серной кислоты и цемента, серной кислоты и извести, теплоизоляционных материалов и стекла.

Приведены также результаты научно-исследовательской работы по апробированию разработанного способа на лабораторной мини-установке, а также дана рекомендация по внедрению способа в производство.

При переработке фосфатного сырья (фосфоритов или апатитов) в экстракционную фосфорную кислоту, которая является полупродуктом для производства фосфатов аммония, образуется многотоннажный (6,5 т на 1тP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, извлеченного из фоссырья) отход – фосфогипс относительно высоким содержанием P<sub>2</sub>O<sub>5общ</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5водн</sub> и F. Особенно высокое содержание этих примесей P<sub>2</sub>O<sub>5общ</sub> – до2,5%, P<sub>2</sub>O<sub>5водн</sub> – до1%, и F-1–1,2% в фосфогипсе, полученном при переработке фосфорита Каратау.

Из-за отсутствия эффективного способа утилизации большие объемы фосфогипса лежат без применения в отвалах. Например, в США в настоящее время хранится его около 2 млрд т.

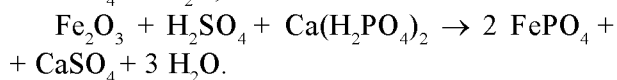
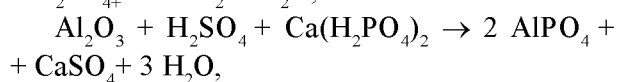
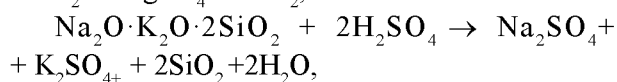
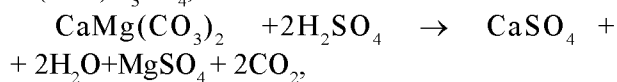
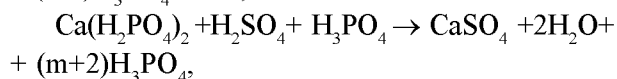
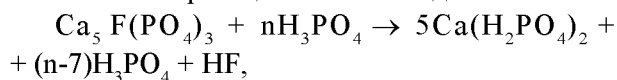
Большое количество фосфогипса хранится и в отвалах химических заводов городов стран СНГ (Воскресенск, Череповец, Мелеуз, Гомель, Уварово, Сумы, Краснодар, Тараз, Самарканд, Алмалык и др.).

Такое количество фосфогипса, занимающие большие площади земли, требует огромных затрат на транспортировку от места производства до отвалов, хранение в отвалах, больших платежей за хранение, создает проблему дальнейшего размещения вновь выработанного фосфогипса, а также является мощной потенциальной угрозой загрязнения подземных вод и воздушного бассейна, что создает большую опасность для здоровья человека и домашних животных. При выпадении же атмосферных осадков содержащиеся в фосфогипсе водорастворимые соединения фтора и фосфора выщелачиваются этими осадками и попадают в грунтовые воды и, следовательно в подземные воды и водные бассейны (реки, озера и т.д.).

Такой фосфогипс образуется как отход по существующему способу переработки фосфатного сырья в экстракционную фосфорную кислоту. Этот способ состоит из следующих стадий:

1. Разложение фосфорита серной кислотой в присутствии оборотной фосфорной кислоты с получением экстракционной фосфорной пульпы (ЭФП).

Основные реакции на этой стадии:



2. Фильтрация экстракционной фосфорной пульпы (ЭФП) с получением:

жидкой фазы: I<sup>ж</sup>фильтрат – продукционная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), которая направляется на получение аммофоса; остальные фильтраты – оборотная фосфорная кислота, которую подают на разложение фоссырья;

твердой фазы (отход) – фосфогипс с примесью P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до2,5%), который системой гидроудаления сбрасывают в отвал.

Состав этого фосфогипса (в пересчете на сухое вещество) следующий: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 80%; P<sub>2</sub>O<sub>5общ</sub> – 2,5%, в том числе 1% P<sub>2</sub>O<sub>5водн</sub>; F – 1,1%; другие примеси – 16,4%.

Основные недостатки существующего способа химической переработки фосфатного сырья, особенно фосфорита Каратау, следующие:

1. Низкий коэффициент извлечения  $P_2O_5$  из фосфорита – 78–82 %.

