

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Ле Хонг Фук

**Азотнокислотная переработка
бедного апатита месторождения Лаокай**

05.17.01 Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Почиталкина Ирина Александровна

Москва – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Фосфатное сырье, виды и ресурсы.....	10
1.2. Классификация, добыча и потребление апатита месторождения Лаокай	12
1.2.1. Минеральный и химический состав апатитовой руды месторождения Лаокай и направления ее использования.....	14
1.2.2. Характеристика апатита Лаокай 2-го типа.....	16
1.3. Методы кислотной переработки фосфатных руд	18
1.3.1. Азотнокислотный способ разложения.....	18
1.3.2. Сернокислотный способ разложения.....	24
1.3.3. Солянокислотный способ разложения.....	27
1.3.4. Фосфорнокислотный способ разложения.....	30
1.3.5. Разложение фосфатного сырья смесью кислот.....	32
1.4. Кинетика кислотного разложения фосфатных руд	33
1.4.1. Формальная кинетика химических реакций.....	34
1.4.2. Способы определения порядка реакции и расчета константы скорости реакции	35
1.4.3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ	37
1.4.4. Влияние температуры на скорость реакции.....	37
1.5. Требования к фосфатному сырью для технологической переработки.....	38
1.6. Аммонизация кислотных вытяжек и процесс получения сложных удобрений.....	42
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	44
2.1. Объекты исследований и применяемое оборудование	44
2.2. Методы анализа фосфатного сырья и продуктов его переработки	44
2.2.1. Ситовый метод анализа	44
2.2.2. Потенциометрические методы анализа	46
2.2.2.1. Определение показателя кислотности реакционных систем.....	46

2.2.2.2. Определение фтора	49
2.2.3. Фотометрические методы анализа	50
2.2.3.1. Определение различных форм фосфора	52
2.2.3.2. Определение редкоземельных элементов.....	53
2.2.4. Комплексонометрический метод анализа	58
2.2.4.1. Определение массовой доли R_2O_3 (FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3)	58
2.2.4.2. Определение содержания ионов щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+})	59
2.2.5. Дистилляционный метод	60
2.2.5.1. Определение содержания общего азота.....	60
2.2.5.2. Определение содержания диоксида углерода.....	61
2.2.6. Методы определения массовой доли калия	62
2.2.7. Описание схемы лабораторной установки	62
2.2.8. Способ получения сложных NPK-удобрений.....	64
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	67
3.1. Минералогическое исследование и определение химического состава образца бедного апатита месторождения Лаокай	67
3.1.1. Исследование морфологии образца	67
3.1.2. Определение фазового состава	68
3.1.3. Определение элементного состава образца.....	71
3.1.4. Определение гранулометрического и химического состава образца.....	72
3.2. Кинетические закономерности кислотного разложения бедной апатитовой руды месторождения Лаокай	75
3.2.1. Изучение кинетики азотнокислотного разложения апатита Лаокай.	75
3.2.1.1. Влияние перемешивания на процесс разложения апатита Лаокай.....	76
3.2.1.2. Влияние исходной концентрации азотной кислоты на процесс разложения апатита Лаокай.....	78
3.2.1.3. Влияние температуры на процесс разложения азотной кислотой апатита Лаокай.....	82

3.2.2. Изучение кинетики азотнофосфорнокислотного разложения апатита Лаокай.....	89
3.2.2.1. Расчет показателей (ионной силы раствора и коэффициентов активности) в процессе разложения фосфатного сырья смесью HNO_3 и H_3PO_4	90
3.2.2.2. Влияние исходной концентрации кислот на процесс разложения апатита Лаокай.....	92
3.2.2.3. Влияние температуры на процесс разложения азотнофосфорнокислотного апатита Лаокай.....	95
3.2.3. Изучение кинетики выщелачивания Fe(III) и Al (III) в процессе азотнокислотного разложения апатита Лаокай.....	100
3.2.3.1. Азотнокислотный способ разложения.....	101
3.2.3.2. Азотнофосфорнокислотный способ разложения.....	106
3.3. Исследование процессов фильтрации реакционных суспензий.....	108
3.4. Нейтрализация кислотных суспензий аммиаком и введение добавки соли калия.....	112
3.4.1. Изменение химического состава реакционных суспензий.....	112
3.4.2. Регулирование подвижности фосфора в комплексных удобрениях, получаемых из апатита Лаокай.....	114
3.5. Гранулирование и сушка NPK-удобрений, определение их физико-механических свойств.....	120
3.5.1. Гранулирование и сушка NPK-удобрений.....	121
3.5.2. Прочность гранул и гигроскопические характеристики продуктов.....	121
3.5.3. Рентгенофазовый и химический анализ NPK-удобрений, технологическая схема их получения.....	124
ВЫВОДЫ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

ВВЕДЕНИЕ

Урожайность сельскохозяйственных культур непосредственно связана с содержанием макро- и микропитательных элементов в почве, что обеспечивается внесением в нее соответствующих минеральных удобрений. Фосфорсодержащие компоненты, входящие в состав удобрений в виде солей ортофосфорной кислот, а также органических соединений, содержащих фосфор способствуют повышению морозоустойчивости растений, развитию корней и меристем [1].

Мировая потребность в минеральных удобрениях возрастает пропорционально росту численности населения. Годовое потребление фосфатного сырья к концу 2010 г достигло 166 млн. т. и продолжает увеличиваться [2]. Следствием этого является усугубление незамкнутости фосфорного цикла [3]. Несмотря на огромные мировые запасы фосфатных руд, они относятся к исчерпаемым ресурсам и естественный возврат фосфора в природный цикл не может компенсировать его расход. По разным оценкам, истощение богатых фосфатных руд, эксплуатируемых в настоящее время, может произойти в течение 60–130 лет [4], 61 года [5], 93 лет [6], 69–100 лет [7]. По сравнительно пессимистическому прогнозу примерно 40-60% имеющихся ресурсов могут быть выработаны уже к 2100 году [8].

На территории Вьетнамской социалистической республики имеются значительные запасы апатита – фосфатного сырья магматического происхождения. Месторождение расположено в провинции Лаокай вдоль правого берега реки Хонга от Лунпо-Батсат до Баоха. Протяженность рудного массива составляет 100 км и имеет ширину от 1 до 4 км. Производство апатита согласно плану, утвержденному Правительством Вьетнама, в период с 2015 по 2020 год составит 8.000 т/год. Из этого количества на эксплуатируемую руду 1 класса приходится 900 тыс. т/год, 3 класса – 6.000 тыс. т/год, 2 класса – 1.100 тыс. т/год. В последующий период 2020 – 2030 гг плановое производство апатита составит 11.000 тыс. т/год, из которых эксплуатация руды 1 класса составит 900 тыс. т/год, 3 класса - 6.900 тыс. т/год, а 2 - 3.200 тыс. т/год [24].

Приведенная динамика показывает растущий спрос на удобрения и предполагает увеличение мощности промышленных предприятий, перерабатывающих апатитовую руду. Ввиду более масштабной эксплуатации апатитовой руды 1 и 3 класса и истощения ее запасов, для сохранения мощности отрасли фосфорных удобрений требуется всестороннее изучение состава и свойств бедной апатитовой руды 2 класса и исследование возможности ее вовлечения в производство сложных удобрений.

Цель работы: азотнокислотная переработка бедного апатита месторождения Лаокай.

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

1. Определение фракционного, фазового и химического состава представительного образца бедной руды месторождения Лаокай 2-го класса и оценка возможности его обогащения первичными методами.

2. Изучение влияния физико-химических факторов на кинетику азотнокислотного и азотнофосфорнокислотного разложения исследуемого образца и определение оптимальных параметров процессов.

3. Определение технологических параметров стадии аммонизации кислотной вытяжки, смешения с калийной солью, грануляции и сушки при получении NPK-удобрений.

4. Определение физико-химических и механических характеристик полученных образцов удобрений.

5. Разработка рекомендаций к техническому оформлению процесса получения сложных удобрений из бедного апатита Лаокай.

Научная новизна работы:

1. Получены новые экспериментальные данные о составе, свойствах и особенностях представительного образца бедного апатита месторождения Лаокай 2-го класса.

2. Исследована кинетика разложения сырья сильными минеральными кислотами и установлено влияние физико-химических факторов: температуры (в диапазоне $20 \div 50^\circ\text{C}$), концентрации HNO_3 ($0,05 \div 10\text{M}$), отношения Ж:Т ($1:0,005$

до 3:1) и размера частиц (в диапазоне 0,04÷3,0 мм) на степень извлечения основного компонента и примесей.

3. Обоснован способ эффективной технологии переработки бедной руды азотно- и азотнофосфорнокислотным способом. Установлено, что разложение апатита Лаокай происходит по сходному кинетическому механизму, реакции протекают во внешнедиффузионной области, кажущиеся значения кинетических параметров процессов близки: $n=2$; $k=0,013\div 0,091$ (моль/л)⁻¹·с⁻¹; $\gamma^{\Delta t/10} < 2$; $E_{\text{акт}} = 48,09\div 48,75$ кДж/моль.

4. Установлено влияние условий аммонизации азотнокислотной вытяжки на вид соединений фосфора в готовом продукте и определен технологический режим, исключающий потери целевого компонента.

5. Определены физико-химические свойства полученных NPK-удобрений: концентрация основных компонентов, влагосодержание, статическая прочность гранул.

Практическая значимость работы:

1. Обоснован азотнокислотный способ получения NPK-удобрений пролонгированного действия, определены технологические режимы отдельных стадий процесса: разложения апатита Лаокай 2-го класса, аммонизации полученной азотнокислотной вытяжки и введения в нее калийной соли.

2. Рассчитаны и практически подтверждены расходные коэффициенты для получения удобрений сбалансированного состава N:P:K=1:1:1.

3. На основании результатов кинетического эксперимента показана возможность использования модернизированной технологической схемы производства NPK-удобрений для переработки апатита Лаокай 2-го класса азотно- и азотнофосфорнокислотными способами.

4. Определены физико-механические характеристики образцов NPK-удобрений пролонгированного действия с суммарным содержанием питательных компонентов 31÷45%.

Методология и методы исследования. Методология представленной работы основана на использовании ионометрического и фотометрического методов

анализа для корректной интерпретации данных кинетического эксперимента. Обработку результатов параллельных опытов проводили с помощью методов математической статистики. Дополнительные исследования проводились при использовании современного аттестованного оборудования и стандартных методов анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты аналитического определения химического, фазового и фракционного составов апатита Лаокай 2-го класса.
2. Результаты кинетических исследований кислотного разложения, определение кинетических параметров процесса: n , k , $\tau_{1/2}$, E , обоснование выбора оптимальных условий разложения при азотнокислотном ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{H}^+}=1,0\text{ M}$; $d_{\text{част}\cdot\text{ап.}}=0,04\div 3,0\text{ мм}$; $\omega=120\text{ мин}^{-1}$) и азотнофосфорнокислотном способах ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{H}^+}=1,0\text{ M}$; $d_{\text{част}\cdot\text{ап.}}=0,04\div 3,0\text{ мм}$; $\omega=120\text{ мин}^{-1}$)
3. Технологические параметры стадий кислотного вскрытия, аммонизации кислой пульпы, внесения дополнительного питательного компонента, обеспечивающие получение NPK-удобрений с заданными свойствами.
4. Характеристики экспериментальных образцов NPK-удобрений: химический и фазовый состав, влагосодержание, прочность гранул.
5. Технологическое оформление процесса получения NPK-удобрений с учетом особенностей апатита Лаокай 2-го класса.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования прецизионного лабораторного оборудования, современных физико-химических методов исследований, стандартных методов анализа, высокой сходимости экспериментальных результатов, применения математических методов обработки анализируемой информации.

Личный вклад автора:

Автор диссертации принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментальных исследований, аналитическом контроле процесса на всех стадиях переработки сырья, обработке и систематизации полученных данных, подготовке материалов исследований к публикации.

Обсуждение экспериментальных данных, подготовку и оформление материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях проводилось совместно с научным руководителем.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в Российском химико–технологическом университете им. Д.И. Менделеева в период 2018–2021 гг.

Апробация результатов работы: Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на Российских международных конференциях: «XIV-XVI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, ноябрь, 2018-2020 г.); четвертом, пятом, шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», РАН, Москва, 2018 – 2020 гг.

Публикации: По материалам диссертационного исследования опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, из них 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы, 51 рисунок. Список литературы включает 132 публикации отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» в пунктах 1, 2, 3, 4 формулы специальности и пункте 1, подпунктах 1.2, 1.4 области исследований.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Фосфатное сырье, виды и ресурсы

Основным источником фосфатного сырья являются апатитовые и фосфоритовые руды, причем большую часть из них, примерно 95% от мировых ресурсов фосфатного сырья, составляют месторождения фосфоритов [11]. По природе происхождения фосфатных руд, в соответствии с их современной классификацией, выделяют пять основных видов: а) магматические запасы; б) морские осадочные запасы; в) биогенные отложения; г) метаморфические запасы; д) фосфатные запасы, сложившиеся в результате выветривания.

В зависимости от географического положения месторождений фосфатные руды отличаются физико-химическими свойствами: минералогическим составом, кристаллической структурой основного вещества и примесей.

Апатит представляет собой жёлто-зелёный или зеленоватый, реже бесцветный, минерал с кристаллами в форме шестигранных призм. Общая химическая формула апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X – фтор, хлор, гидроксильная группа; фосфориты представлены осадочными породами, состоящими из кристаллических и аморфных фосфатов кальция с примесями кварца, глинистых частиц и прочих минералов.

Апатит как акцессорный минерал встречается во всех интрузивных, многих метаморфических, осадочных и даже эффузивных породах. В апатитовых и фосфоритовых рудах он является основным фосфорсодержащим минералом. В апатитовых рудах он обычно ассоциирует с нефелином, эгирином, диопсидом, ильменитом, сфеном, а также с карбонатами и другими эндогенными минералами. Изоморфные замещения в структуре апатита (фосфора углеродом и атома кислорода гидроксидом фтором или хлором), связаны со специфическими условиями зарождения фосфоритных руд, образовавшимися в результате совместного осаждения фосфатов с карбонатными и силикатными породами природного и биологического происхождения [12-14].

В фосфоритовых рудах - осадочных горных породах (глинистых, песчаных, карбонатных и др.), состоящих на 1/3 и более из фосфатов кальция (12 % P_2O_5 и более) присутствуют также кварц, халцедон, опал, кальцит, доломит, глауконит и другие минералы.

Установлено пять основных разновидностей апатита, слагающих промышленные руды: фторапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; франколит – $Ca_{10-x-y}Na_xMg_y(PO_4)_{6-z}(CO_3)_zF_{0,4z}F_2$; курскит – $Ca_{10}P_{4,8}C_{1,2}O_{22,8}F_2(OH)_{1,2}$; гидроксилapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; карбонатапатит – $Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2$, коллофан $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot nCa(CO_3,F_2,O) \cdot xH_2O$, и др. [12]. Между фторапатитом и курскитом стоит изоморфный ряд франколита, с общей формулой $Ca_{10-n/2}[PO_4]_{6-n}(CO_3)_n(F,OH)_2 \cdot 2H_2O$ [16,17]. Фосфатным минералам характерен широкий диапазон замещения всех компонентов [9, 10]. Фосфор замещается углеродом, стронцием, серой, кремнием; фтор – гидроксильной группой; кальций – натрием, стронцием и алюминием. Возможны и другие замещения в виде: U, TR, Sr, реже V, Ti, Zr, Au, B, Li, Pb, As, Ag, Mo, Ni, Co, Se. Следует отметить, что уран входит в кристаллическую решетку апатитовых минералов и его содержание варьируется от 0,0001 до 0,052 %. Редкие земли (иттрий и церий) и стронций присутствуют в осадочных фосфоритах в количестве соответственно 0,06–0,10 и 0,02–0,36 %. [15].

По содержанию P_2O_5 фосфатные руды классифицируют на: очень богатые (> 35% P_2O_5), богатые (28÷35% P_2O_5), среднего качества (18÷28% P_2O_5), бедные (10÷18% P_2O_5), очень бедные (5÷10% P_2O_5), фосфатсодержащие (0,5÷5% P_2O_5) [11].

По типу фосфоритных руд различают [18]: желваковые (50,8%), зернисто-ракушечные (44,8%), пластовые (4,4%), отличающиеся друг от друга составом.

Несмотря на широкую распространенность фосфоритов в мире, месторождения, имеющие промышленные запасы образуются не часто. Тем не менее, эти запасы выявлены более чем в 65 странах мира. Наиболее важной из фосфоритоносных провинций является Аравийско-Африканская, содержащая более половины мировых запасов фосфоритов, отличающихся высочайшим

качеством [19; 20]. Запасы собственно апатитовых руд известны лишь для 10-12 месторождений. В остальных апатит присутствует в качестве компонента комплексных апатит магнетитовых, редкоземельных и прочих руд [19]. В некоторых странах (Марокко, Тунис, Иордания) на фосфатную промышленность приходится большая часть ВВП страны [22]. Согласно бюллетеню [21], мировое потребление фосфора в пересчете на P_2O_5 вырастет с 44,5 млн. тонн в 2016 до 48,9 млн. тонн в 2020. Наименьшими запасами из всех крупных регионов обладает Европа. Фосфориты известны во многих европейских странах, однако почти везде их запасы невелики. Почти все месторождения апатитсодержащих комплексных руд сосредоточены в скандинавских странах [19]. Ведущие страны-импортеры сложных удобрений прогнозируют существенный рост объемов потребления и, как следствие, импорта. Одной из основных причин является рост посевных площадей в основных странах потребления и, соответственно, потребностей в минудобрениях [23].

1.2. Классификация, добыча и потребление апатита месторождения Лаокай

Вьетнамская Социалистическая Республика обладает значительными запасами фосфатного сырья. Крупнейший апатитовый рудник Лаокай площадью 45,56 кв. км. расположен вдоль правого берега реки Хонга от Чинчуонга до Тамдинь (Баоха), его протяженность составляет более 100 км (рисунок 1.1).

Апатитовое месторождение Лаокай включает осадочные и выветренные руды. Общими минералами осадочных и выветренных массивов являются апатит, мусковит, кварц, кроме них осадочные породы содержат кальцит и доломит, а породы выветривания - фенспал. В зависимости от соотношения осадочных и выветренных руд, их физико-химические свойства (цвет, плотность, гигроскопичность и др.) существенно отличаются [24].

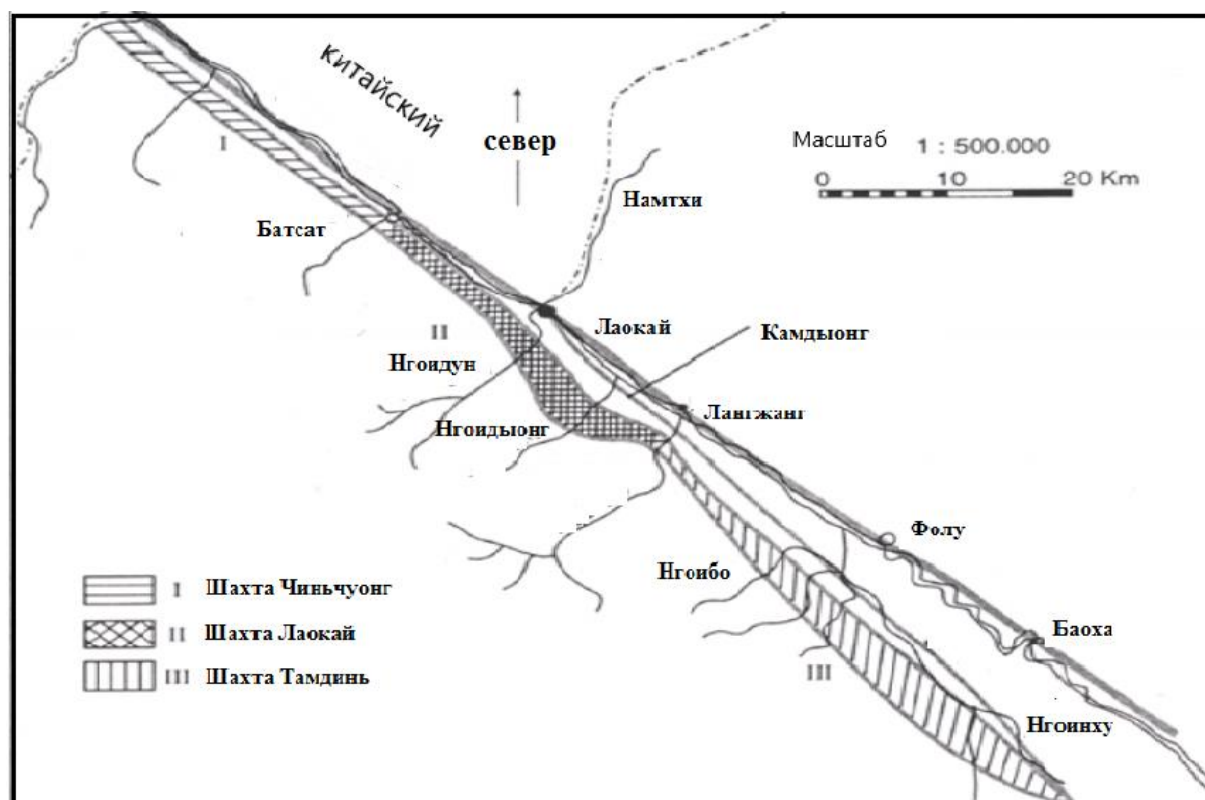


Рис 1.1- Апатитовое месторождение Лаокай.