Основной причиной этого является наличие в фосфорите Каратау вредных примесей  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , и  $CO_2$ , которые ухудшают технологию существующего способа получения экстракционной фосфорной кислоты (особенно процессы разложения и фильтрации), снижают ее реакционную способность, приводят к увеличению содержания  $P_2O_5$  в фосфогипсе, снижают производительность технологической системы.

Особенно вредной примесью фосфорита является  $MgO$ . Отрицательное влияние  $MgO$  при химической переработке по существующему способу выражается в следующем:

а) снижении растворимости  $Ca(H_2PO_4)$  и всех форм сульфатов кальция ( $CaSO_4 \cdot FH_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Поэтому кристаллизация их начинается уже в ранней стадии разложения фосфорита фосфорной и серной кислотами с отложениями на зернах фосфорита непроницаемых для кислот пленок из мелких кристаллов  $Ca(H_2PO_4)$  и всех форм  $CaSO_4$ , что резко снижает скорость разложения фоссырья. В этих условиях идет процесс изоморфной сокристаллизации сульфата кальция  $P_2O_5$  в виде  $HPO_4^-$ , что приводит к увеличению потерь  $P_2O_5$  с фосфогипсом. Из-за образования мелких кристаллов сульфата кальция при ранней кристаллизации его (на стадии разложения фоссырья) резко ухудшается процесс фильтрации экстракционной фосфорной кислоты.

б) В снижении скорости гидратации  $CaSO_4 \cdot FH_2O$  в  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

в) В снижении реакционной активности экстракционной фосфорной кислоты из-за нейтрализации ее солями магния, что, в свою очередь, приводит к низкому извлечению  $P_2O_5$  и значительно ухудшает процесс фильтрации.

г) В повышении вязкости фосфорной кислоты ввиду наличия в ней солей магния, что значительно ухудшает процесс фильтрации и не позволяет упарить ее до высокой концентрации.

2. Химическая переработка этим способом фосфорита Каратау влечет за собой отрицательное влияние на экологию (высокое содержание

$P_2O_{5\text{общ}}$  до 2,5, в том числе до 1%  $P_2O_{5\text{водн}}$  и более 1% F в отходе фосфогипса).

В ТОО “Научно-исследовательский институт инновации и реинжиниринга” (ТОО “НИИИИР”) разработан новый способ переработки фосфатного сырья, который позволяет перерабатывать фосфатное сырье с получением фосфогипса не как отхода, а как сырья для получения строительного гипса, цемента широкого спектра строительных материалов и изделий, бумаги, строительства дорог, производства серной кислоты и цемента, серной кислоты и извести. Особенно эффективен этот способ при переработке фосфоритов Каратау.

Новизна разработанного способа заключается в разложении фосфатного сырья серной кислотой в присутствии нитратно-фосфорного раствора (раствора нитрата аммония  $NH_4NO_3$  в фосфорной кислоте) в двухзонном сульфатном режиме с пониженным содержанием свободной  $SO_3$  – 0,8–1,2% в первой сульфатной зоне и повышенным содержанием свободной  $SO_3$  – 3,75–4,25% во 2<sup>й</sup> сульфатной зоне.

Способ основан на специфических свойствах раствора  $NH_4NO_3$ :

1. В растворах  $NH_4NO_3$  активизирует  $P_2O_5$  фосфорита, т. е. повышает его растворимость, что улучшает разложение его кислотами.

2. Увеличение растворимости при 60–90 °С дигидрата  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и полугидрата  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  в фосфорной кислоте, содержащей нитрат аммония  $NH_4NO_3$ . Поэтому при разложении фосфорита серной кислотой в присутствии нитратно-фосфорного раствора значительно уменьшается экранирование зерен фосфорита плотными непроницаемыми сульфатными ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  или  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ) пленками.

При увеличенной растворимости гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  образуются кристаллы больших размеров, что интенсифицирует процесс фильтрации нитратно-фосфорной пульпы.

3.  $NH_4NO_3$  является ингибитором вязкости фосфорной кислоты, т. е. уменьшает вязкость нитратно-фосфорного раствора, что также интенсифицирует процесс фильтрации пульпы.