Промышленная эксплуатация рудника Лаокай началась в 1940 году. По содержанию основного компонента добываемая руда разделяется на 4 типа. Концентрация P_2O_5 в первом виде руды составляет $28 \div 36 \%$, во втором – $(20 \div 26)\%$, в третьем – $(12 \div 18)\%$ и четвертом – $(10 \div 13)\%$.

По данным геологоразведки и прогнозирования Социалистической Республики Вьетнам, представленным в таблице 1.1, видны темпы истощения наиболее богатых типов руды [24].

Таблица 1.1- Запасы апатитовой руды месторождения Лаокай по данным геологоразведки

Запасы, тыс. тонн	Класс руды			
	1	2	3	4
На 31 декабря 2011	55.730	823.750	246.250	1.478.500
На 31 декабря 2013	34.067	705.751	212.427	1.380.740
На 31 декабря 2016	19.548	603.524	170.285	1.271.680

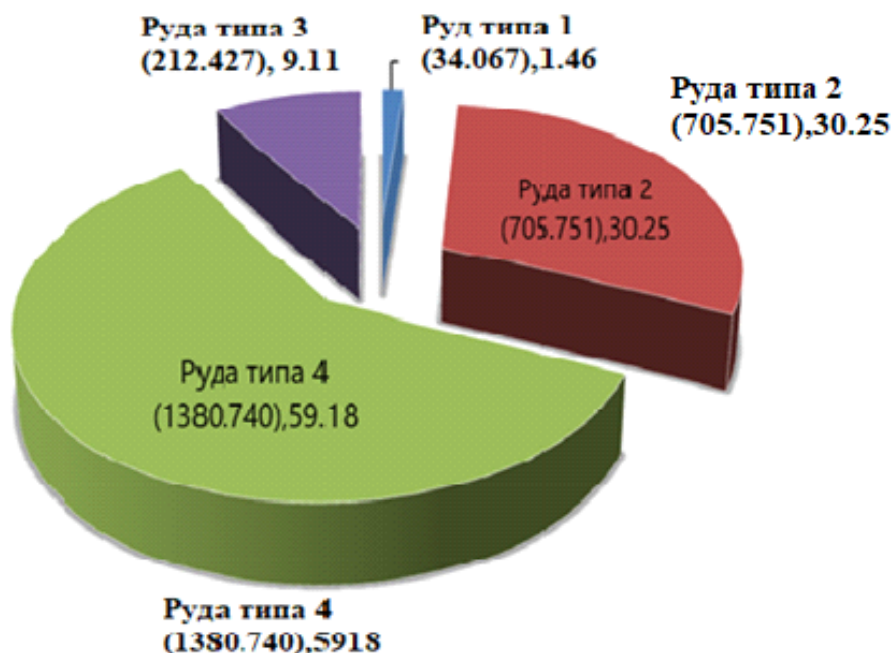


Рис 1.2- Резерв апатитовой руды Лаокай по состоянию на 31.12.2013.

Во Вьетнаме, так же как и во всем мире, около 80% запасов фосфатной руды используется для производства удобрений и около 20% используется для других целей, например, для производства желтого фосфора и кормов для животных. Следует отметить, что Вьетнам занимает второе место в мире по производству и экспорту риса, сохранение и увеличение объемов производства которого невозможно без использования на возделываемых площадях минеральных удобрений, полученных из отечественной апатитовой руды.

В связи с этим изучение состава и свойств руды более низких классов для вовлечения их в переработку на минеральные удобрения представляется актуальным.

1.2.1. Минеральный и химический состав апатитовой руды месторождения Лаокай и направления ее использования

В работе авторов [113-115, 117] приводятся сведения о минеральном (таблица 1.2) и химическом составе (таблица 1.3) руды месторождения Лаокай соответствующей классификации (таблица 1.1).

Таблица 1.2- Минеральный состав апатитовой руды Лаокай

Наименование минерала	Содержание (%) в руде			
	Тип 1	Тип 2	Тип 3	Тип 4
Апатит	90÷98	60÷70	45÷55	30÷40
Кварц	1÷7	2÷7	23÷30	30÷35
Мусковит	1÷2	1,6÷2	5÷7	1.5÷4
Гидроксид железа и марганец	2÷3	1÷3	3÷5.5	4÷6
Кальцитовый доломит	-	25÷30	1÷5	1÷3
Органическое вещество	-	-	5÷7	0.5÷1
Гидроксид алюминия	-	-	8	-

Таблица 1.3- Химический состав апатитовой руды Лаокай

Состав	Содержание (%) в руде			
	Тип 1	Тип 2	Тип 3	Тип 4
P_2O_5	28 ÷ 36	20 ÷ 26	14 ÷ 16	10 ÷ 13
SiO_2	7 ÷ 24	6 ÷ 12	44 ÷ 48	22 ÷ 28
CaO	33 ÷ 37	37 ÷ 43	18 ÷ 20	27 ÷ 29
MgO	0,4 ÷ 0,7	4,8 ÷ 6,8	1,4 ÷ 1,6	6,8 ÷ 9,2
F	1,8 ÷ 2,5	1,5 ÷ 1,7	-	-
MnO_2	0,5 ÷ 0,7	0,4 ÷ 0,5	0,2 ÷ 0,7	0,3 ÷ 0,5
CO_2	0,3 ÷ 0,7	6,4 ÷ 12,4	0,4 ÷ 0,5	13 ÷ 17
H_2O	8 ÷ 27	7 ÷ 13	52 ÷ 57	24 ÷ 32

и некоторые области ее применения:

- 1-ый тип представляет собой в основном мономинеральную апатитовую руду с содержанием фосфатного вещества 28÷36% в пересчете на P_2O_5 .
- 2-ой тип: апатитодоломитовая руда, не подвергшаяся выветриванию, с содержанием P_2O_5 , составляющим 18÷26%, в настоящее время используется для производства плавленного фосфата.
- 3-ий тип: апатит - кварцевая руда в выветренном разрезе с содержанием P_2O_5 12÷18% в среднем 15%.
- 4-ый тип: апатитокварцевослюдяная руда выветренной части с содержанием P_2O_5 8÷10%.

Относительно классификации апатитов Лаокай есть и другие мнения, например, апатитовая руда Лаокай делится на 4 типа (тип 1 > 37% P_2O_5 ; тип 2 от 28 до 36% P_2O_5 ; тип 3 от 22÷27% P_2O_5 ; тип 4 ниже 18%) [116], а согласно исследованию авторов [114] апатит Лаокай по минеральному составу делится на 5 категорий. Разница в минеральном и химическом составах апатита Лаокай, как указано выше, обусловлена местом залегания и соотношением магматического, осадочного и выветренного типов руд.

1.2.2. Характеристика апатита Лаокай 2-го типа

Апатитовая руда Лаокай 2-го типа - апатит-доломитовый тип - составляет большую часть запасов полезных ископаемых. Они представляют собой очень твердые, серые, сине-серые или темно-серые каменные блоки, состоящие из макро- и микрочастиц [114,115]. Апатит имеет вид округлых удлинённых частиц размером 0,05÷0,07 мм, сцементированных карбонатными минералами. К ним относятся доломит и кальцит, следует отметить, что в основном – это доломит с небольшой примесью кальцита. Обычно частицы имеют форму мелких и средних кристаллов со сравнительно узким распределением по размеру от 0,08 до 0,15 мм, иногда до 0,3÷1,2 мм.

Кварц в значительной степени создает неполные тела размером от 0,04 до 0,15 мм, расположенные между частицами апатита. Скаполит и мусковит присутствуют в незначительных количествах. Пиритный минерал является типичным признаком апатит-доломитовой руды, который также создает небольшие неполные тела включения [115]. Минеральный состав апатитовой руды типа 2 в некоторых районах Вьетнама приведен в таблице 1.4 [117], а химический состав приведен в таблице 1.5 [118].

Таблица 1.4- Минеральный состав руды апатита 2-го типа
различных районов месторождения Лаокай (%)

Наименование минерала и его содержание, %	Название региона				
	МоКок	ЛангКок	ЛангКанг	КамДуонг	НхакСон
Апатит	73,9	62,4	61,2	54 ÷ 64	40 ÷ 60
Кварц, мусковит	4,8	6,1	7,5	3,3 ÷ 11,7	2 ÷ 15
Доломит	8,0	24,1	23,7	24,2 ÷ 32,4	1 ÷ 2
Кальцит	8,2	7,0	5,4	6,6 ÷ 9,2	30 ÷ 60
Другие			2,4	1,0 ÷ 2,5	1,5 ÷ 4,0

Таблица 1.5- Химический состав апатитовой руды 2-го типа
различных районов месторождения Лаокай

Название региона	Содержание компонента в руде (%)									
	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	F	CO ₂	П.М.П.П	Н.О
МоКок	27,57	0,96	0,82	4,71	-	-	-	11,11	-	5,67
ЛангКок	26,40	1,50	0,81	5,48	0,31	44,55	2,21	-	12,38	5,92
ЛангКанг	25,12	1,33	0,79	5,27	0,45	44,04	2,12	-	13,00	7,93
КамДуонг	26,58	1,40	1,00	5,74	0,54	42,94	2,05	-	13,46	7,07
НхакСон	21,39	1,52	1,20	6,39	0,37	29,9	2,23	5,69	-	8,98

Из анализа литературных данных следует, что запасы апатитовой руды 2-го типа во Вьетнаме очень значительны и составляют порядка 705.751 млн. тонн. Известные в настоящее время технологии ее переработки на фосфорные удобрения относятся либо к термическому способу, либо к производству желтого фосфора. В соответствии с термической технологией переработки фосфатную руду сжигают при высоких температурах, поэтому из-за высокой энергоемкости и сложности расширения масштабов ее производства не перспективно. Эти факты указывают на необходимость исследования возможности использования апатитовой руды Лаокай 2 типа для сохранения масштабов производства фосфорной промышленности.

1.3. Методы кислотной переработки фосфатных руд

Основным способом получения фосфорных удобрений является кислотная технология переработка фосфатного сырья, серная, азотная и фосфорная кислоты наиболее широко используются для этих целей, так же в небольшой степени применяется соляная кислота.

В настоящее время низкосортное сырье используется, главным образом, не как самостоятельный компонент, а как добавка к высокосортному сырью при производстве экстракционной фосфорной кислоты или суперфосфата [25; 28]. Проводимые исследования направлены на поиск эффективных путей прямой переработки фосфоритов на фосфорсодержащие, в том числе сложные удобрения, и экстракционную фосфорную кислоту [27- 29].

1.3.1. Азотнокислотный способ разложения

Азотнокислотная технология позволяет использовать первичное технологическое сырье и полностью переработать его в ликвидные продукты, в том числе, в НРК-удобрения. В отличие от сернокислотной технологии, в процессах азотнокислотной переработки фосфатов не только используется химическая энергия кислоты для разложения природного фосфата, но в удобрение одновременно вводится дополнительный питательный компонент — нитратный азот. Азотнокислотные методы позволяют перерабатывать относительно бедное фосфатное сырье соким содержанием примесей и организовать процесс по безотходной технологии с превращением всех составных частей природных фосфатов в полезные продукты. Азотнокислотная переработка фосфатов заключается в разложении природного фосфата азотной кислотой и последующей переработке полученного раствора — азотнокислотной вытяжки, представляющей собой раствор нитрата кальция и фосфорной кислоты с набором растворимых примесей.

Недостатком этого способа является необходимость удаления из азотнокислотной вытяжки части кальция (нитрат кальция в продуктах приводит к увеличению гигроскопичности) или частичного его связывания в нерастворимые

соли. В последнем случае приходится выпускать удобрения с пониженной концентрацией питательных веществ из-за присутствия в продуктах большого количества балластной примеси – сульфата кальция. Кроме того, наличие избытка кальция в азотнокислотной вытяжке не позволяет простыми путями получать удобрения, в которых фосфор был бы полностью в водорастворимой форме.

Несмотря на это, азотнокислотная переработка фосфатов применяется в довольно широких масштабах. Особенное распространение этот метод получил в западноевропейских странах, которые не располагают ресурсами серного сырья, необходимыми для промышленного сернокислотного способа переработки фосфатов.

К преимуществам азотнокислотного разложения следует отнести:

1. Возможность гибкой схемы получения NPK-удобрений в соответствии с рыночной конъюнктурой и производством различных марок продукта;
2. Возможность производства NPK-удобрений с содержанием необходимых микроэлементов и стимуляторов роста растений;
3. Использование ограниченного круга первичного технологического сырья (природный газ, фосфатное сырье, хлористый калий) с управлением производственными издержками по переделам аммиака, азотной кислоты и конечных удобрений [23].

Благоприятным фактом использования азотнокислотной технологии вскрытия является возможность использования в ходе разложения не только химической энергии кислоты, но и насыщения продукта питательным компонентом азотом, благодаря нитрат-аниону. Не менее важным преимуществом также является значительно меньшее значение содержания полуторных оксидов в фосфоритной руде при азотнокислотной переработке за счет их меньшей растворимости в азотной кислоте [12].

Механизм процесса азотнокислотного вскрытия фосфоритов достаточно сложен, что объясняется поликомпонентным составом сырья, процесс разложения которого описывается приведенными ниже основными реакциями:



Содержащиеся в фосфатах примеси — карбонаты кальция и магния, оксиды железа, алюминия и редкоземельных элементов — взаимодействуют с азотной и фосфорной кислотами с образованием соответствующих нитратов и фосфатов:



Оксиды алюминия, железа (III) и железа (II) разлагаются с образованием нитратов:



где R – Fe, Al.

Образующиеся в результате фосфаты алюминия и железа относятся к малорастворимым в воде соединениям и плохо усваиваются растениями. При этом, оксид алюминия является менее вредной примесью [12; 31].

При наличии в фосфатах примесных минералов, содержащих соединения двухвалентного железа, последние окисляются азотной кислотой с восстановлением азота до газообразного диоксида:

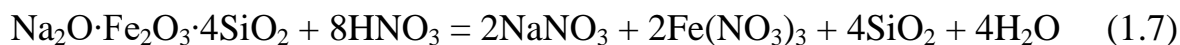
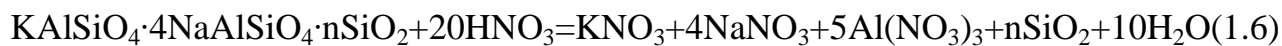


Органические примеси сырья также восстанавливают азот до NO_2 . Выделение в твердую фазу малорастворимых фосфатов, а в газовую — оксидов азота приводит к потерям питательных веществ. Фторид водорода частично переходит в газовую фазу, другая его часть взаимодействует с кремниевой кислотой, образующейся при разложении сопутствующих фосфатам силикатных минералов, и обычно остается в растворе в виде H_2SiF_6 .

Помимо оксида железа (II), источниками оксидов азота являются органические примеси, восстанавливающие азотную кислоту, а так же сама техническая азотная кислота, содержащая некоторое количество диоксида азота. Одним из способов устранения выделения диоксида азота является добавка карбамида (мочевины) к реакционной массе. Карбамид вступает во взаимодействие с оксидами азота, содержащимися в азотной кислоте, и выделяющимися в ходе ее реакции с восстанавливающими примесями

фосфатного сырья. Оксиды азота при этом разлагаются до элементарного азота [30].

Примеси нефелина, эгирина взаимодействуют с азотной кислотой в соответствии со следующими уравнениями:



Фосфорная кислота, образовавшаяся в ходе разложения, частично реагирует с полуторными оксидами и их производными, с образованием соответствующих малорастворимых солей:



При уменьшенной норме азотной кислоты часть сырья остается в неразложившемся состоянии, а среди продуктов преобладают фосфорная кислота и нитрат кальция. Фосфорная кислота в дальнейшем частично вступает во взаимодействие с неразложившимся сырьем. Разложение фосфатного сырья уменьшенной нормой кислоты описывается реакциями:



В обычных условиях реакции (1.9, 1.10) не протекают количественно, и в реакционных продуктах, вместе с монокальцийфосфатом, имеет место свободная фосфорная кислота [32].

При смешении природного фосфата со стехиометрическим количеством азотной кислоты, соответствующим содержанию CaO в апатите или CaO и MgO в фосфоритах, разложение постепенно замедляется вследствие накопления в растворе солей, нейтрализующих кислоты и уменьшающих разлагающую активность раствора — степень разложения достигает 98÷99 % лишь через 1,5÷2ч. Для сокращения длительности процесса его проводят при 2÷5 %-ном избытке азотной кислоты.

Авторы [31-34] приводят следующие оптимальные параметры процесса азотнокислотного разложения фосфоритов. Норма азотной кислоты в целях постоянства скорости процесса разложения берется с небольшим избытком,

2÷5%, в пересчете на содержание оксидов кальция и магния в фосфоритах. В ряде случаев, в зависимости от задач дальнейшей переработки кислотных вытяжек, избыток кислоты может быть увеличен до 20÷50%.

Обычно разложение природных фосфатов ведут при температуре 40÷50°C, которая является оптимальной. При уменьшении температуры ниже 40°C, разложение замедляется, а при превышении 50°C снижается вязкость раствора, уменьшается диффузия, и скорость разложения увеличивается. Однако следует отметить, что при этом увеличивается коррозия аппаратуры. Регламентируемая температура поддерживается в основном за счет теплового эффекта реакции. В ряде случаев предусмотрен подогрев или охлаждение азотной кислоты с помощью теплообменного оборудования. Концентрация азотной кислоты в пределах 30÷55% не оказывает существенного влияния на скорость процесса, а влияет на вязкость реакционных масс. При дальнейшем повышении концентрации степень извлечения P_2O_5 снижается, что объясняется повышением вязкости раствором и ухудшением условий подвода ионов водорода к поверхности взаимодействия.

Степень извлечения фосфора в раствор имеет слабую зависимость от концентрации исходной азотной кислоты. Как правило, в раствор переходит до 99% P_2O_5 , CaO, MgO и редкоземельных элементов, на много меньше – до 95% фтора, а полуторных оксидов – до 70%. По окончании разложения образуется кислотная суспензия, состоящая из кислот, солей и шлама в виде нерастворимого остатка (кварца, глинистых и других ограниченно растворимых в кислоте минералов). Количество нерастворимого остатка определяется химическим составом исходного сырья. При переработке апатитового концентрата в шлам переходит 60÷80% содержащегося в нем стронция, который может быть извлечен из шлама. Однако отделение шлама вследствие его коллоидных свойств весьма проблематично, поскольку он отличается устойчивостью к седиментации, при отстаивании образует плотный слой препятствующий эффективному разделению фильтрованием. Время разложения составляет до 30 мин. Установлено, что за это время CaO и P_2O_5 извлекаются практически полностью. Дальнейшее увеличение

времени взаимодействия приводит к дополнительному извлечению в жидкую фазу алюминия и железа.

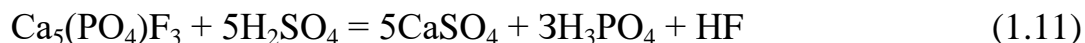
Утилизация соединений фтора при азотнокислотной переработке фосфатов также представляет определенные трудности, и объясняется переходом в раствор в виде H_2SiF_6 большей части фтора, содержащегося в фосфатах. Выделение фтора из реакционных систем методом осаждения, осуществляется с помощью введения избыточного количества NaNO_3 или Na_2CO_3 . Так, для образования и осаждения Na_2SiF_6 необходимо введение ионов натрия в количестве 300 % от стехиометрического 80- 85 % фтора, содержащегося в растворе. Кристаллический осадок Na_2SiF_6 отстаивается и выделяется из раствора методом фильтрования. В условиях азотнокислотной переработки 1 т апатитового концентрата получается 63 кг Na_2SiF_6 [126].

Установлено, что в указанном диапазоне температур и концентраций реакция кислотного разложения сырья протекает преимущественно в диффузионной области. Для фосфорита Каратау энергия активации реакции имеет значение 14,3 кДж/моль [41]. Для ряда других образцов фосфоритов приводятся значения, близкие друг к другу и лежащие в пределах 20 кДж/моль [30]. Так, для азотнокислотного разложения Кимовского фосфорита (16,1÷18% P_2O_5 , 11,5÷12,0% Fe_2O_3 , 6,2÷7,0% Al_2O_3 , 23,9÷25,3% н.о.) за 30 мин достигается степень разложения, превышающая 98%, оптимальная температура составляет 40÷47 °С; увеличение нормы кислоты до 115÷120% резко повышает степень извлечения P_2O_5 , дальнейший рост избытка кислоты выше 20÷30% от стехиометрической нормы не оказывает значительного влияния на процесс исследуемого образца [35].

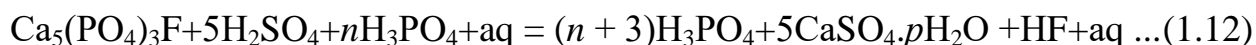
В работах авторов [123, 124, 125] было отмечено, что присутствие фтора и магния в кислотной вытяжке впоследствии, при аммонизации последней, способствует увеличению содержания P_2O_5 в водорастворимой форме, что по их мнению связано с образованием малорастворимых соединений MgF_2 , $\text{MgF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$, CaF_2 .

1.3.2. Сернокислотный способ разложения

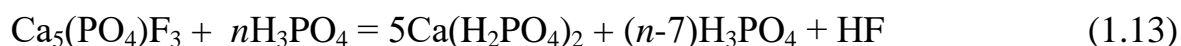
При обработке фосфата серной кислотой при повышенной температуре он разлагается с образованием раствора фосфорной кислоты:



Для обеспечения необходимой подвижности суспензии, образующейся при смешении порошкообразного фосфатного сырья с серной кислотой, весовое отношение между жидкой и твердой фазами (Ж:Т) поддерживают в пределах (2,5÷3,5):1. Серная кислота смешивается с раствором разбавления, который представляет собой раствор фосфорной кислоты, который получается в результате промывания водой кристаллического осадка сульфата кальция (реакция 1.11), содержащего захваченную кристаллами экстракционную кислоту. Таким образом, разложение апатита происходит смесью серной и фосфорной кислот, концентрация ионов водорода в смеси зависит от соотношения кислот. Присутствие в реакционной массе фосфорной кислоты, влияет не только на активность раствора, но и на кристаллизацию сульфата кальция. Процесс описывается уравнением:



Процесс разложения идет в две ступени в том случае, если фосфат предварительно смешивают с раствором разбавления, а затем добавляют серную кислоту, тогда сырье частично взаимодействуя с фосфорной кислотой образует кислую соль:



А при последующем добавлении к реакционной смеси серной кислоты ионы кальция осаждаются из раствора:

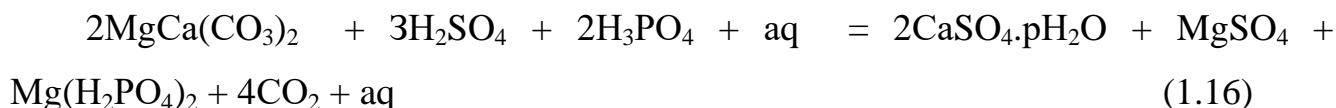


При этом серная кислота разлагает оставшуюся часть сырья, не прореагировавшего с фосфорной кислотой. Одновременно с фосфатным минералом разлагаются и другие примеси, входящие в состав сырья. Карбонаты

кальция, присутствующие в природных фосфатах, разлагаются согласно суммарному уравнению:



При разложении смесью кислот доломита, а также силикатов магния, в раствор переходят сульфат магния и мономагнийфосфат:



Кислоторастворимые силикаты (нефелин, глауконит, каолин, силикаты магния) в результате взаимодействия с кислотами выделяют кремневую кислоту. Последняя реагирует с фтористым водородом, образуя SiF_4



Часть SiF_4 удаляется в газообразном виде, другая же превращается в кремнефтористоводородную кислоту



которая остается в растворе. Количество выделяющегося газообразного SiF_4 зависит от температуры процесса и концентрации серной и фосфорной кислот: с их увеличением возрастает парциальное давление пара SiF_4 над растворами H_2SiF_6 в смеси кислот, и степень выделения фтора в газообразную фазу растет.

Кремнефтористоводородная кислота в растворе частично взаимодействует со щелочами (нефелина, глауконита и других кислоторастворимых минералов), образуя малорастворимые кремнефториды натрия или калия. При концентрировании фосфорной кислоты кремнефтористоводородная кислота частично разлагается на SiF_4 и HF . При сернокислотной экстракции до 75% фтора переходит в раствор и около 20% - в газовую фазу.

Окислы железа и алюминия (R_2O_3) переходят в раствор и реагируют с фосфат-ионами:



Природные фосфориты с высоким содержанием оксидов алюминия и железа непригодны для сернокислотного метода переработки фосфатного сырья из-за сравнительно малого значения их растворимости. Особенно вредна примесь

железа (растворимость его в 16÷ 20%-ной фосфорной кислоте при 70÷80° не превышает 2%), которая приводит к образованию пересыщенных растворов и выпадению осадка фосфата железа, в результате чего часть экстрагированной P_2O_5 теряется. В присутствии 2÷3% иона SO_4^{2-} фосфорнокислотные растворы, содержащие фосфаты железа сохраняют стабильность в течение длительного времени, если в природном фосфатном сырье, из которого они получены, выполняется условие: весовое отношение $Fe_2O_3:P_2O_5 < 0,12$. Практически для экстракции фосфорной кислоты применяют фосфаты, содержащие Fe_2O_3 не больше 8% от веса P_2O_5 . Растворимость фосфатов алюминия в фосфорной кислоте значительно выше, чем фосфатов железа; количество окиси алюминия в фосфатном сырье большей частью меньше, чем окислов железа. По этим причинам в условиях производства фосфорной кислоты находящиеся в ней фосфаты алюминия обычно не осаждаются.

Предварительное прокаливание фосфорита при 850÷1050°С уменьшает скорость растворения Fe_2O_3 и Al_2O_3 в фосфорной и серной кислотах. Фосфат же кальция при этом разлагается быстро. Расход серной кислоты в производстве фосфорной определяется стехиометрическим количеством, необходимым для связывания окиси кальция и магния. Для каждого вида фосфатного сырья экспериментальным путем находят отклонения от стехиометрической нормы, обусловленные присутствием минералов-примесей.

Основным методом переработки природного фосфатного сырья являются методы кислотной экстракции в тех или иных вариантах. Поскольку наиболее рациональной промышленной технологией получения экстракционной фосфорной кислоты является сернокислотное разложение апатитов - этот способ хорошо изучен [12; 33]. Наиболее широко применяется дигидратный метод, несколько менее распространен полугидратный, а ангидритный метод в промышленности пока не используется [12]. Комбинированные методы разложения апатита – полугидратно-дигидратный и дигидратно-полугидратный также применяются в промышленном масштабе. Исследована возможность

применения дигидратно-полугидратного метода для процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу с пониженным содержанием P_2O_5 23÷ 24% [36].

Наряду с общими закономерностями разложения апатита, разложение фосфоритов имеет свои особенности, которые определяются, главным образом, содержанием и природой примесей в фосфоритах. Природа фосфорита так же оказывает заметное влияние на скорость разложения. Основными продуктами реакции стехиометрического количества серной кислоты и фосфоритов являются сульфат кальция и ортофосфорная кислота. При взаимодействии серной кислоты с фосфоритом образуется малоподвижная, густая пульпа, разделить которую на жидкую и твердую фазы не удастся. В случае необходимости разделения твердой и жидкой фаз разложение фосфорита проводится в присутствии раствора разбавления, представляющего собой циркулирующий раствор фосфорной кислоты [33]. Фосфорную кислоту так же добавляют в целях обогащения продуктов питательным компонентом (P_2O_5), которого недостаточно в исходном сырье. Замена части серной кислоты на фосфорную позволяет получить продукт с требуемым качеством [37].

Несмотря на преобладание в промышленном производстве фосфорных удобрений сернокислотного способа экстракции, последнему свойствен ряд недостатков, в частности, образование больших количеств отходов в виде фосфогипса [38]. В случае разложения фосфоритов количество осадка увеличивается за счет нерастворимых примесей в исходном сырье. Кроме того, избыточное по сравнению с апатитом отношение CaO/P_2O_5 требует больших затрат кислоты на разложение и приводит к выделению большего количества фосфогипса [39]. Стоимость серной кислоты в сернокислотном процессе полностью входит в цену фосфатного компонента полученного удобрения, что приводит к удорожанию P_2O_5 в конечном продукте [40].

1.3.3. Солянокислотный способ разложения

Разложение фторапатита и примесей карбонатов соляной кислотой протекает по реакциям:



Из этих уравнений следует, что на 1 моль СаО требуется 2 моль НСl.

Фтористоводородная кислота реагирует с кремнекислотой, при этом получается H_2SiF_6 . В растворе образуются, кроме того, хлориды железа и алюминия и другие соединения, а при переработке апатитового концентрата - также хлориды редкоземельных металлов. Нерастворимый остаток состоит из неразложившихся минеральных примесей фосфатного сырья и нерастворимых продуктов их разложения (преимущественно SiO_2). Нефелин разлагается практически нацело с выделением в осадок кремнекислоты.

Общее содержание в пересчете на НСl:

Разложение природных фосфатов соляной кислотой целесообразно вести по непрерывной схеме в системе, состоящей из 3÷4 последовательно соединенных реакторов с подачей всех реагентов в первый реактор. Реакционная пульпа содержит очень небольшое количество нерастворимого остатка, который отделяется в сгустителе. Сгущенную пульпу фильтруют, осадок промывают водой в промывных сгустителях, на фильтрах или центрифугах. Вятские прокаленные фосфориты следует разлагать 10%-ной соляной кислотой при 20÷30 °С в течение 1 ч; в раствор переходит 97÷99% P_2O_5 и до 27% R_2O_3 . При этом получаются растворы, содержащие до 4,7% P_2O_5 и около 7,0% СаО.

Апатитовый концентрат тоже можно разлагать по непрерывной схеме 15%-ной соляной кислотой в течение 3 ч при 50°С. При большей концентрациях НСl выпадает осадок смеси фосфатов кальция в процессе частичной нейтрализации раствора, проводимой для выделения редкоземельных металлов, и в случае понижения температуры до 25°С. Конструкции аппаратов не отличаются от применяемых в сернокислотном способе производства экстракционной фосфорной кислоты. Для очистки растворов фосфорной кислоты от фтора производится осаждение кремнефторида натрия поваренной солью (4 кг NaCl на 100 л раствора). Осаждение ведут непрерывно в двух реакторах в течение 1 ч при 30÷40°С. При этом выделяется 74÷80% фтора в виде Na_2SiF_6 содержащего 50÷60%

фтора в пересчете на сухое вещество. Кремнефторид отделяют от раствора декантацией и промывают на фильтрах или центрифугах.

Возможно осаждение фосфатов редкоземельных металлов на 70÷80% при частичной нейтрализации первого водородного иона фосфорной кислоты (на 25÷50%) известняком или известью при 45÷50°C. Продолжительность реакции не превышает 1ч. Присутствие в растворе хлорида кальция улучшает выделение осаждаемых фосфатов. Получается разбавленная пульпа, которую сгущают в декантаторах. Промытый сухой осадок содержит до 40% редкоземельных окислов и загрязнен фосфатами кальция, полуторными окислами, соединениями фтора и др.

Разработан способ разделения фосфорной кислоты и хлористого кальция в солянокислых растворах. Фосфорную кислоту экстрагируют н-бутиловым или изоамиловым спиртом, содержащим HCl, в серии смесителей-отстойников; экстракцию ведут по принципу противотока. Вся H_3PO_4 и часть HCl переходят в спиртовую фазу (растворитель), $CaCl_2$ и остальная HCl — в водную фазу, из которой извлекают соляную кислоту. При последующей регенерации растворителя получается фосфорная кислота, содержащая 58% P_2O_5 и более чистая, чем при сернокислотном разложении фосфатов. Разложение фосфатного сырья соляной кислотой протекает с образованием хорошо растворимых веществ [13]: содержащиеся в фосфоритах карбонаты кальция и магния и соединения полуторных оксидов переходят в хлориды.

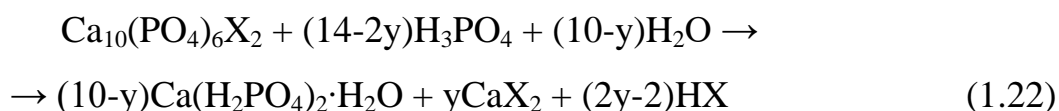
Скорость кислотного вскрытия растворами соляной кислоты весьма высока. Из вятских фосфоритов при 20÷30°C 10%-ная HCl извлекает в раствор 97÷99% P_2O_5 уже за 1 ч. При этом полуторные оксиды извлекаются в раствор в количестве, не превышающем 27%. [13]. К настоящему времени солянокислотный метод разложения фосфатного сырья по ряду причин не нашел широкого применения. Чаще всего внимание обращается на создание в процессе переработки коррозионно-активной среды. Основной проблемой ограничивающей распространение метода является необходимость утилизации

или использования побочного продукта солянокислотного разложения фосфатов – хлорида кальция. В настоящее время, при крупнотоннажности промышленных предприятий по производству минеральных удобрений, невозможно найти применение всему образующемуся хлориду кальция. В то же время, дешевизна соляной кислоты и необходимость ее утилизации в качестве побочного продукта тех или иных производств делают ее применение в удобрительных производствах перспективным.

Авторы [41] исследовали возможность производства комплексных удобрений различных марок с помощью солянокислотного вскрытия ковдорского апатита и марокканского фосфорита. При общих условиях разложения: стехиометрическая норма кислоты концентрацией 15÷20% и температуре 20÷30 °С были получены удобрения марок 16:11:20 и 6:16:32. Пульпа в ходе получения дополнительно обогащалась азот и фосфорсодержащими компонентами и хлоридом калия.

1.3.4. Фосфорнокислотный способ разложения

Использование фосфорной кислоты при переработке низкосортного сырья позволяет повысить содержание фосфора в получаемых удобрениях за счет внесения дополнительных количеств P_2O_5 с фосфорной кислотой. Так, методом фосфорнокислотной переработки из фосфоритов Центральных Кызылкумов были получены продукты с содержанием $P_2O_{5(общ)}$ до 42,22% и содержанием усвояемой формы фосфора 89÷96% от общей [42-44]. В общем виде реакция взаимодействия в пересчете на полный переход фосфата в монокальцийфосфат может быть представлена уравнением [33]:



где X может быть F^- , OH^- , $1/2CO_2$; y – доля непрореагировавшего CaF_2 .

Полуторные оксиды (R_2O_3) при этом образуют цитратнорастворимые формы, за счет чего снижается доля водорастворимых форм P_2O_5 [33].

Нередко для достижения высокой степени разложения фосфорита требуется применение значительного избытка фосфорной кислоты. Исследования

технологии получения аммофосфата из фосфоритов Каратау показали, что оптимальной нормой для фосфорной кислоты является 8,1-8,2 мас. ч. P_2O_5 на 1 мас. ч. P_2O_5 из фосфорита [45]. Время разложения составляло 2 ч при температуре 60 °С. Позднее исследовалась возможность ведения процесса разложения при более высоких нормах фосфорита $n = 0,2 \div 0,4$ [46]. Показано, что оптимальными условиями являются: норма фосфатного сырья $n = 0,2$, температура 60 °С, время процесса 60 мин. Согласно другим авторам [47], оптимальными являются норма ТФК 450-500% от стехиометрии с содержанием 40% P_2O_5 , температура 95 °С, время процесса 50-60 мин. Степень разложения сырья при этом составила 99-99,5%. Кислый монокальцийфосфат нейтрализовывали аммиачной водой и оксидом кальция. Полученный продукт после грануляции и сушки содержал $P_2O_{5(\text{общ})} - 54,28\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 52,23\%$, $P_2O_{5(\text{вод})} - 52,14\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} - 3,01\%$.

При разложении Чилисайского фосфорита (17,72% P_2O_5) циклическим методом избыток фосфорной кислоты составлял 500÷600%. Степень разложения фосфорита, равная 0,9958 была достигнута при 368 К [48]. Полученный в ходе процесса суперфосфат содержал $P_2O_{5(\text{общ})} = 50,4 \div 51,0\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 48,7 \div 49,1\%$, $P_2O_{5(\text{вод})} - 46,5 \div 47,0\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} - 0,65 \div 0,72\%$.

В работе [49] исследовалось разложение фосфоритной муки и мытого обожженного концентрата Центральных Кызылкумов ЭФК по циркуляционной схеме. Норма ЭФК варьировалась в пределах 200-300% от стехиометрии, температура 95 °С, время процесса 60 мин. Для фосфоритной муки коэффициент разложения составлял 75,67÷92,67%, для обожженного концентрата 72,12÷84,22%. Полученные продукты содержали 53,16÷56,53 и 50,59÷52,45% $P_2O_{5(\text{общ})}$ соответственно. В работе [50] приводятся результаты разложения фосфорной кислотой фосфоритов Егорьевского и Верхнекамского месторождений.

Концентрация кислоты составляла 27% P_2O_5 , температура 60 °С, время процесса 60 мин. Норма кислоты варьировалась от 25 до 89% для егорьевского и от 25 до 96% для верхнекамского фосфоритов. Полученные продукты содержали: $P_2O_{5(\text{общ})} - 32,30 \div 43,9\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 26,70 \div 42,0\%$, $P_2O_{5(\text{вод})} - 10,9 \div 34,4\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} -$

2,3÷7,1% для егорьевского и $P_2O_{5(\text{общ})} - 33,20\div-44,9\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 27,60\div42,9\%$, $P_2O_{5(\text{водн})} - 13,7\div34,5\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} - 0,9\div5,7\%$ для верхнекамского, степень разложения составляла 64-85%.

1.3.5. Разложение фосфатного сырья смесью кислот

Фосфорнокислотное разложение имеет ряд недостатков, как например, необходимость значительного избытка кислоты. В силу этого распространение получили комбинированные методы, в которых используется комбинация кислот. Как правило, разложение ведут в сочетании фосфорной и серной или фосфорной и азотной кислот, в последнем случае продукт дополнительно обогащается азотом. Солянофосфорнокислотное разложение исследовалось [51], но широкого применения не имеет.

В работах [52-54] изучаются варианты получения азотнофосфорных удобрений разложением рядовой фосмуки, пылевидной фракции и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов как чистой ЭФК, так и ее смесью с различными количествами азотной и серной кислот. Для рядовой муки (18,80% P_2O_5 , 46,71% CaO, 15,19% CO_2), пылевидной фракции (18,54% P_2O_5 , 44,72% CaO, 14,80% CO_2), и термоконцентрата (27,26% P_2O_5 , 53,36% CaO, 2,41% CO_2) представлена принципиальная технологическая схема для трех видов аммофосфатных удобрений, позволяющая получить аммофосфат ($P_2O_{5\text{общ}}$ 46,0÷47,0, $N_{\text{общ}}$ 6,2÷6,6%), сульфаммофосфат ($P_2O_{5\text{общ}}$ 38,5÷40,0, $N_{\text{общ}}$ 5,4÷6,6%), нитроаммофосфат ($P_2O_{5\text{общ}}$ 34,0÷37,0, $N_{\text{общ}}$ 9,0÷9,5%) [54]. . Исследовалось разложение азотно-фосфорнокислотной смесью фосфоритов Каратау, добавка азотной кислоты составляла 15% от количества ЭФК. Полученный продукт содержал $P_2O_{5\text{общ}}$ – 44,5%, $P_2O_{5\text{усв}}$ – 42,8%, $P_2O_{5\text{водн}}$ – 34,8% [55]. В других работах [127, 128] фосфатное сырье обрабатывали частично аммонизированной (до pH = 1,2 и 1,5) фосфорной кислотой. Обработка велась 30 мин при 60 °С, соотношение кислоты к фоссырию составляло 100:(25-30). Полученные продукты содержат $P_2O_{5\text{общ}}$ – 35,86÷37,92%, $P_2O_{5\text{водн}}$ – 22,87÷26,67% [56].