Использование перечисленных свойств нитрата аммония  $NH_4NO_3$  в разработанном способе переработки фосфорита Каратау позволяет:

1. Повысить скорость и степень разложения фосфорита Каратау.

2. Увеличить скорость фильтрации экстракционной пульпы.

Пониженное содержание  $SO_3$  в первой сульфатной зоне – основной стадии разложения фосфорита и кристаллизации сульфата кальция способствует максимальному извлечению  $P_2O_5$  фосфорита в раствор и образованию однородных кристаллов сульфата кальция.

Повышенное содержание  $SO_3$  во второй зоне разложения фосфорита позволяет полностью до-разложить фосфатное сырье и фосфаты, полностью провести гидратацию  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  в  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , устранить процесс изоморфной сокристаллизации  $HPO_4^{2-}$ , формирование больших по размеру кристаллов дигидрата сульфата кальция  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Фотографии этих кристаллов (специальным фотоаппаратом через микроскоп) показали, что размер кристаллов  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в несколько раз больше, чем кристаллов, образованных при существующем способе переработки фосфоритов Каратау

Улучшению этих процессов как в первой так и во второй зонах разложения способствует и присутствие в растворе  $NH_4NO_3$  благодаря указанным его специфическим свойствам.

В результате научно-исследовательских работ на лабораторной мини-установке были установлены оптимальные параметры технологического процесса нового способа переработки фосфорита Каратау с получением фосфогипса, который соответствует требованиям (содержание  $P_2O_{5\text{общ}}$  не более 1%, в том числе  $P_2O_{5\text{водн}}$  не более 0,4%) к фосфогипсу, пригодному для получения строительного гипса, цемента, широкого спектра строительных материалов и изделий, бумаги, лаков, красок, пластмасс, строительства дорог, производство серной кислоты и цемента, серной кислоты и извести, теплоизоляционных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты проведенных экспериментов следующие (табл. 1, 2).

Из табл. 2 видно, что высокий коэффициент извлечения  $P_2O_5$  из фосфатного сырья в жидкую фазу экстракционной пульпы и большая скорость фильтрации ее позволили добиться незначительных потерь  $P_2O_5$ : содержание  $P_2O_{5\text{общ}}$  в фосфогипсе составило –0,49%, в том числе  $P_2O_{5\text{водн}}$  – 0,04% и содержание F–0,3%.

Состав полученного фосфогипса (в пересчете на сухое вещество) следующий:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – 85%;  $P_2O_{5\text{общ}}$  – 0,49%; в том числе  $P_2O_{5\text{водн}}$  0,04%; F – 0,3%; другие примеси – 14,21%.

Он имеет преимущество перед сыромолотым природным гипсом.

Сыромолотый гипс при увлажнении быстро комкуется, цементируется в глыбы и после слеживания требует вторичного измельчения. В отличие от гипса фосфогипс не теряет первоначальную сыпучесть при увлажнении и последующем высыхании, замерзании и оттаивании, годами сохраняя свои технологические свойства.

С таким низким содержанием  $P_2O_5$  фосфогипс получен впервые в мировой практике при сернокислотной переработке низкосортного магнийсодержащего фосфатного сырья – фосфоритов Каратау. Даже из высокосортного фосфатного сырья – апатита получают фосфогипс с содержанием  $1\%P_2O_{5\text{общ}}$ , в том числе 0,4–0,5%  $P_2O_{5\text{водн}}$ .

Этот способ примечателен еще и тем, что он позволяет выпускать более эффективное и конкурентоспособное, чем аммофос, сложное азотно-фосфорное удобрение – нитроаммофос.

Данный способ может быть применен при переработке фосфатного сырья методом сернокислотной экстракции на предприятиях производства фосфатов аммония-аммофоса, диаммофоса, аммофосфата и др., причем без изменений в технологической схеме, например на ТФ ТОО «Казфосфат» «Минудобрения», г. Тараз.

Внедрение этого способа в производство позволит не только значительно повысить эффективность использования природных ресурсов – фосфоритов Каратау, но и поднять на более высокий уровень жилищно-строительную и дорожно-строительную индустрию южного региона Республики Казахстан, а также оздоровить его экологическую обстановку.

Использование фосфогипса как сырья будет способствовать строительству предприятий по его переработке, что положительно отразится и на социальном аспекте: улучшение состояния трудозанятости населения и его благосостояния.

Фосфогипс, полученный по разработанному способу, можно также использовать для получения серной кислоты и цемента, серной кислоты и извести.

Таблица 1. Стадии разложения фосфорита Каратау

№ п/п	Фосфорырь	Первая зона разложения					Вторая зона разложения					Всего расход SO <sub>4</sub> на 1 г ф-та, г							
		Расход на O <sub>2</sub> ф-та, г	t, °C	p, г/см <sup>3</sup>	d <sub>ж</sub> , г/см <sup>3</sup>	Ж:Т	Жидкая фаза Содержание, % O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Время разло- жения	Расход на 1 г фос-та, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	t, °C		p	d <sub>ж</sub>	Ж:Т	Жидкая фаза Содержание, % O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Время разло- жения	
1	100	24,69	2,65	1,27	1,451	1,245	2,3:1	13	0,9	1ч,30мин	0,30	66	1,541	1,310	1,8:1	15,3	3,8	3ч,00мин	2,95
2	100	24,69	2,70	1,29	1,402	1,225	2,7:1	12	1,1	1ч,30мин	0,30	68	1,543	1,300	1,8:1	11,6	4,3	3ч,00мин	3,00
3	100	24,69	2,70	1,28	1,400	1,235	3:1	12,7	1,2	1ч,30мин	0,30	65	1,520	1,300	2:1	14,4	5,0	3ч,00мин	3,00
4	100	24,69	2,7	1,28	1,406	1,240	2,9:1	12,9	1,1	1ч,30мин	0,25	69	1,500	1,290	2,2:1	14,6	4,7	3ч,00мин	2,95
5	100	24,69	2,70	1,28	1,423	1,240	2,7:1	13,4	1,2	1ч,30мин	0,25	68	1,504	1,275	2:1	14,5	3,1	3ч,00мин	2,95
6	100	24,69	2,70	1,28	1,390	1,230	3,1:1	12	0,8	1ч,30мин	0,25	65	1,481	1,275	2,2:1	14,3	3,4	3ч,00мин	2,95
7	100	24,69	2,70	1,28	1,425	1,240	2,6:1	12,8	1,0	1ч,30мин	0,25	66	1,510	1,285	2:1	14,6	4,0	3ч,00мин	2,95
8	100	24,69	2,70	1,285	1,458	1,245	2,2:1	13,8	1,3	1ч,30мин	0,25	68	1,568	1,320	1,7:1	15,4	4,2	3ч,00мин	2,95
9	100	24,69	2,70	1,2825	1,448	1,240	2,2:1	12,8	1,2	1ч,30мин	0,25	64	1,535	1,295	1,8:1	14,6	4,3	3ч,00мин	2,95
10	100	24,69	2,70	1,2825	1,430	1,235	2,4:1	12,5	1,1	1ч,30мин	0,2	67	1,510	1,285	2:1	14,5	4,3	3ч,00мин	2,95
<b>Ср.</b>	<b>100</b>	<b>24,69</b>	<b>2,70</b>	<b>1,281</b>	<b>1,423</b>	<b>1,238</b>	<b>2,6:1</b>	<b>12,8</b>	<b>1,1</b>	<b>1ч,30мин</b>	<b>0,26</b>	<b>67</b>	<b>1,521</b>	<b>1,293</b>	<b>2:1</b>	<b>14,7</b>	<b>4,1</b>	<b>3ч,00мин</b>	<b>2,96</b>