Авторы [57] разлагали низкосортные фосфориты Верхне-Камского месторождения азотнофосфорнокислотным раствором, полученным разложением азотной кислотой хибинского апатитового концентрата и выведения нитрата кальция. Фосфорит был предварительно активирован раствором нитрата аммония, полученным конверсией нитрата кальция. Фосфорно-сернокислотной переработкой Егорьевского фосфорита получают обогащенный суперфосфат с содержанием $P_2O_{5\text{усв}}$ более 19,5% [58]. Исследовалась возможность фосфорно-сернокислотной переработки с дальнейшей аммонизацией при получении удобрений из пылевидной фракции и концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов [59]. Содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ в продукте более 23%. При фосфорно-сернокислотной переработке брянского фосфорита были получены удобрения с содержанием $P_2O_{5\text{общ}}$ – 23,37÷26,68% (масс), $P_2O_{5\text{усв}}$ – 18,96÷22,38%, $P_2O_{5\text{вод}}$ – 17,81÷21,72%, $P_2O_{5\text{своб}}$ – 3÷5% [60]. Степень замены серной кислоты на фосфорную составляла 40-45%, а температура процесса составляла 90 °С.

1.4. Кинетика кислотного разложения фосфатных руд

Апатитовые и фосфоритовые руды являются источником фосфора, который извлекается из минерального сырья с помощью неорганических кислот. Скорость взаимодействия компонентов в гетерогенной системе зависит от многих факторов: химического состава руды, гидродинамического режима, концентрации кислоты, дисперсности частиц, температуры процесса, времени и др. Кинетика кислотного разложения фосфатных руд различных классов, месторождений и генезиса [61] определяется также различным значением энергии разрушения их кристаллических решёток. Поэтому исследование кинетических закономерностей отдельных видов фосфатных руд с минеральными кислотами имеет большое значение при разработке научных основ процесса экстракции фосфорной кислоты из минерального сырья и его реализации в промышленности. Выявление факторов, оказывающих максимальное влияние на кинетику кислотного вскрытия руды, позволяет найти эффективные технологии ее переработки.

Актуальность работы, направленной на изучение кинетики разложения низкокачественного фосфатного сырья, обусловлена возникающим дефицитом высококачественного сырья. Это связано с длительной эксплуатацией месторождений, которая приводит к их истощению.

Экспериментальное исследование кинетики реакции состоит в измерении скорости убыли исходных веществ или появлении продуктов реакции при данной температуре и установлении зависимости скорости реакции от концентрации этих веществ.

1.4.1. Формальная кинетика химических реакций

Возможности формальной кинетики, позволяющие с помощью классификации порядка реакций по формальному признаку (т.е. сумма показателей степеней в кинетических уравнениях химических реакций) использовать математические зависимости для определения важнейших кинетических параметров [62–66]. Скорость реакций нулевого порядка не зависит от концентрации реагирующих веществ, постоянна во времени и в соответствии кинетическим уравнением в дифференциальной и интегральной формах имеет вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k; \quad \frac{c_0 - c}{\tau} = k \quad (1.23)$$

где c_0 – начальная концентрация реагента (при $\tau = 0$); c – концентрация реагента к моменту времени τ .

Константа скорости позволяет определить период полупревращения $\tau_{1/2}$, который рассчитывают по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k} \quad (1.24)$$

Кинетическое уравнение элементарной необратимой реакции первого порядка в дифференциальной, интегральной и экспоненциальной формах, соответственно, имеет вид:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc; \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}; \quad c = c_0 e^{-k\tau} \quad (1.25)$$

Исходя отсюда время полупревращения вещества $\tau_{1/2}$ для реакции первого порядка рассчитывается как [27]:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (1.26)$$

Скорость необратимой реакции второго порядка описывается формулой:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2 \quad (1.27)$$

Время полупревращения: $\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$, откуда $k = \frac{1}{\tau_{1/2}c_0}$ (1.28)

Следует отметить, что константа скорости зависит от порядка реакции и имеет соответствующую размерность.

1.4.2. Способы определения порядка реакции и расчета константы скорости реакции

Аналитические методы изучения кинетики условно разделяют на химические и физические.

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо физического свойства реакционной смеси, изменяющегося в ходе реакции. Эти методы удобнее химических, поскольку базируются на имеющихся существенных различиях во вкладах в измеряемое свойство реагентов и продуктов.

Химический анализ позволяет определить количественную характеристику, например, концентрацию одного из реагентов или продуктов реакции.

К преимуществам физико-химических методов анализа следует отнести: быстроту, отсутствие необходимости отбора пробы и связанных с ней субъективных ошибок, отсутствие влияния на состояние изучаемой системы и возможности автоматической фиксации этих изменений.

Для глубокого изучения реакции и ее корректного описания следует применять независимые методы. Это имеет особенно важное значение при проверке стехиометрии изучаемой реакции [64].

Способы определения порядка реакции, разделяются на дифференциальные и интегральные, они рассмотрены в ряде работ, но особенно подробно в работах авторов [64-66].

Опытные данные обычно получают по зависимости концентрации рассматриваемого реагента от времени в условиях избыточных концентраций всех реагентов, кроме исследуемого, то есть используют способ избыточных концентраций (метод изоляции, или метод избытка).

.Рассмотрим три способа определения порядка реакции, в которых для расчетов используют уравнения кинетических кривых в интегральной форме. Способ подстановки применяется в отношении следующих уравнений:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{при } n = 1; \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c} \quad \text{при } n = 2;$$

Так, константу скорости реакции вычисляют экспериментально по значениям концентрации, полученных в различные моменты времени. Неизменное (в пределах ошибки эксперимента) расчетное значение k является подтверждением корректного определения порядка реакции.

Также успешно применяется графический способ, который основан на использовании следующих уравнений:

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau \quad \text{при } n = 1; \quad \frac{1}{c} = k\tau + \frac{1}{c_0} \quad \text{при } n = 2;$$

Откуда видно, что график, построенный по экспериментальным данным для концентраций определяемого компонента в заданные моменты времени от начала реакции, будет выражаться прямой, но в разных координатах, которые в свою очередь, соответствуют разным порядкам. Линейная зависимость в соответствующих координатах величина k численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

Способ определения времени полупревращения основан на использовании кинетических уравнений, записанных применительно к времени

полупревращения: $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$ при $n = 1$; $\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$ при $n = 2$;

Выполняя серию экспериментов при разных начальных концентрациях в изучаемом диапазоне определяют время полупревращения определяемого реагента, а выражение для времени полупревращения указывает на

соответствующий порядок реакции по данному реагенту [64], что подтверждает достоверность полученных данных.

1.4.3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Закон действующих масс выражает зависимость скорости реакции от состава идеальной реакционной системы:

$$w = kc_A^{v_A} c_B^{v_B} \dots \text{ или } w = k \prod_i c_i^{v_i} \quad (1.29)$$

для реакции типа: $v_A A + v_B B + \dots \longrightarrow v_C C + v_D D + \dots$

Для реальных систем закон действующих масс имеет вид

$$w = ka_A^{v_A} a_B^{v_B} \dots \text{ или } w = k \prod_i a_i^{v_i} \quad (1.30)$$

Концентрации и активности в уравнении закона действующих масс могут быть выражены в разных концентрационных шкалах, и в соответствии с ними константы скорости будут иметь разные единицы измерения [63].

1.4.4. Влияние температуры на скорость реакции

Согласно правилу Вант–Гоффа с увеличением температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2–4 раза: $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$ (1.31)

Для простых реакций дифференциальная форма уравнения Аррениуса имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.32)$$

Проинтегрируем это уравнение при допущении независимости энергии активации от температуры: $\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$ или $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$. (1.33)

Полученное уравнение позволяет определять кажущуюся энергию активации по известным константам скорости при разных температурах либо расчетным путем:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (1.34)$$

либо графическим методом по тангенсу угла наклона прямой в аррениусовских координатах ($\ln k - 1/T$):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}, \text{ откуда } E = -R \operatorname{tg} \alpha \quad (1.35)$$

Предэкспоненциальный множитель (A) определяют по отрезку, отсекаемому прямой, на оси ординат [65].

1.5. Требования к фосфатному сырью для технологической переработки

Развитие промышленных процессов производства эффективных удобрений имеет большое значение для сельского хозяйства.

В настоящее время апатитовые руды разлагаются серной кислотой для последующей переработки полученной суспензии на фосфорные удобрения:

Однако использование сернокислотной технологии не лишено негативных последствий для окружающей среды. Действительно, при этом возникают проблемы загрязнения, угрожающие людям, животным и растениям. Следовательно, разработка практических и экономичных процессов, приводящих к полному или частичному снижению этого загрязнения, была предметом многочисленных исследований, таких как восстановление фосфатной руды коксом и кремнеземом в электрических печах [67].

Несмотря на достигнутые успехи в производстве минеральных удобрений по разработке методов утилизации промышленных отходов, из-за образующегося большого разнообразия загрязняющих веществ не удается полностью решить вызванные этим проблемы. Например, производство ЭФК в пересчете на 1 тонну P_2O_5 сопровождается образованием около пяти тонн фосфогипса, который выбрасывается в окружающую среду. Следовательно, извлечение этого многотоннажного техногенного отхода, который содержит много загрязняющих веществ, было предметом многочисленных исследований. Реализация комбинированной дигидратно-полугидратной технологии получения ЭФК позволило использовать фосфогипс в производстве строительных материалов

[68]. Тем не менее, замена серной кислоты на азотную при разложении фосфатных руд может не только предотвратить образование техногенного отхода, но и снизить потребление H_2SO_4 и, соответственно, выбросы оксидов серы в атмосферу.

Обработка фосфата азотной кислотой приводит к образованию раствора нитрата кальция и свободной фосфорной кислоты. Этот вариант химического разложения сырья приводит к получению полиминеральных композиций в виде двух- и трехкомпонентных удобрений (NP и NPK) и имеет ряд преимуществ: сокращение потребления серы и выбросов оксидов серы в дымовых газах; использование природного газа в качестве сырья для производства аммиака, необходимого для производства азотной кислоты; возможность использования энергии, выделяемой в результате этой экзотермической реакции (16,4 ккал/моль) в технологическом процессе [69], например, для обогрева реакционного оборудования. Преимущество двухкомпонентных удобрений заключается в высокой растворимости азотных компонентов, таких как нитрат аммония, нитрат мочевины-аммония или нитрат кальция-аммония [70, 71].

Химической переработке в фосфорсодержащие продукты подвергаются либо непосредственно фосфатные руды, либо их концентраты, привлекательность сырья оценивается по содержанию в них P_2O_5 . С точки зрения химического состава эти отличия обусловлены изоморфными замещениями, которых больше в решетке фосфатных руд осадочного происхождения [72].

Важную роль играет также содержание в сырье полуторных оксидов, карбонатных соединений и примеси магнезия, в некоторых случаях необходимо учитывать содержание диоксида кремния.

Так, полуторные оксиды, входящие в состав природных фосфатов, создают проблемы при их кислотной переработке; причем в большей мере это относится к оксидам железа, в меньшей мере – к оксидам алюминия. При производстве экстракционной фосфорной кислоты и суперфосфата серная кислота растворяет большую часть оксидов железа, переводя их в состав жидкой фазы. Это приводит к излишнему расходу кислоты на разложение и к резкому снижению извлечения

целевого компонента - P_2O_5 в кислоту вследствие выпадения некоторой его части в осадок в виде плохо усваиваемых растениями фосфатов железа. Например, осадок в виде $FeH_3(PO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$ формируется при концентрациях P_2O_5 в вытяжке выше 40%, а в виде $FePO_4 \cdot 2H_2O$ - при более низких концентрациях [72]. Поэтому, когда содержание R_2O_3 (особенно Fe_2O_3) в фосфатном сырье составляет более 12%, оно не рекомендуется для получения ЭФК во избежание больших потерь P_2O_5 и повышения вязкости реакционных систем.

Кроме вышеуказанных проблем, переход полуторных оксидов в кислотную вытяжку при дальнейшей ее переработке на фосфорсодержащие удобрения оказывает существенное влияние на качество получаемого продукта. В производстве суперфосфата сернокислотным разложением фосфатных руд максимальное количество полуторных оксидов и магния в исходном сырье жестко регламентировано. Пригодным к переработке считается сырье с массовым отношением $C(Fe_2O_3)/C(P_2O_5) < 0,115 \div 0,12$ и $C(MgO)/C(P_2O_5) < 0,07 \div 0,08$ [73]. Одним из преимуществ азотнокислотного разложения является количество MgO , которое в этом случае не имеет принципиального значения, так же менее значимым является содержание полуторных оксидов в силу их меньшей растворимости в азотной кислоте в сравнении с серной и соляной [73].

В производстве комплексных удобрений природные фосфаты подвергают обработке азотной кислотой. В этих случаях в фосфатной руде или концентрате допускается более низкое содержание P_2O_5 , чем при переработке их в суперфосфат.

При азотнокислотной переработке природных фосфатов содержание полуторных оксидов имеет меньшее значение вследствие меньшей их растворимости в азотной кислоте. Разложение соединений, содержащих алюминий, происходит в основном аналогично разложению соединений, содержащих железо. Разница в том, что образовавшиеся фосфаты алюминия более растворимы, чем фосфаты железа, и выпадение фосфатов алюминия наступает при несколько меньшей кислотности суспензии. Поэтому оксиды

алюминия менее способствуют ретроградации P_2O_5 , чем оксиды железа. По этой же причине фосфаты алюминия менее вредны, чем фосфаты железа, при поступлении их с удобрениями в почву. Азотнокислотная схема переработки природных фосфатов не так чувствительна к примеси магния в сравнении со схемой сернокислотной переработки. Здесь допускается содержание соединений магния в пересчете на MgO в пределах 4—5% [72]. Кроме показателей химического состава, для фосфатного сырья различного происхождения важно знать гранулометрический состав руды или концентрата.

В природных фосфатах кремнезем и частично труднорастворимые силикаты входят в состав так называемого нерастворимого остатка. Диоксид кремния в большинстве случаев не оказывает вредного действия при химической переработке природных фосфатов. Однако повышение его содержания соответственно понижает содержание P_2O_5 в природных фосфатах. Переходя в состав удобрений, диоксид кремния понижает в них концентрацию действующих веществ. Образующиеся при разложении фосфорита газообразные соединения фтора мало влияют на образование пены вследствие общего невысокого содержания фтора и незначительного выделения его в газовую фазу при разных температурах.

Пенообразование существенно затрудняет переработку карбонатсодержащих фосфоритов поскольку снижает производительность экстракционного оборудования, увеличивает потери P_2O_5 с кислыми стоками, негативно отражается на коррозионном износе оборудования [74]. В силу указанных причин проблемам пенообразования уделяется заметное внимание. Наиболее эффективным в ряде случаев является комбинирование нескольких способов. Вследствие многообразия содержащихся примесей в фосфоритах различных месторождений подбор способов пеногашения требует индивидуального подхода к каждому виду сырья. Ниже приведены технологические критерии пригодности сырья для прямой кислотной переработки (таблица 1.6).

Таблица 1.6- Критерии пригодности сырья к технологической переработке.

Отношение по массе	Норма
$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$	$\leq 0,79$
$(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{P}_2\text{O}_5$	≤ 0.12
$\text{CO}_3^{2-}/\text{P}_2\text{O}_5$	≤ 0.32
$\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$	≤ 0.1

1.6. Аммонизация кислотных вытяжек и процесс получения сложных удобрений

Азотнокислотная переработка фосфатов заключается в разложении фосфатов азотной кислотой и последующей переработке образующегося раствора (вытяжки), содержащего нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода переработки, можно получать вытяжки для фосфорсодержащих удобрений сложного состава: двойных (NP) или тройных (NPK) удобрений с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ.

Для нейтрализации свободной кислотности широко применяется обработка кислых реакционных масс аммиаком. При этом улучшаются качественные показатели продукта, вследствие дополнительного его обогащения аммонийным азотом. Как правило, аммонизацию ведут в несколько этапов. Так, при азотно-фосфорнокислотном способе производства аммофоски аммонизацию ведут в четырех реакторах, установленных последовательно. При этом в них строго поддерживается значение pH, равное 1; 1,8; 2,4; 3,7÷4 соответственно [12].

Фазовый состав систем в зависимости от диапазона pH изучался в ряде работ [75-77]. При азотнокислотном разложении бедного сырья получаемая суспензия представляет собой многокомпонентную систему, содержащую, не только азотную, фосфорную кислоты и катионы кальция, но и соединения железа, алюминия, магния, кремнефториды и прочие примеси.

Ряд примесей оказывает негативное влияние на состав удобрений, приводя к снижению в них содержания растворимых форм фосфора. Так, наиболее вредной примесью является железо, которое выделяется в твердую фазу в виде $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH}=0,9 \div 1,3$ [78; 79]. Присутствие алюминия менее вредно.

Избыточный нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в составе удобрений, обладая высокой гигроскопичностью, приводит к ухудшению их товарных свойств. Известным способом конверсии нитрата кальция в полезный продукт является добавление в пульпу на стадии разложения сырья либо в раствор после отделения осадка дополнительного количества фосфорной кислоты.

Добавка стехиометрического количества кислоты позволяет связать весь избыточный кальций в дикальцийфосфат, а добавка избытка фосфорной кислоты позволяет получить удобрение с содержанием фосфора так же в водорастворимой форме.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследований и применяемое оборудование

Объектом настоящих исследований являлся полидисперсный образец апатита месторождения Лаокай 2-го класса.

Приборы: Набор стандартных сит с поддоном и крышкой, лоток для анализируемого образца; лабораторные весы Acculab ALC-210d4 (GmbH, Германия); просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss SMT AG Oberkochen, Germany); сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JSM-6510 LV (Japan); энергодисперсионный анализатор (РФЛА) INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», GB); объемнометрическая установка Nova 1200e (Quantachrome, USA); термостат «Julabo F12» (Julabo GMBH, Германия), верхнеприводная мешалка ES-8300 (ООО Экохим, Россия); спектрофотометр КФК-03-01 (ЗОМЗ, Россия), ИК-спектрофотометр Specord 75 IR (Analytik Jena AG; Germany), дифрактометр с вращающимся анодом Rigaku D/MAX – 2500 (Япония) с медным монохроматором, при CuK_α -излучении с длиной волны $\lambda = 1,5418\text{\AA}$, обработка рентгенограмм проводилась с использованием базы данных ICDD-PDF; термоанализатор TG/TGA/DSC Netzsch STA 449F5 (GmbH, Германия); ИПГ-2 для определения статической прочности гранул (Россия); сушильный шкаф ШС-80-01 (Россия).

2.2. Методы анализа фосфатного сырья и продуктов его переработки

2.2.1. Ситовый метод анализа

Фракционное разделение образца выполняли ситовым методом. Определение гранулометрического состава образца заключается в его разделении на фракции и установлении их процентного содержания. Процентное содержание

каждой фракций определяют по массе сухой пробы образца, взятой для анализа отношению к суммарному содержанию в нем частиц различной крупности [80].

Перед началом выполнения работы образец руды доводили до воздушно-сухого состояния. Комки руды растирали резиновым пестиком в фарфоровой ступке. Среднюю пробу для анализа отбирали методом квартования. Для этого распределяли руду тонким слоем по листу плотной бумаги, проводили ножом в продольном и поперечном направлениях борозды, разделяя поверхность руды на сегменты, и отбирали часть руды из каждого сегмента.

Масса средней пробы должна составлять: для руды, не содержащей частиц размером более 2 мм, – 100 г; для руды, содержащей до 10 % (по массе) частиц размером более 2 мм, – не менее 500 г; для руды, содержащей от 10 до 30 % частиц размером более 2 мм, – 1000 г; для руды, содержащей свыше 30 % частиц размером более 2 мм, – не менее 2000 г. Отобранная проба взвешивалась на весах с точностью до 0,01 г. [81].

Для определения гранулометрического состава образца использовали набор стандартных сит с квадратной формой ячейки (размеры отверстий 3,00; 2,00; 1,63; 1,25; 1,00; 0,50; 0,10; 0,08; 0,06; 0,04 мм) с поддоном и крышкой.

Процентное содержание каждой фракций q_i (%) вычисляли по формуле:

$$q_i = (m_i / m_0) \cdot 100\% \quad (2.1),$$

где m_i – масса i -й фракции, г;

m_0 – масса суммарного образца, г.

С помощью указанного набора сит навеска массой $200 \pm 0,01$ г рассеивалась на максимальной частоте, развиваемой виброситами в течение 10 минут. Далее с каждого сита осуществлялся сбор порошка и измерялась его масса. Полученные таким образом результаты фракционирования образца представлены в разделе 3.1.4 (таблица 3.2).

2.2.2. Потенциометрические методы анализа

Метод измерения потенциала является надежным инструментом количественного химического анализа и использовался нами для определения концентрации ионов водорода в реакционной смеси. Одним из его достоинств, в сравнении с другими методами, является экспрессность анализа, простота проведения экспериментов и широкий диапазон определяемых концентраций.

2.2.2.1. Определение показателя кислотности реакционных систем

В целях определения рН реакционных систем на стадиях кислотного разложения и аммонизации использовали метод прямой потенциометрии. Стекланный электрод ЭСЛ-43-07СР и хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1 подключались к иономеру «Эксперт-001», а сам прибор – к персональному компьютеру. Аналитический контроль заключался в прямом измерении потенциала электрода с шагом измерения 2 с. Для определения зависимости потенциала электрода от активности строились калибровочные графики. Для построения калибровочных графиков использовались стандарт-титры СТ-рН-04.3 для приготовления буферных растворов, воспроизводящих шкалу рН водных растворов в соответствии с ГОСТ 8.135-2004 и растворы соляной кислоты, приготовленные из стандарт-титров ТУ 2642-001-56278322-2008. Потенциал электрода измерялся при температурах 293; 303; 313; 318; 323 К на стандартных растворах с рН 4,01; 3,56; 1,68; 1,08. Растворы во время проведения измерений термостатировались на термостате «Julabo F12» (Julabo GMBH, Германия).

Измерительные электроды подготавливаются к работе в соответствии с инструкциями производителя.

Стекланный электрод ЭСЛ-43-07СР перед эксплуатацией должен вымачиваться в 0,1 М растворе HCl не менее 48 ч. Непосредственно перед измерениями рабочую часть электрода необходимо ополаскивать дистиллированной водой и удалять ее остатки фильтровальной бумагой.

Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1:

Перед эксплуатацией электрод промывали дистиллированной водой и заполняли 1 М раствором KNO_3 до уровня заливного отверстия. Электрод необходимо выдерживать в 1 М растворе KNO_3 в течение 48 ч. Перед измерениями рабочую часть электрода требуется ополаскивать дистиллированной водой и удалять ее остатки фильтровальной бумагой. Между измерениями электрод должен находиться с закрытой пробкой в 1 М растворе KNO_3 .

Методика выполнения измерений.

При проведении эксперимента раствор соляной кислоты термостатировали до заданной температуры при перешивании с экспериментально установленным числом оборотов мешалки. По достижении необходимой температуры в реакционный объём погружали электроды, включали инометр, подключённый к ПЭВМ, и вносили навеску апатита, предварительно смоченного несколькими каплями дистиллированной воды.

Построение калибровочных графиков.

Градуировку проводили по образцовым буферным растворам со значениями рН 1,08; 1,68; 3,56 и 4,01. В стаканы вместимостью 50 см³ вносили образцовые буферные растворы и поочерёдно в каждом из них, переходя от раствора с большей величиной рН к меньшей, проводили измерения потенциала [82].

В таблице 2.1 приведены результаты измерений потенциалов стеклянного ионоселективного электрода в образцовых буферных растворах и рассчитанные логарифмы активностей потенциалопределяющих ионов.

Таблица 2.1- Результаты измерений потенциалов
стеклянного ионоселективного электрода

№ буферного раствора	Логарифм активности	293К	303 К	313 К	318К	323 К
		Среднее значение потенциала				
	$-\lg(\text{H}^+)$	E, мВ				
1	4,01	143,852	140,535	137,531	135,029	134,642
2	3,56	171,512	168,385	165,611	162,591	160,096
3	1,68	275,300	276,048	279,264	280,726	281,3928
4	1,08	302,632	315,136	324,076	328,453	330,274

На рисунке 2.1 показаны калибровочные графики для указанных температур. Для каждого значения потенциала проводилось не менее трех параллельных измерений. Полученные зависимости аппроксимированы в программной среде Excel 2010 уравнением прямой:

$$Y = kX + b \quad (2.2),$$

где Y – значение потенциала, мВ;

k и b – коэффициенты аппроксимационного уравнения.

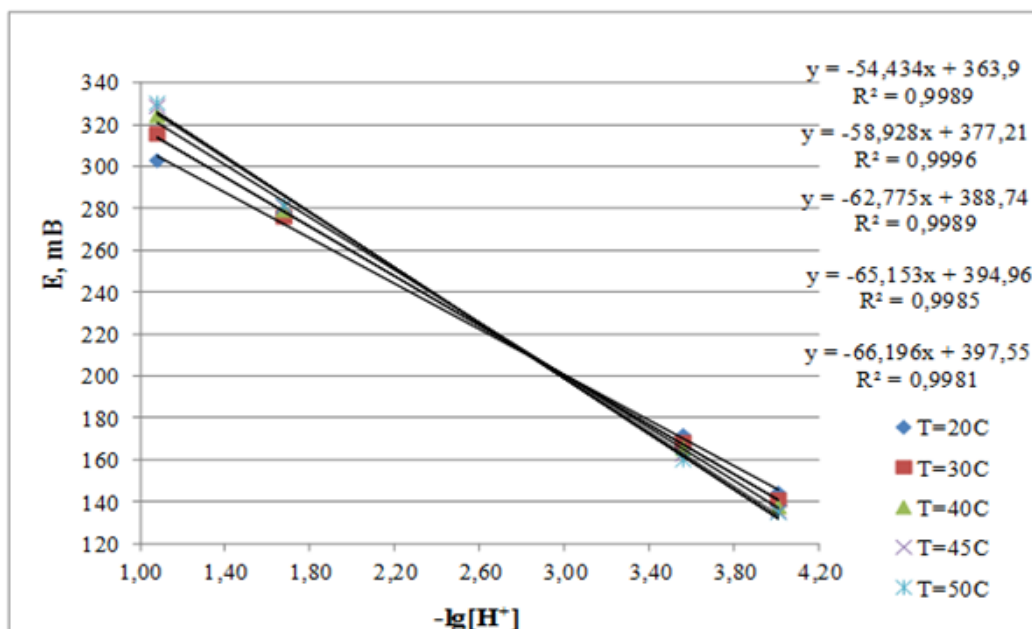


Рисунок 2.1- Зависимость потенциала стеклянного электрода (E) от отрицательного логарифма активности иона протона ($-\lg\text{H}^+$) при разных температурах

Рассчитанные методом наименьших квадратов коэффициенты эмпирического уравнения прямой зависимости потенциала ионоселективного электрода (Y) от отрицательного логарифма активности потенциалобразующего иона (X) сведены в таблица 2.2, для температур 293, 303, 313, 318 и 323 К.

Таблица 2.2- Значения коэффициентов аппроксимационного уравнения прямой для стеклянного ионоселективного электрода в зависимости от температуры

Температура, К	293	303	313	318	323
<i>k</i>	-54,435	-58,928	-62,775	-65,153	-66,196
<i>b</i>	363,90	377,21	388,74	394,96	397,55
R²	0,9989	0,9996	0,9989	0,9985	0,9981

2.2.2.2. Определение фтора

Для определения содержания фтора также использовался потенциометрический метод анализа. Измерения проводились с помощью селективного электрода ХС-F-001 с жидкостным внутренним заполнением. Технические данные электрода соответствуют ТУ ХС.001. В качестве электродов сравнения использовался хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1.

Для построения калибровочного графика использовались стандартные растворы фторида натрия с концентрацией 10^{-6} – 10^{-1} моль/л. Из исходного раствора концентрацией 1 моль/л готовили последовательным разбавлением линейку растворов указанных концентраций. Для поддержания постоянной ионной силы раствора использовали нитрат калия. По экспериментальным данным строили график зависимости потенциала электрода от отрицательного логарифма концентрации ионов фторида в растворе. Измерение потенциала фторидного электрода в анализируемом растворе проводили аналогично пп. 2.2.2.1. Объем пробы составлял 50 – 100 мл. По полученным данным строили график зависимости потенциала электрода от отрицательного логарифма

концентрации ионов фторида в растворе (рисунок 2.2).

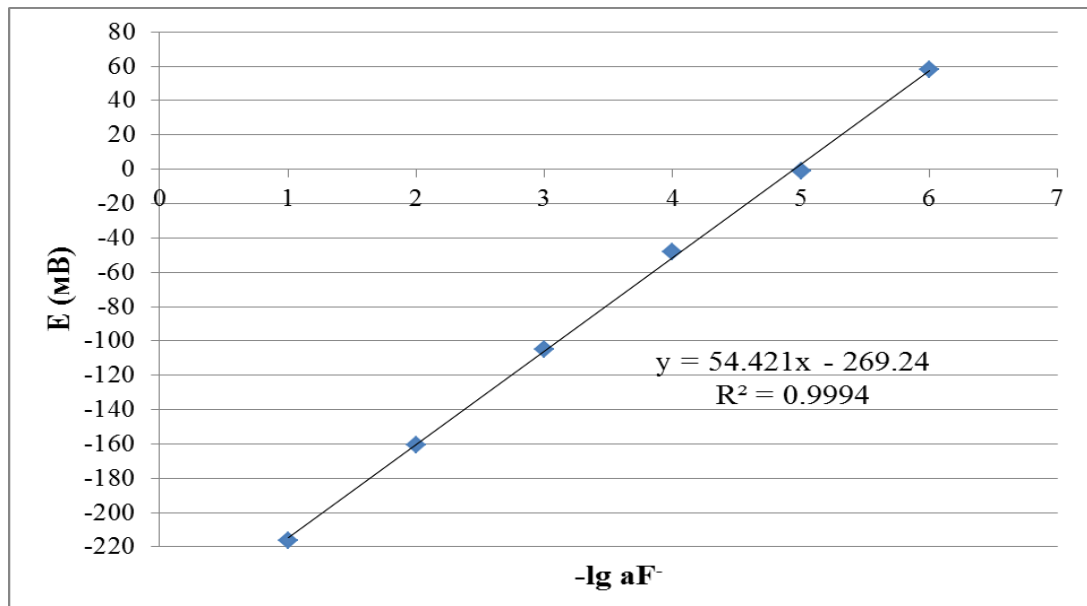


Рисунок 2.2- Градуировочная зависимость потенциала электрода от активности ионов фтора.

Поскольку коэффициенты селективности для ионов NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- составляют 10^{-5} , то эти анионы практически не оказывают мешающего действия на определение содержания фторида. Следует отметить, что значительное мешающее влияние могут оказывать ионы OH^- при pH свыше 10.

2.2.3. Фотометрические методы анализа

В аналитической химии фосфора наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота. [83]. Подобно многим кислородным кислотам, ортофосфорная кислота образует гетерополикислоты. Метод основан на переводе определяемых ортофосфатов в фосфорномолибденованадиевую ГПК, обладающую интенсивной желтой окраской: [84]. Цветная реакция зависит от кислотности раствора и концентрации используемых реагентов. Оптимальная кислотность фотометрируемого раствора составляет $0,5 \div 1,0$ н. по HNO_3 или другим кислотам: H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl . При кислотности раствора ниже нижней границы желтое окрашивание появляется и в отсутствие ионов ортофосфата, а при слишком высокой кислотности фосфорнованадиевомолибденовая гетерополикислота образуется слишком медленно [85].

Построение калибровочного графика

Построение градуировочного графика P_2O_5 проводилось согласно ГОСТ 20851.2-75 [86]. При проведении определения использовались реактивы: кислота азотная (ГОСТ 4461) плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ и разбавленная 1:2; кислота серная (ГОСТ 4204); кислота соляная (ГОСТ 3118), раствор с массовой долей 20%; фенолфталеин, раствор с массовой долей 0,1% (ГОСТ 4919.1), натрия гидроокись (ГОСТ 4328), раствор 10%; калий фосфорнокислый, однозамещенный (ГОСТ 4198), х.ч; смесь ванадиевомолибденовая, готовилась следующим образом: раствор А — азотная кислота (ГОСТ 4461), разбавленная 1 : 2; раствор Б — аммоний ванадиевокислый мета (ГОСТ 9336), раствор с массовой долей 0,25%, раствор В — аммоний молибденовокислый (ГОСТ 3765), раствор с массовой долей 5%, раствор Г готовят смешиванием равных объемов растворов А, Б и В в указанной последовательности и фильтруют. Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ) при длине волны $\lambda=440 \text{ нм}$, толщина поглощающего слоя кювет 10мм. Результаты измерений представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3- Характеристики калибровочных растворов P_2O_5

№ калибровочного раствора	Объём раствора ($[P_2O_5]=0,2 \text{ мг/см}^3$), см^3	Масса P_2O_5 (мг)	Оптическая плотность, D			
			D ₁	D ₂	D ₃	D _{ср}
1	5,0	1,0	0,195	0,197	0,194	0,195
2	7,5	1,5	0,284	0,283	0,283	0,283
3	10,0	2,0	0,367	0,367	0,367	0,367
4	12,5	2,5	0,455	0,455	0,455	0,455
5	15,0	3,0	0,548	0,547	0,548	0,548
6	17,5	3,5	0,637	0,637	0,638	0,637
7	20,0	4,0	0,719	0,719	0,72	0,719

По полученным данным строили калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию P_2O_5 в 100 см^3 раствора в мг, на оси ординат – соответствующую ей величину оптической плотности (рисунок 2.3).

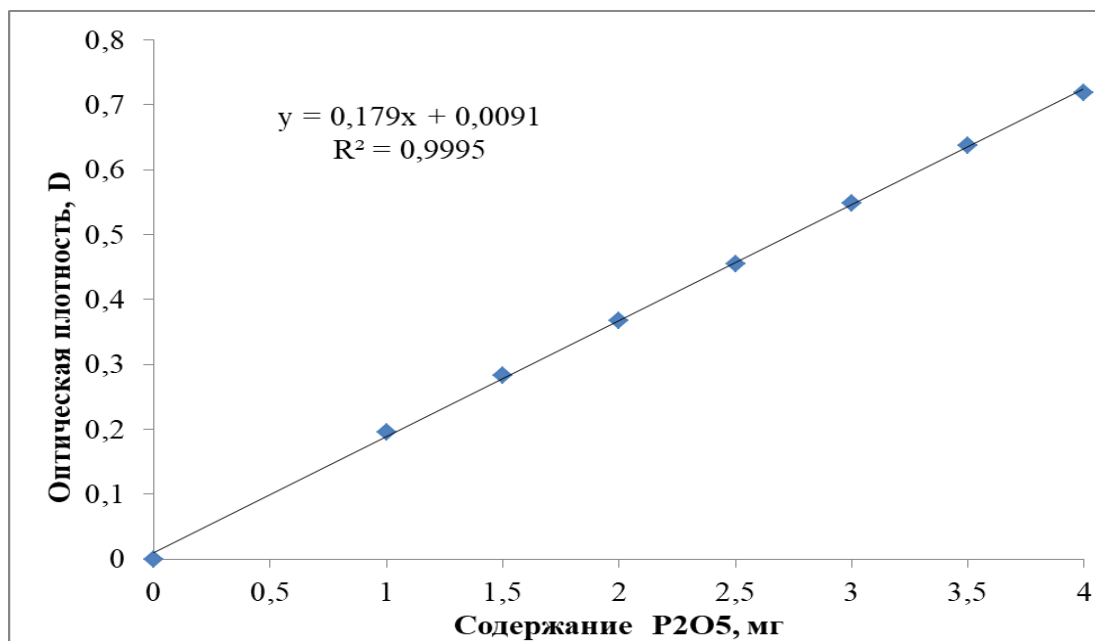


Рисунок 2.3- Градуировочная зависимость оптической плотности, D, от содержания P_2O_5 , мг/л

2.2.3.1. Определение различных форм фосфора

Определение P_2O_5 в готовых образцах минеральных удобрений также проводилось согласно ГОСТ 20851.2-75 [86], в том числе, количественное определение содержания P_2O_5 в водорастворимой, усвояемой и общей формах, с предварительной их экстракцией из удобрений. Диапазон концентраций P_2O_5 должен находиться в пределах от 3 до 55% (масс).

Для определения фосфатов в соответствии с разделом 8 ГОСТ 20851.2-75 [86] фосфаты в общей форме извлекаются раствором соляной кислоты, фосфаты в усвояемой форме – раствором кислоты лимонной, фосфаты в водорастворимой форме – дистиллированной водой. При проведении определения использовались реактивы: кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью $1,19\text{ г/см}^3$, кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью $1,40\text{ г/см}^3$, разбавленная 1:2, кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор с массовой долей 2 %, аммоний ванадиевокислый по ГОСТ

9336, аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765. Для построения градуировочного графика использовался калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х.ч. Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ) при длине волны $\lambda = 440$ нм, толщина поглощающего слоя кювет 10 мм.

2.2.3.2. Определение редкоземельных элементов

В высококачественных апатитовых концентратах может содержаться до 1,5 % (масс.) редкоземельных элементов (РЗЭ). Поэтому знание содержания в фосфатном сырье РЗЭ и других ценных элементов имеет принципиальное значение для обоснования выбора технологии переработки фосфатных руд. Определение редкоземельных элементов осуществляли фотометрическим методом. Редкоземельные элементы в слабокислом растворе дают цветную реакцию с арсеназо III, являющуюся основой высокочувствительного фотометрического определения суммы РЗЭ или любого индивидуального элемента. Определение проводили в кислой среде при $\text{pH} = 2,2 \div 2,5$ и длине волны $\lambda = 650$ нм, для установления необходимого значения pH добавляли формиатный буферный раствор [87].

При проведении анализа использовались реактивы: стандартные растворы лантана, церия, тербия (III) с массовой концентрацией 1 г/дм³ (исходный стандартный раствор устойчив). Стандартные растворы лантана, церия, тербия (III) с массовой концентрацией 0.01 г/дм³ (рабочий раствор, свежеприготовленный). Арсеназо III, 0,1%-ный раствор (раствор устойчив); аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор, свежеприготовленный; сульфосалициловая кислота 10%; формиатный буферный раствор с $\text{pH} = 3,5$; α -динитрофенол 0,1%-ный раствор; кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,19 г/см³; кислота азотная по ГОСТ 4461, плотностью 1,35-1,40 г/см³; аммиак по ГОСТ 3760 раствор концентрированный 25%; перекись водорода по

ГОСТ 10929-76 раствор с концентрацией 30%; кристаллический хлорид аммония для приготовления раствора концентрацией 1% (масс).

Для проверки точности определения суммарного содержания РЗЭ были получены калибровочные графики индивидуальных элементов: лантана, церия и тербия.

Построение калибровочного графика La^{3+}

Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ) при длине волны $\lambda = 650$ нм, толщина поглощающего слоя кювет 10 мм. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 50 см³ вводили 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора нитратов лантана, церия и тербия, содержащего 0,01 мг в 1 см³ индивидуальных компонентов, а затем в соответствии с таблицей 2.5 прибавляли последовательно все указанные в ней реактивы. Результаты измерений представлены в таблицах 2.4 и 2.5, а также на рисунке 2.4.