Таблица 2. Стадия фильтрации экстракционной фосфорно-нитратной пульпы

№ п/п	Эжстр. пульпа t, °C	Продукционный ф-н раствор						Фосфогипс						K <sub>вык</sub>				
		Содержание, %		Уд. вес, г/см <sup>3</sup>	Количество		Количество сухого, г	t°, C	Вода на промывку			Содержание, %				p		
		O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>	мл			г	г/г	всего	O <sub>2</sub> общ	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водн	N <sub>амм</sub>	В пересчете на NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		F	
				O <sub>2</sub>			NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>										
1	71	15,3	19,75	3,8	1,310	48	68,9	55	82	1,8	100	0,32	0,04	0,01	0,057	98,4	98,12	99,75
2	66	14,6	18,64	4,3	1,300	48	62,4	55	80	1,8	100	0,25	0,04	0,01	0,057	98,8	98,53	99,75
3	68	14,4	19,16	5,0	1,300	49	63,4	52,3	76	1,8	94	0,74	0,06	0,02	0,114	96,0	95,70	99,48
4	65	14,6	19,06	4,7	1,290	50	64,5	46,9	83	1,8	85	0,42	0,05	0,02	0,114	97,8	97,53	99,48
5	65	14,5	19,18	3,1	1,275	53	67,6	50	85	1,8	90	0,62	0,09	0,02	0,114	96,9	96,64	99,87
6	64	14,3	18,80	3,4	1,275	53	67,6	46,3	84	2	93	0,47	0,03	0,005	0,028	97,4	97,25	99,92
7	65	14,6	19,17	4,0	1,285	48	61,7	53	80	1,8	96	0,47	0,02	0,003	0,017	97,4	97,25	99,75
8	70	15,4	20,25	4,2	1,320	47	61,1	60,3	84	1,8	109	0,43	0,02	0,01	0,057	97,6	97,48	99,74
9	68	14,6	19,35	4,3	1,295	53	67,6	46,9	82	1,8	84	0,59	0,03	0,01	0,057	96,7	96,54	99,74
10	66	14,5	19,22	4,2	1,285	60	76,5	50,3	83	1,8	91	0,59	0,03	0,007	0,040	96,7	96,54	99,82
<b>Ср.</b>	<b>67</b>	<b>14,7</b>	<b>19,26</b>	<b>4,1</b>	<b>1,293</b>	<b>50,9</b>	<b>65,6</b>	<b>51,6</b>	<b>82</b>	<b>1,8</b>	<b>95</b>	<b>0,49</b>	<b>0,04</b>	<b>0,012</b>	<b>0,064</b>	<b>97,4</b>	<b>97,12</b>	<b>99,73</b>

Такие рентабельные технологии были разработаны в бывшем СССР, но необходимость проводить дополнительную очистку образованного по существующей технологии переработки фосфатного сырья фосфогипса от примесей, что связано со значительными затратами, затормозило широкое внедрение этих перспективных технологий.

Внедрение же этих технологий с использованием фосфогипса, полученного по разработанному способу, решит проблему дефицита серной кислоты в стране. Например, ТФ ТОО “Казфосфат” “Минудобрения” из-за дефицита серной кислоты простаивает 50% рабочего времени, из-за чего значительно сокращается выработка минеральных удобрений с вытекающими отсюда негативными последствиями.

На разработанный способ подана заявка на изобретение. Получен предпатент РК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981.
2. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1972.
3. Кармышев В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. Л.: Химия, 1983.

4. Позин М.Е., Копылев Б.А., Белов Б.И., Еришов В.А. Переработка фосфоритов Каратау. Л.: Химия, 1975.

5. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1974.

6. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983.

7. Классен П.В., Гришаев И.А. Основные процессы технологии минеральных удобрений. М.: Химия, 1990.

8. Эвенчик С.Д., Новикова А.А. Фосфогипс и его использование. М.: Химия, 1990.

9. Ляшкевич И.М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса. Минск: Высшая школа, 1989.

#### Резюме

Қаратау фосфоритін химиялық өңдеу кезінде фосфогипс алу әдісі, қалдық ретінде емес гипс, цемент, кең көлемдегі құрылыс материалдары мен бұйымдары, қағаз, лак, сыр, пластмасс, жол құрылысы, күкірт қышқылы мен цемент өндіру, күкірт қышқылы мен әк, жылу изоляциялық материал мен әйнек өндірісі үшін арзан да сапалы шикізаттық маңызы жан-жақты ашылған.

Талдап жасалған зертханалық шағын қондырғылық әдісінің сапасын анықтау жөніндегі ғылыми зерттеу жұмысының нәтижесі, сондай-ақ оны өндіріске енгізу әдісіне кепілдік берілгені келтірілген.

Таразский институт МКТУ им. Х.А. Яссави.  
ТОО “Научно-исследовательский  
институт инновации и реинжиниринга”  
г. Тараз

Поступила 24.24.2006 г.