Таблица 2.4- Характеристики калибровочных растворов La^{3+}

№ калибровочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объём стандартного раствора $T=0,01(\text{г/дм}^3)$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Масса (мг)	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Объём дистиллированной воды (мл)	10	10	10	10	10	10	10
Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор (мл)	1	1	1	1	1	1	1
Сульфосалициловая кислота 10% (мл)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
α -динитрофенола (0,1%-ного), по капле	3	3	3	3	3	3	3
Нейтрализуют раствор гидроокисью аммония (25%-ной) до желтой окраски							
Далее прибавляют по каплям HCl (3-4%-ную) до обесцвечивания раствора,							
прибавляют буферный раствор (мл)	5	5	5	5	5	5	5
арсеназо III (0,1%-ного) (мл)	2	2	2	2	2	2	2
Через 30 минут измеряют величину оптической плотности							

Таблица 2.5- Результаты измерений оптической плотности калибровочных растворов La^{3+}

№ калибровочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Масса La^{3+} (мг)	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Оптическая плотность (Dcp)	0	0,016	0,029	0,060	0,092	0,122	0,156

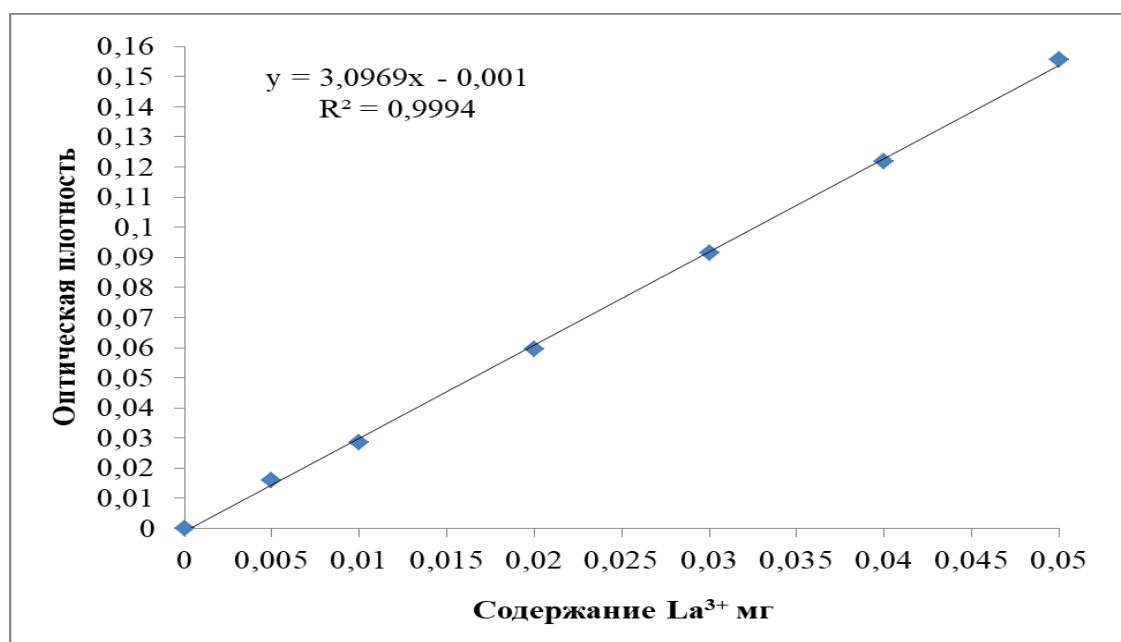


Рисунок 2.4- Зависимость оптической плотности (D) от концентрации La^{3+}

Аналогичным образом были полученные данные для построения калибровочного графика для определения содержания Ce^{3+} (таблица 2.6, рисунок 2.5).

Таблица 2.6- Результаты измерений оптической плотности калибровочных растворов Ce^{3+}

№ калибровочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Масса Ce^{3+} (мг)	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Оптическая плотность (Dcp)	0	0,012	0,025	0,053	0,080	0,109	0,139

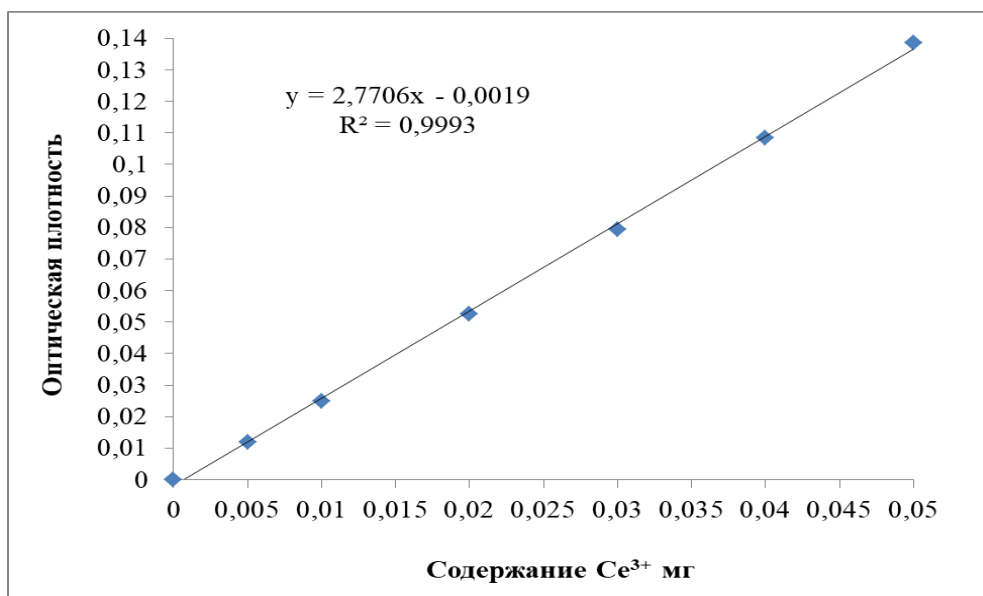


Рисунок 2.5- Зависимость оптической плотности (D) от концентрации Ce^{3+}

Ниже в таблице 2.7 и на рисунке 2.6 представлены данные для построения калибровочного графика Tb^{3+} .

Таблица 2.7- Результаты измерений оптической плотности калибровочных растворов Tb^{3+}

№ калибровочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Масса Tb^{3+} (мг)	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Оптическая плотность(Dcp)	0	0,011	0,022	0,047	0,072	0,096	0,123

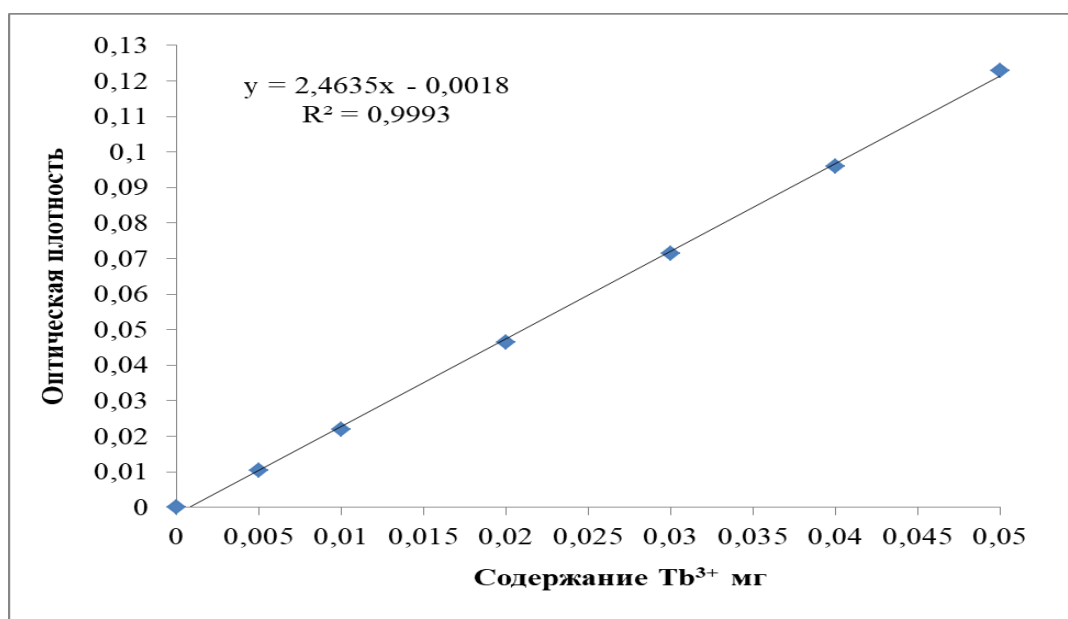


Рисунок 2.6- Зависимость оптической плотности (D) от концентрации Tb^{3+}

В целях построения градуировочного графика для определения суммарного содержания РЗЭ ($\text{La}^{3+}:\text{Ce}^{3+}:\text{Tb}^{3+}=1:1:1$) использовали стандартные растворы монокомпонентов концентрацией 0,1 моль, которые смешивали в равных пропорциях. Результаты измерений представлены в таблице 2.8 и на рисунке 2.7.

Таблица 2.8- Результаты измерений оптической плотности калибровочных растворов ($\text{La}^{3+} : \text{Ce}^{3+} : \text{Tb}^{3+} = 1:1:1$).

№ калибровочного раствора	1	2	3	4	5	6	7
Масса ($\text{La}^{3+}:\text{Ce}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$) (мг)	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Оптическая плотность (D _{ср})	0	0,012	0,026	0,053	0,080	0,109	0,138

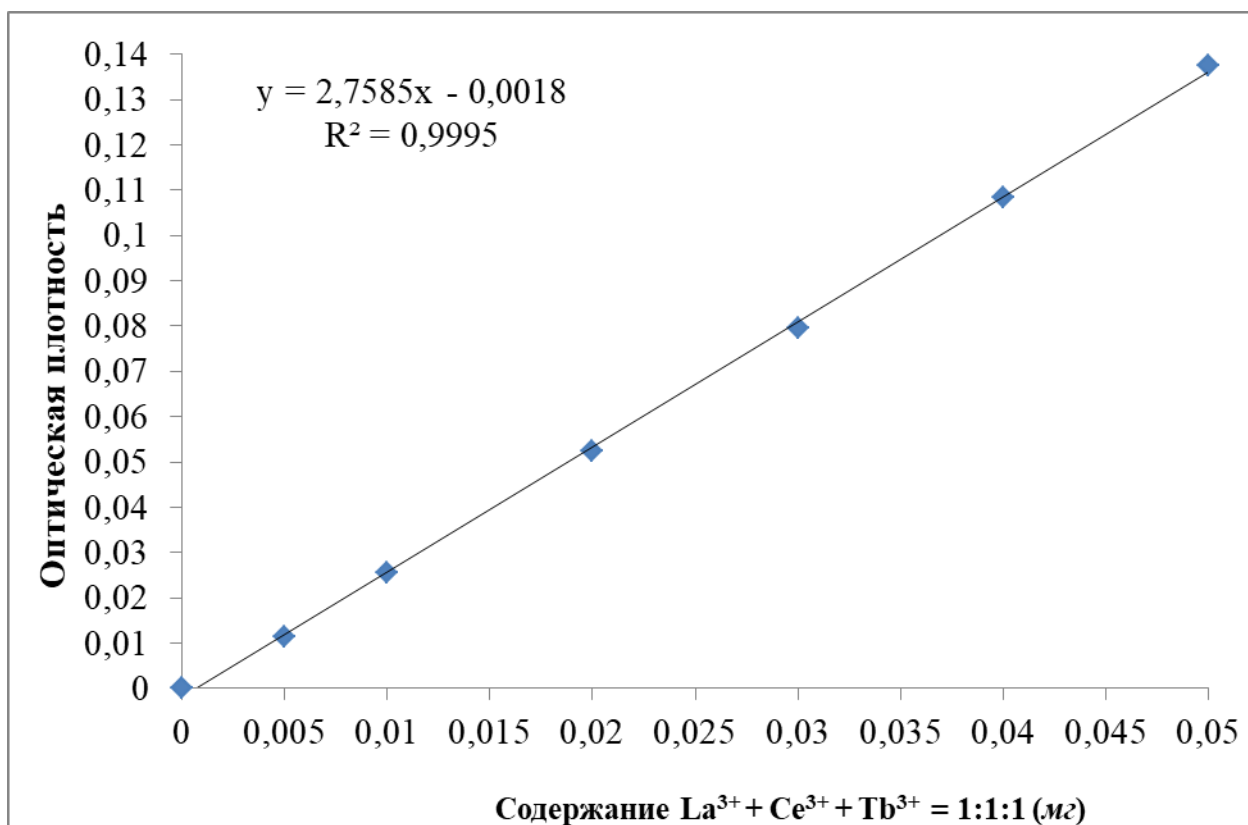


Рисунок 2.7- Зависимость оптической плотности (D) от концентрации суммы РЗЭ

Сравнение калибровочных графиков монокомпонетов РЗЭ при одинаковых условиях измерения показано на рисунке 2.8.

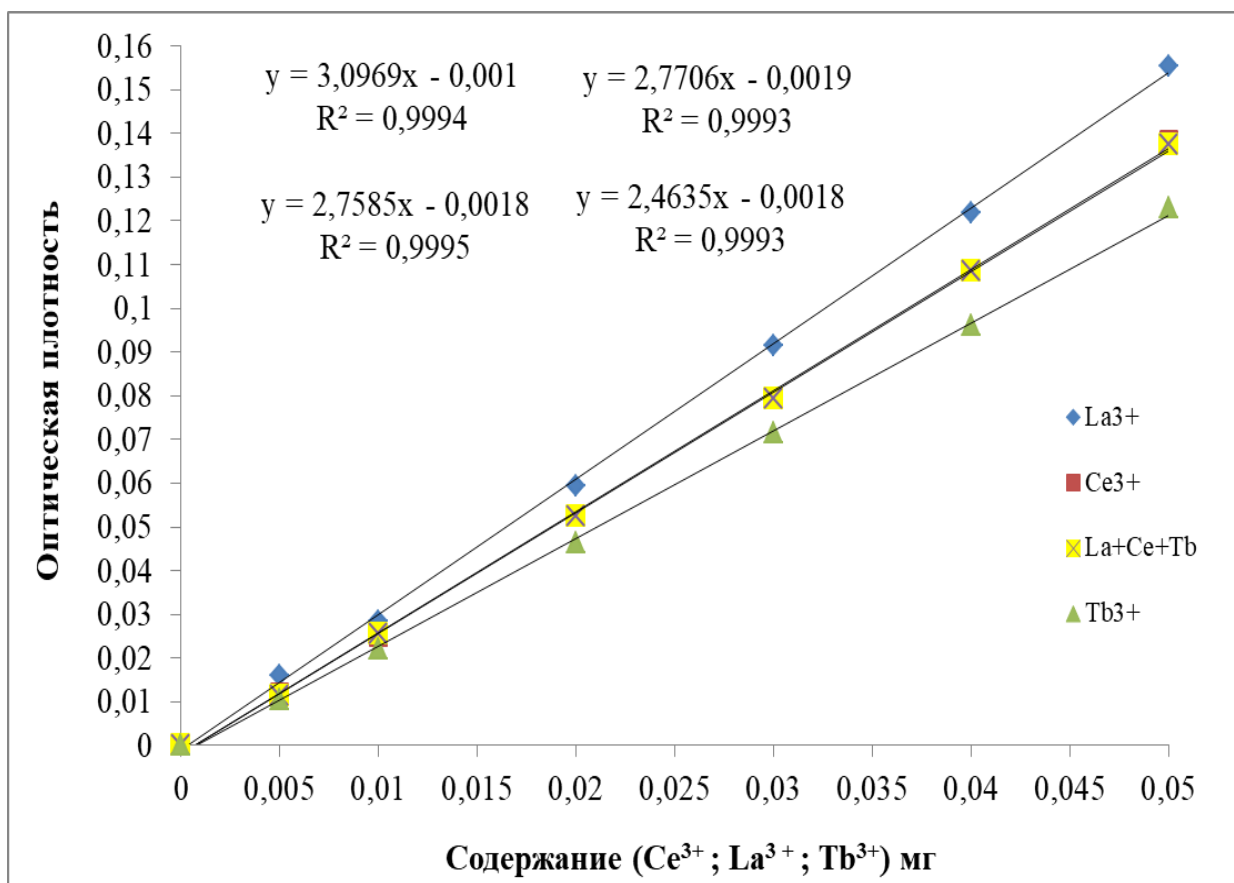


Рисунок 2.8 - Зависимость оптической плотности (D) от концентрации редкоземельных элементов.

Следует отметить, что хлориды, сульфаты и фосфаты не мешают определению РЗЭ этим методом. Небольшие количества (менее 1 мг в 50 мл раствора) титана, алюминия, кальция и железа, после его восстановления до Fe(II) аскорбиновой кислотой, также не оказывают мешающего действия.

2.2.4. Комплексометрический метод анализа

2.2.4.1. Определение массовой доли R₂O₃ (FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃)

Определение железа и алюминия в пересчете на оксиды: FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃ выполняли согласно ГОСТ 22275-90 [88]. Метод основан на титровании железа трилоном «Б» в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора и обратном титровании избытка трилона «Б» раствором сернокислого цинка для определения алюминия.

При проведении определения использовались реактивы:

Кислота азотная по ГОСТ 4461, плотностью 1,4 г/см³; кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³; кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1; кислота уксусная по ГОСТ 61, ледяная; кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478, раствор с массовой долей сульфосалициловой кислоты 20%; аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей аммиака 25%, разбавленный 1:1; магний сернокислый, фиксанал, раствор концентрации 0,05 моль/дм³; натр едкий по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей NaOH 20%; калий азотнокислый по ГОСТ 4217, ч.д.а.; ксиленоловый оранжевый (индикатор); сухая смесь ксиленолового оранжевого (индикатора) с KNO₃ (1:100); вода дистиллированная по ГОСТ 6709; аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор с массовой долей CH₃COONH₄ 10%; ацетатный буферный раствор с pH 4,9÷5,2; соль динатриевая этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон «Б») по ГОСТ 10652, раствор концентрации (трилон Б)=0,05 моль/дм³ (0,05 н.). Титр раствора трилона Б устанавливают по цинку (ГОСТ 10398). Цинк сернокислый по ГОСТ 4174, раствор концентрации [ZnSO₄]=0,05 моль/дм³ (0,05 н.).

2.2.4.2. Определение содержания ионов щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺)

Из объемных методов анализа наиболее точным и быстрым для определения содержания кальция, несомненно, является комплексометрический метод. Он основан на титровании кальция раствором трилона «Б» при pH 13 в присутствии индикатора флуорексона и титровании магния в сумме с кальцием при pH=9÷10 в присутствии индикатора хромоген черного ET-00. Отделение ионов PO₄³⁻ от других металлов выполняли с помощью ионообменных смол, отделение ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ от других металлов (Fe, Al, Cu, Zn, Co, Ti) выполняют с помощью раствора аммиака при pH = 5÷6.

При количественном определении использовали реактивы: кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125; кислота соляная по ГОСТ 3118; калия гидроокись по ГОСТ 24363; гексаметилентетрамин (уротропин); аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1; буферный раствор готовят следующим

образом: 68 г хлористого аммония растворяют в 400 см³ воды, фильтруют, приливают 570 см³ раствора аммиака, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают; соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-х водная (трилон «Б») по ГОСТ 10652 (ЭДТА, комплексон (Ш)) - раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³; малахитовый зеленый (индикатор) - спиртовой раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³; кальцеина динатриевая соль (флуорексон, индикатор) - смесь с хлористым калием в массовом соотношении 1:100; хромоген черный ЕТ-00 (индикатор) - смесь с хлористым калием в массовом соотношении 1:100.

2.2.5. Дистилляционный метод

2.2.5.1. Определение содержания общего азота

В настоящей работе для определения общего содержания азота использовался дистилляционный метод с восстановлением нитратного азота хромом и минерализацией органического азота (устанавливали согласно ГОСТ 30181.9-94) [89]. Метод основан на восстановлении нитратного азота до аммонийного порошком хрома в солянокислой среде, гидролизе амидного азота до аммонийного при кипячении с концентрированной серной кислотой, минерализации органического азота до аммонийного при кипячении с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора, отгонке аммиака из щелочного раствора, абсорбции аммиака раствором серной кислоты и обратном титровании избытка кислоты раствором гидроксида натрия.

При проведении определения использовались реактивы: кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., концентрированная и растворы молярной концентрации $C(H_2SO_4) = 0,1, 0,2$ и $0,5$ моль/дм³; кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.; натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч., растворы массовой концентрации 400 г/дм³ и молярной концентрации $C(NaOH) = 0,1$ моль/дм³ готовят по ГОСТ 25794.1; калий фталевокислый кислый, ч.д.а. или кислота янтарная по ГОСТ 6341, х.ч., перекристаллизованные по ГОСТ 4919.2, или кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х.ч.; калий сернокислый по ГОСТ 4145, х.ч. или натрий

серноокислый по ГОСТ 4166, х.ч; медь (II) серноокислая 5-водная по ГОСТ 4165, х.ч; хром металлический, порошок технический, марки ПХ 1С; аммоний серноокислый по ГОСТ 3769, х.ч., высушенный до постоянной массы при 105 °С; Фенолфталеин (индикатор), приготовленный по ГОСТ 4919.1, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %; метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %, приготовленный при нагревании; бромкрезоловый зеленый, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 % или метиленовый голубой (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %, приготовленный при слабом нагревании; смешанный кислотнo-основной индикатор (метиловый красный и бромкрезоловый зеленый или метиловый красный и метиленовый голубой), готовят по ГОСТ 4919.1, 3.2; парафин, ч., или масло силиконовое, ч. (вещества, снижающие пенообразование); спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300; вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

2.2.5.2. Определение содержания диоксида углерода

В настоящей работе для определения содержания углекислого газа устанавливали согласно ГОСТ EN 14397-1—2013.

Апатит месторождения Лаокай разлагали фосфорной кислотой, при этом выделяется диоксид углерода и абсорбируется в растворе гидроксида бария. Осадок карбоната бария и избыток гидроксида бария титруют соляной кислотой методом обратного титрования [90].

При проведении определения использовались реактивы: вода в соответствии с EN ISO 3696, сорт 3; воду кипятят непосредственно перед использованием, чтобы исключить растворенный диоксид углерода; азот, с низким содержанием диоксида углерода и органических примесей; кислота соляная, раствор молярной концентрации $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³; бария гидроксид, раствор молярной концентрации $C(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0,05$ моль/дм³; фосфорная кислота объемной концентрацией $C_p = 500$ см³/дм³; раствор фенолфталеина 0,1%.

2.2.6. Методы определения массовой доли калия

В настоящей работе для определения калия использовался тетрафенилборатный метод (устанавливали согласно ГОСТ 20851.3-93 [91]), распространяющийся на минеральные удобрения с содержанием калия, в пересчете на K_2O , от 3 до 63% (масс). Метод основан на осаждении калия тетрафенилборатом натрия в слабощелочной среде с предварительным связыванием мешающих определению примесей формалином и трилоном Б и последующем высушивании и взвешивании полученного осадка тетрафенилбората калия.

При проведении определения использовались реактивы: формалин технический по ГОСТ 1625, раствор с объемной долей формальдегида 20% ($d=1,056$); соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон «Б») по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации ($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$)=0,1 моль/дм³; натрия гидроксид по ГОСТ 4326, раствор молярной концентрации с (NaOH) - 0,2 моль/дм³ и с (NaOH)=1 моль/дм³; натрия тетрафенилборат, раствор массовой концентрации 35 г/дм³; кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч; спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300; фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор массовой концентрации 10 г/дм³, готовят по ГОСТ 4919.1; фильтры бумажные "синяя лента", "белая лента" или фильтры из лабораторной фильтровальной бумаги ФНС по ГОСТ 12026.

2.2.7. Описание схемы лабораторной установки

Изучение процессов получения NPK-удобрений из бедного фосфатного сырья и их лабораторный синтез проводился на установке (рисунок 2.9) периодического действия.

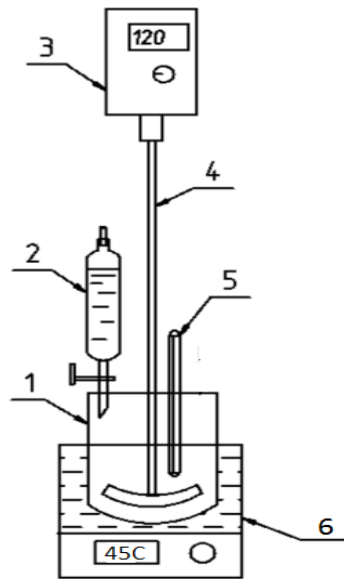


Рисунок 2.9 - Лабораторная установка: 1 – реактор; 2 – делительная воронка; 3 – привод мешалки; 4 – мешалка; 5 – термометр; 6 – термостат.

Рассчитанные навески сырья помещали в стеклянный термостатируемый реактор (1), снабженный мешалкой с регулируемым приводом (3; 4). Разлагающая кислота или смесь кислот на стадии разложения, а так же аммиак на стадии аммонизации подавались с заданным расходом через делительные воронки (2). Температура процесса контролировалась термометром (5). Постоянство температуры процесса поддерживалось термостатом (12).

После стадий кислотного разложения и нейтрализации в пульпу вводился дополнительный питательный компонент (хлорид калия). Далее пульпа выгружалась из реактора и поступала на сушку и гранулирование. Высушенные гранулы продукта анализировались на содержание целевых компонентов в соответствии с указанными выше методиками.

Потери летучих компонентов в ходе переработки фосфатного сырья происходят при их выделении в газовую фазу. В работах [92] В целях определения величины потерь азотной кислоты и аммиака на стадии разложения сырья и аммонизации суспензии анализировались составы абсорбатов, полученных при улавливании выделяющихся паров азотной кислоты и аммиака. Согласно результатам трех параллельных определений, потери азотной кислоты в

газовую фазу составляют $0,320 \pm 0,024\%$ масс. Определено, что при аммонизации пульпы раствором аммиака (25% масс) аммиак в газовой фазе находится, главным образом, в форме солей аммония (преимущественно нитрата аммония), присутствующих в газовой фазе в виде тумана. Согласно результатам трех параллельных определений, потери аммиака с уносом в газовую фазу составляют $0,552 \pm 0,019\%$ масс. Можно сделать вывод, что это сравнительно небольшой процент потерь. Поэтому в настоящей работе мы не проводим исследования этих экспериментов.

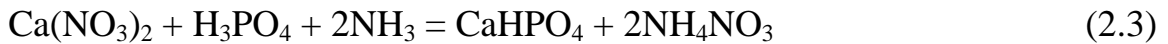
2.2.8. Способ получения сложных NPK-удобрений

При производстве концентрированных удобрений содержание P_2O_5 в фосфатных рудах регламентируется. Для достижения заданной марки удобрения с определенным составом необходимо обогащать удобрение питательными компонентами в процессе производства. При этом целесообразно использовать химический ресурс исходной руды путем конверсии избыточного кальция в моно- и дикальцийфосфат.

Поскольку нитрат кальция обладает высокой гигроскопичностью, необходимо стремиться к уменьшению его содержания в составе сложного удобрения, в этом случае уменьшаются риски потери его товарных свойств. Наиболее рациональным способом конверсии нитрата кальция в полезный продукт является добавление фосфорной кислоты в суспензию по достижении заданного коэффициента разложения сырья или в ее фильтрат, полученный после выделения нерастворимого осадка. Добавка стехиометрического количества фосфорной кислоты по отношению к ионам кальция позволяет связать его в ДКФ, а добавка избытка фосфорной кислоты позволяет получить удобрение с содержанием фосфора в водорастворимой форме [93].

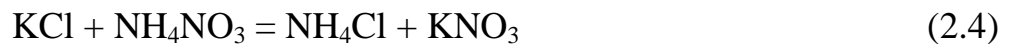
Повышение концентрации питательных веществ за счет введения фосфорной кислоты и получение сбалансированного продукта с соотношением $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1$ приводит к пропорциональному изменению количества других

компонентов. Конверсия нитрата кальция в удобрительный продукт описывается следующими уравнениями:



Для нейтрализации свободной кислотности широко применяется обработка кислых реакционных масс аммиаком. При этом улучшаются качественные показатели продукта, который при этом дополнительно обогащается азотом. По мере уменьшения кислотности раствора в твердую фазу начинают выпадать продукты аммонизации фосфаты кальция и малорастворимые соединения примесей.

В кислую пульпу по каплям подавался водный раствор аммиака (25% масс). Время аммонизации составляло 1,5 час, процесс аммонизации заканчивали при достижении pH суспензии 4,5. По завершении второй стадии в суспензию вводили третий питательный компонент – хлорид калия. При этом частично протекала обменная реакция в соответствии с уравнением:



Количество калийной соли регулируется таким образом, чтобы выровнять отношение $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ до 1:1 (суспензию перемешивают в течение 10 минут). Процесс получения заданных марок удобрений осуществлялся по схеме, приближенной к их промышленному производству (рисунок 2.10).

Так, при введении в азотнокислую суспензию апатита Лаокай 2-го класса фосфорной кислоты до обеспечения соотношении $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5=0,79$, получается NPK-удобрение марок 10:10:10 ÷ 12:12:12. При этом весь избыточный кальций связывается в дикальцийфосфат, и фосфор находится, главным образом, в усвояемой форме. Такое удобрение обладает пролонгированным действием.

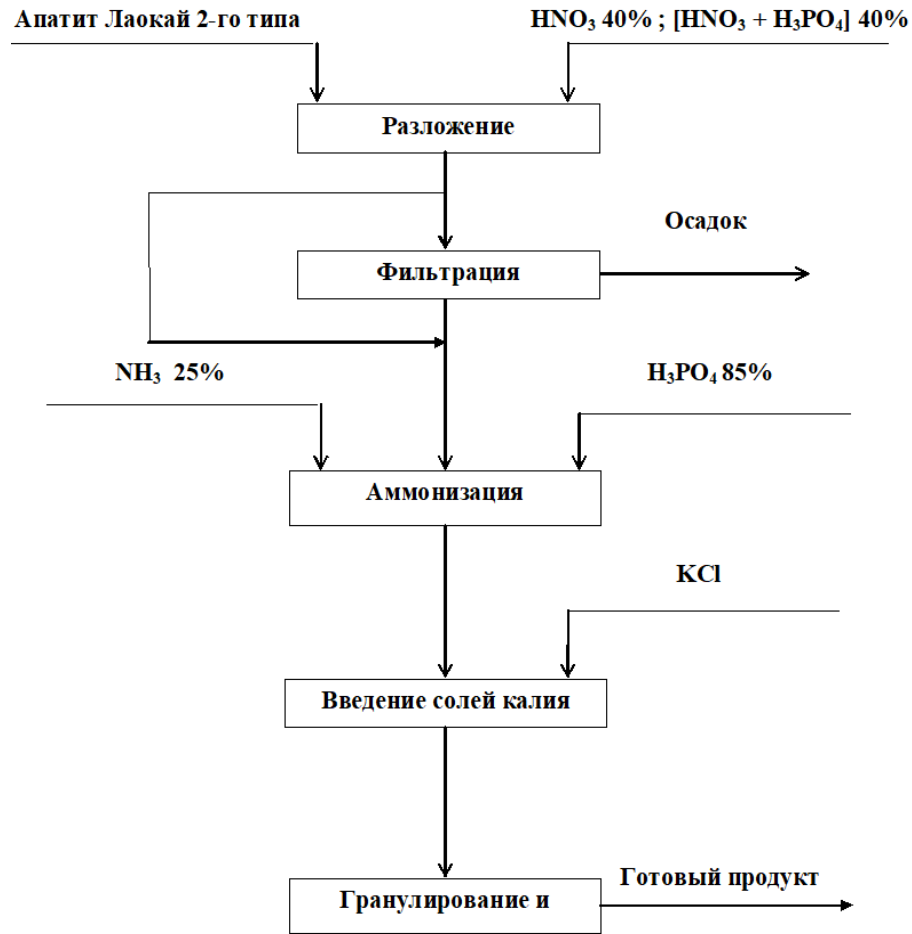


Рисунок 2.10- Универсальная схема получения NPK-удобрения с нерастворимым остатком и без инертной примеси

Более концентрированные марки NPK-удобрения 13:13:13, 14:14:14 и 15:15:15 получают при введении избытка фосфорной кислоты, одна часть из которого подается на стадию разложения, а другая – на стадию аммонизации. При этом обеспечивается отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 < 0,79$. Избыток фосфорной кислоты нейтрализуется аммиаком с образованием моноаммонийфосфата, наличие которого обеспечивает водорастворимую форму P_2O_5 в удобрении.

На основании расчетных данных был осуществлен лабораторный синтез рассчитанных NPK-удобрений с последующим определением их химического состава на предмет соответствия теоретическому расчету и их физико-механическим свойствам. По итогам работы в лабораторных условиях получены удобрения марок 10:10:10; 13:13:13; 14:14:14; 15:15:15.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Минералогическое исследование и определение химического состава образца бедного апатита месторождения Лаокай

Объектом исследования являлся представительный образец бедной апатитовой руды месторождения Лаокай. Фракционное разделение образца выполняли ситовым методом, морфологию исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510 LV с системой низкого вакуума, элементный состав образца апатита определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью приставки Inca Energy, установленной на электронном микроскопе Jeol JSM-6510 LV, фазовый состав определяли на автоматическом порошковом дифрактометре Rigaku (CuK α -излучение, съемка на отражение), идентификацию фаз проводили при помощи базы данных ICDD PDF-2; содержание целевого компонента в образце (P₂O₅) определяли с помощью спектрофотометра Spesol 1500/1, содержание кальция, магния, алюминия (III) и железа (III) – комплексонометрическим методом анализа [94].

3.1.1. Исследование морфологии образца

Микрофотографии представительного образца апатита Лаокай 2-го класса (рисунки 3.1 и 3.2) показывают типичные морфологические признаки,

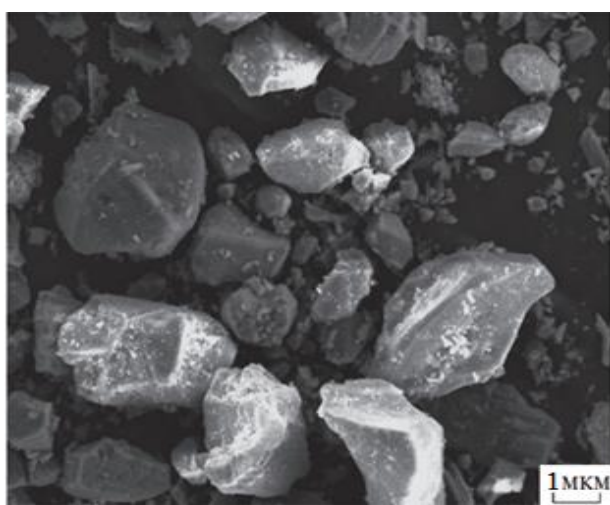


Рисунок 3.1- Микроструктура образца апатита месторождения Лаокай ($\times 1000$)

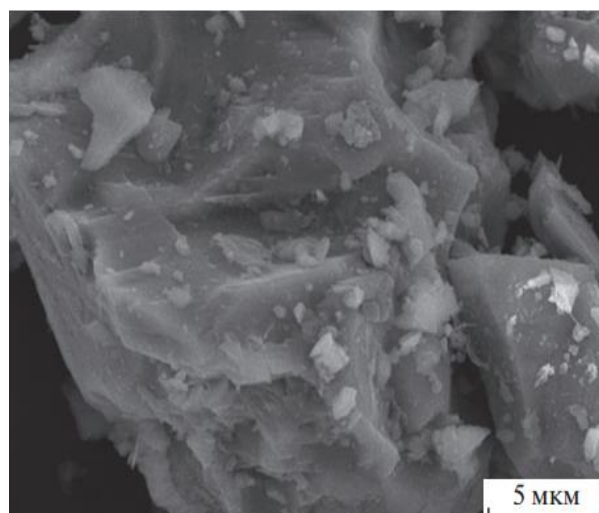


Рисунок 3.2- Микроструктура образца апатита месторождения Лаокай ($\times 5000$)

характерные для руды магматического генезиса: плотную текстуру частиц и отсутствие видимых пор [94-97]. На снимках визуализируются частицы округлой и неправильной формы. Размер частиц изменяется в широком диапазоне, поверхность каждой крупной частицы покрыта более мелкими фрагментами руды.

3.1.2. Определение фазового состава

На рисунке 3.3 приведена дифрактограмма образца апатитовой руды месторождения Лаокай¹.

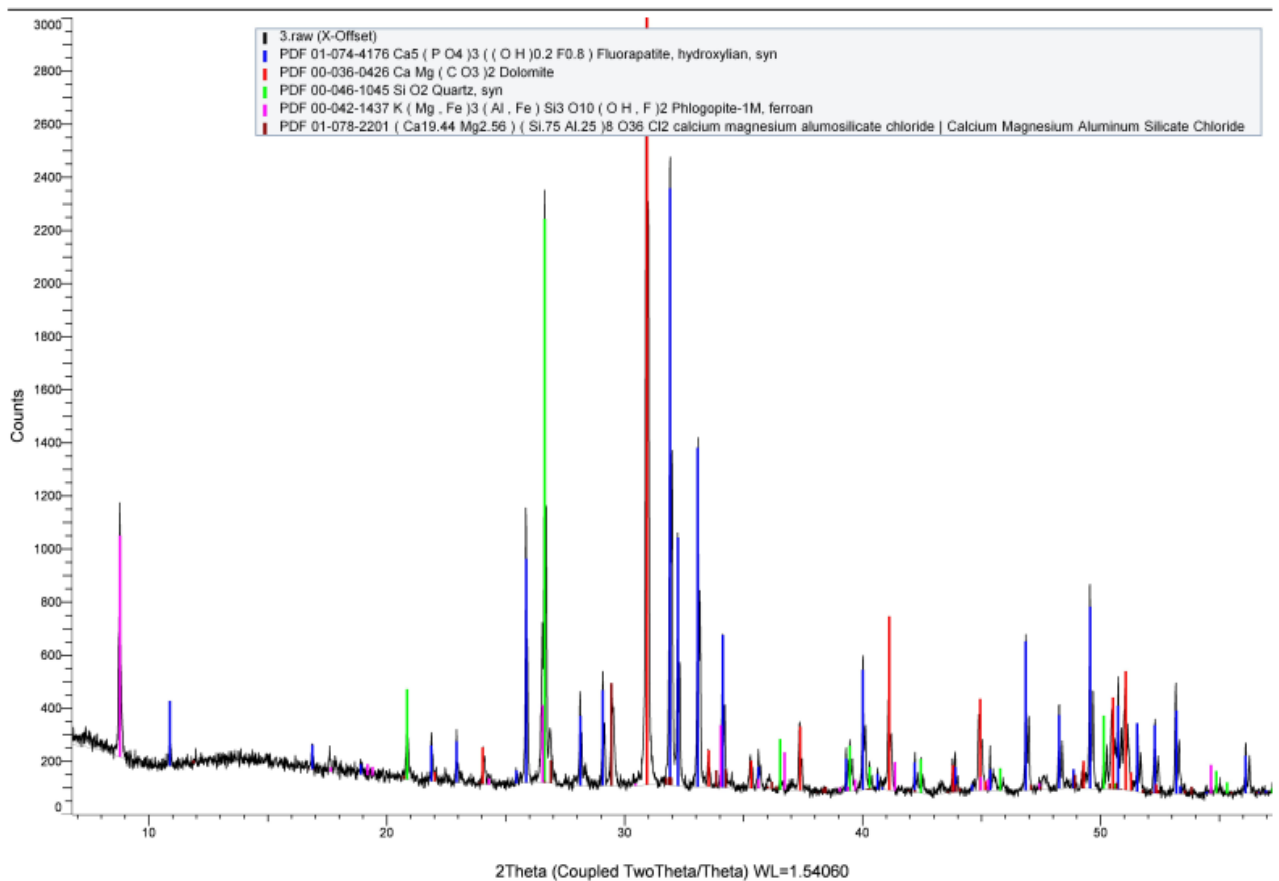


Рисунок 3.3 - Дифрактограмма образца апатита месторождения Лаокай.

¹ Pochitalkina, I.A. Composition of Lean Apatite Ores from the Laokai Deposits / I.A. Pochitalkina, D.F. Kondakov, H.F. Le, and Ch. T. Wu. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018.– Vol. 63. – N 8. – P. 1084–1086. (Web of Science, Scopus)

По результатам исследования фазового состава образца установлено, что фосфорсодержащее вещество представлено фазой со структурой гидроксофторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{0.8}$, карбонатная составляющая идентифицируется фазой со структурой доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, а силикатная – фазой α -кварца SiO_2 . Примеси железа и алюминия представлены хорошо закристаллизованными фазами со структурами флогопита и хлорсиликата кальция, магния и алюминия.

Результаты ИК-спектроскопии образца апатита Лаокай в исследуемой области $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ показали, что для него характерно наличие существенно перекрывающихся полос (рисунок 3.4).

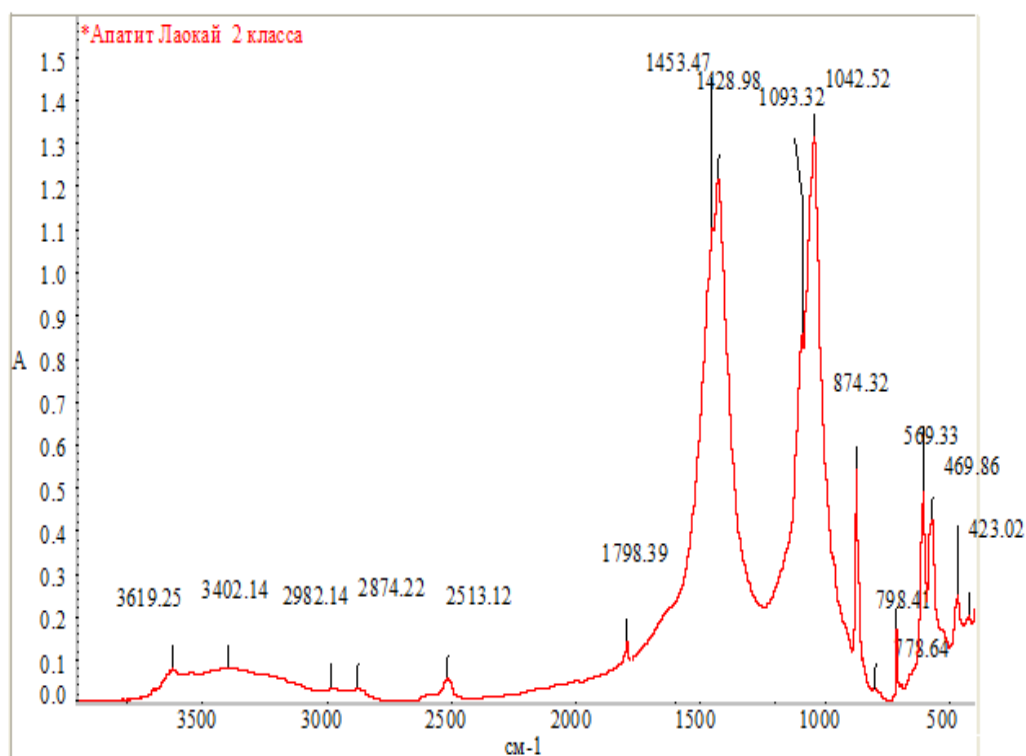


Рисунок 3.4- ИК-спектр образца апатита месторождения Лаокай

Максимумы полос колебаний 569 , 605 , 1042 см^{-1} , соответствующие ортофосфорным группировкам PO_4^{3-} и гидроксильным группам 3619 см^{-1} не имеют существенных отличий от типичных для них колебаний [119 ÷ 121]. Следует отметить, что полосы карбонат-ионов при 874 см^{-1} и 1429 см^{-1} ,

свидетельствуют о их принадлежности к различным генерациям: кальциту и доломиту [121], дуплет 798 см^{-1} и 779 см^{-1} в исследуемом образце принадлежит альфа-кварцу, а полосы при 713 см^{-1} , 798 см^{-1} и 423 см^{-1} соответствуют примесям кремнезема и глауконита [122].

Из результатов инструментального исследования образца видно, что его фазовый состав и функциональные группировки хорошо согласуются, что свидетельствует о корректных результатах определения.

Исследование образца методом термического анализа проводили в интервале $20\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке газообразного азота ($50\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$) в условиях линейного подъема температуры со скоростью $10^{\circ}/\text{мин}$. Полученные результаты представлены на рисунке 3.5.

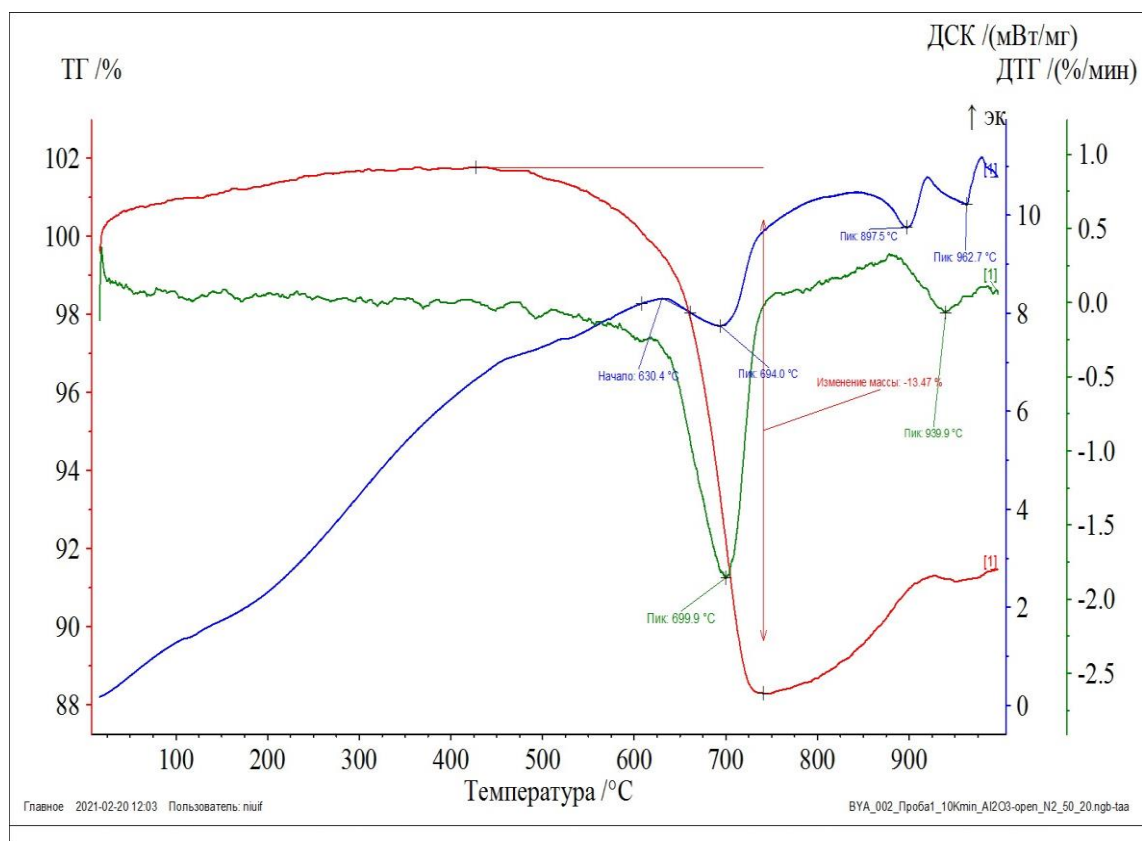


Рисунок 3.5- Термоанализ образца апатита месторождения Лаокай.

Для обработки экспериментальных данных применяли пакет анализа Netzsch Proteus Thermal Analysis. Коррекцию базовой линии осуществляли с помощью встроенной функции TGBeFlat и использованием режима контроля температуры. Из полученных данных видно, что основная потеря массы образца

происходит за счет его декарбонизации в диапазоне 630-730 °С с максимумом при температуре 700°С.

3.1.3. Определение элементного состава образца

С помощью рентенофлуоресцентного анализа получен элементный состав двух исследуемых квартованных образцов. Результаты исследования приведены на рисунке 3.6 и в таблице 3.1.

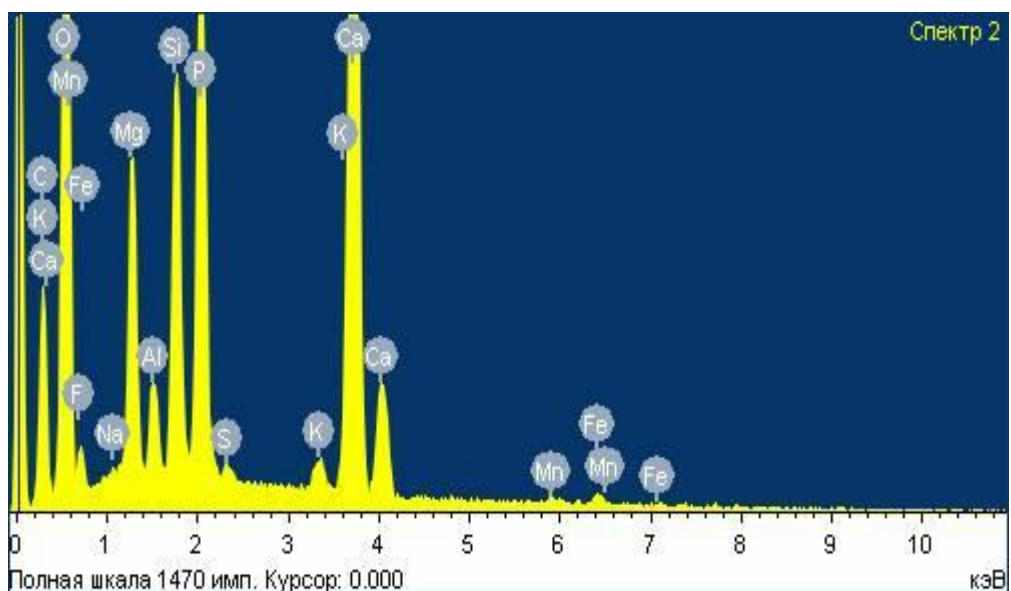
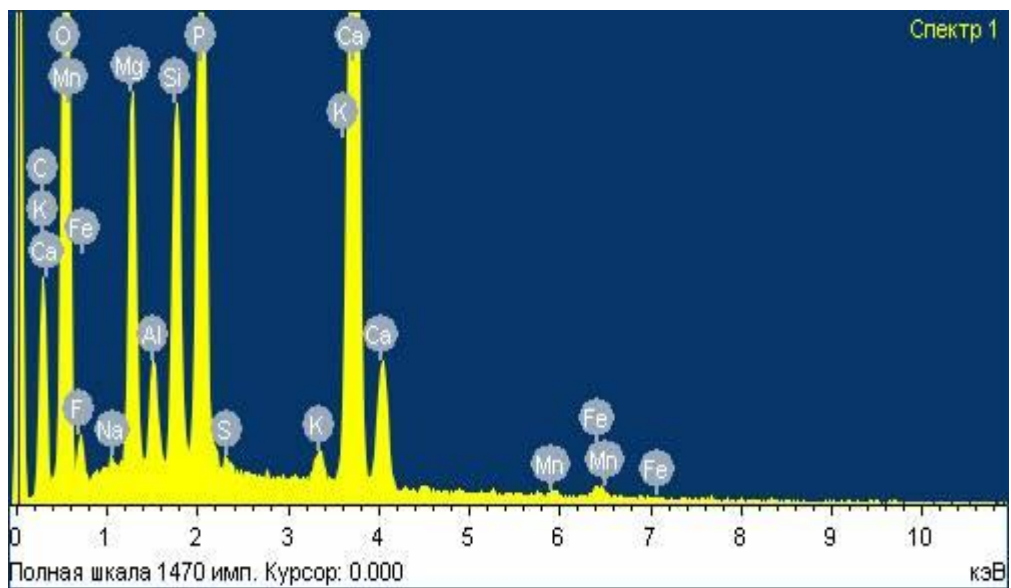


Рисунок 3.6- Элементный анализ твердой фазы до разложения

Из полученных данных видно, что исследуемый образец апатита месторождения Лаокай относится к бедному карбонатизированному кремнистому сырью.

Таблица 3.1- Элементный состав образца апатита месторождения Лаокай (масс %)

Элемент	Образец 1	Образец 2	Среднее
C	13,69	12,16	12,92
O	48,53	47,42	47,98
F	2,92	2,59	2,76
Na	0,07	0,07	0,07
Mg	3,56	3,53	3,55
Al	0,85	0,88	0,87
Si	4,10	3,79	3,95
P	6,66	7,24	6,95
S	0,18	0,22	0,20
K	0,53	0,53	0,53
Ca	18,06	20,49	19,27
Mn	0,24	0,29	0,27
Fe	0,69	0,77	0,73

3.1.4. Определение гранулометрического и химического состава образца

Путем отсева образца по стандартной методике [94] выделены 11 фракций, в каждой из которой определена массовая доля. Для отсева взята навеска $200 \pm 0,02$ г, потери фракционирования составили 1,015%. Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Выделенные фракции анализировали на содержание основных компонентов: P_2O_5 , CaO, MgO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Как видно из полученных результатов (таблица 3.3) их содержание в выделенных фракциях апатита месторождения Лаокай практически не зависит от размера частиц.

Важно отметить, что содержание железа и алюминия в сырье находится в пределах технологических требований [98] и, вероятно, не будет препятствовать его кислотной переработке.

Таблица 3.2- Фракционный состав образца апатита месторождения Лаокай

№ фракции	Размер частиц (мм)	Масса (г)	Доля фракции (%)
1	> 3,00	29,23	14,615
2	3,00 ÷ 2,00	9,76	4,880
3	2,00 ÷ 1,63	4,39	2,195
4	1,63 ÷ 1,25	5,35	2,675
5	1,25 ÷ 1,00	2,74	1,370
6	1,00 ÷ 0,50	7,48	3,740
7	0,50 ÷ 0,10	22,03	11,015
8	0,10 ÷ 0,080	66,89	33,445
9	0,08 ÷ 0,06	9,12	4,560
10	0,06-0,04	33,48	16,740
11	< 0,04	7,50	3,750
Сумма (г)	200,00	197,97	98,985
Потери (%)		1,015	

Таблица 3.3- Содержание основных компонентов в выделенных фракциях образца

№ фракции	Содержание основных компонентов, % масс							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	CO ₂	Н.о., в т.ч. SiO ₂
1	19,46	37,96	5,98	0,97	1,30	2,31	3,46	13,68/8,37
2	22,63	37,42	6,23	0,97	1,39	2,39	3,39	12,46/8,26
3	20,76	36,71	6,36	0,97	1,30	2,30	3,34	12,52/9,52
4	21,53	37,60	5,85	0,92	1,10	2,10	3,38	11,92/10,1
5	22,60	37,11	6,50	1,01	1,66	2,16	3,36	11,35/9,35
6	22,33	38,89	6,26	1,01	1,26	2,26	3,29	11,58/9,10
7	20,58	38,54	6,26	1,07	1,29	2,29	3,29	13,93/8,63
8	20,69	38,66	5,85	0,96	1,39	2,34	3,37	11,96/8,97
9	20,49	38,31	5,72	0,90	1,49	2,27	3,42	12,78/8,74
10	22,93	39,53	5,31	1,01	1,39	2,35	3,35	11,49/8,49
11	18,49	38,17	6,00	1,01	1,56	2,46	3,41	13,23/9,23
Среднее значение	21,13	38,08	6,03	0,98	1,38	2,29	3,37	12,45/8,98

Определение содержания углекислого газа проводили согласно ГОСТ EN 14397-1-2013. Для определения содержания фтора использовали потенциометрический метод анализа.

С помощью прибора спектроскан установлен качественный состав редкоземельных элементов, а фотометрическим методом определено количественное содержание La(III), Ce(III) и Tb(III). Установлено, что при равном соотношении РЗЭ=1:1:1 в образце их содержание составляет 0,672% (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты количественного определения РЗЭ в образце.

Определяемый компонент	La ³⁺	Ce ³⁺	Tb ³⁺	La ³⁺ :Ce ³⁺ :Tb ³⁺ =1:1:1
Уравнение калибровочного графика	$y=3,0969x-0,001$	$y=2,7706x-0,0019$	$y=2,4635x-0,0018$	$y=2,7585x-0,0018$
Содержание РЗЭ по калибровочному графику, %	0,594	0,670	0,754	0,672

Уточненный химический состав образца апатита месторождения Лаокай приведен в таблице 3.5².

Таблица 3.5- Уточненный химический состав апатита месторождения Лаокай³

Компонент	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	F	SiO ₂	H ₂ O	РЗЭ
Среднее значение, %	21,13	0,98	1,38	38,08	6,03	3,37	2,29	8,98	12,45	0,67

² И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле. Анализ содержания РЗЭ в фосфатной руде Лаокай и перспектива ее комплексной переработки // Сборник материалов шестого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» – Москва, 2020. – Т. 2. – С. 528-529.

³ И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву. Определение химического состава бедного апатита Лаокай // Сборник научных докладов «Успехи в химии и химической технологии» – Москва, 2018. – Том XXXII. № 3 (199). – С. 28-30.

Таким образом, комплексные исследования образца апатита Лаокай 2-го класса позволили установить, что он имеет плотную структуру и сложный фазовый состав (гидроксофторапатит, кальцит и доломита, α -кварц, флогопит и алюмосиликаты). Результаты фракционного разделения фосфатной руды и химического анализа выделенных фракций показали бесперспективность первичного обогащения ввиду равномерного распределения компонентов по фракциям. Содержание железа и алюминия в сырье находится в пределах технологических требований, что не препятствует кислотной переработке апатита. Наличие примеси карбонатов в сырье позволяет предположить его повышенную реакционную способность. Повышенное содержание кремния и фтора не исключает их негативного влияния на процесс кислотного разложения сырья, что, возможно, потребует определенных технологических усложнений.

Ввиду особенностей апатита Лаокай 2 класса, имеющего повышенный кальциевый модуль и примеси магнезия, наиболее предпочтителен азотнокислотный способ его переработки. Учитывая наличие редкоземельных элементов в составе этого сырья и его запасы, возможна комплексная технология переработки его азотнокислотной вытяжки.

3.2. Кинетические закономерности кислотного разложения бедной апатитовой руды месторождения Лаокай

3.2.1. Изучение кинетики азотнокислотного разложения апатита Лаокай.

Традиционно глубину протекания процесса разложения апатитового сырья оценивают по коэффициенту разложения, который определяется как степень перехода целевого компонента в пересчете на фосфорный ангидрид (P_2O_5) из общей формы в усвояемую:

$$K_p = \frac{P_2O_{5_{ув}}}{P_2O_{5_{общ}}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Под действием разлагающего агента – азотной кислоты – разрушается кристаллическая решетка апатита; фосфор экстрагируется из твердой фазы в

жидкую и связывается с ионом водорода экстрагента (HNO_3) в фосфорную кислоту (H_3PO_4). Поэтому коэффициент разложения идентично отображает изменение концентрации иона водорода в процессе реакции. Исходя из этого, кинетику протекания процесса кислотного разложения апатитового сырья возможно изучать непосредственно по расходованию иона водорода разлагающего агента. Это позволяет применить для исследования кинетики разложения фосфатного сырья ионометрический метод, успешно зарекомендовавший себя в ряде работ [127÷131].

Изучено влияние перемешивания, исходной концентрации азотной кислоты и температуры на скорость экстракции фосфора из бедного апатита.

Разложение образца азотной кислотой проводили в термостатируемом реакторе объемом 300 мл. Варьируемые параметры: скорость перемешивания ($60 \div 120$ об/мин), концентрация HNO_3 ($0,05\text{M} \div 1,0\text{M}$), температура ($20 \div 50^\circ\text{C}$). Экспериментальные данные получали двумя независимыми методами. В полученной азотнокислотной суспензии в непрерывном режиме ионометрическим методом определяли концентрацию иона водорода (шаг между измерениями составлял 2 с). Параллельно в таком же реакторе фотометрическим методом определяли содержание экстрагируемого фосфора (в пересчете на P_2O_5).

3.2.1.1. Влияние перемешивания на процесс разложения апатита Лаокай.

Навеску апатита массой 1,5000 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, разлагали азотной кислотой концентрацией 0,1 моль/л в изотермических условиях (45°C). Через определенные промежутки времени (10; 20; 40; 60; 120; 180; 300; 600; 900; 1200; 2400; 3600; 4800; 5400; 7200; 9000 с) из реакционного сосуда отбирали аликвоты реакционных масс объемом 2 мл, тормозили реакцию слабым раствором щелочи ($0,01\text{M}$ KOH), отделяли нерастворившийся остаток фильтрованием, промывали фильтр, смывая промывные воды в мерную колбу, и анализировали содержимое согласно методикам определения.

Анализ кинетических зависимостей, представленных на рисунке 3.7 показал, что эффективность разложения апатита увеличивается по мере интенсификации перемешивания и в пределах рассматриваемых условий достигает максимума при скорости вращения мешалки 120 об/мин⁴.

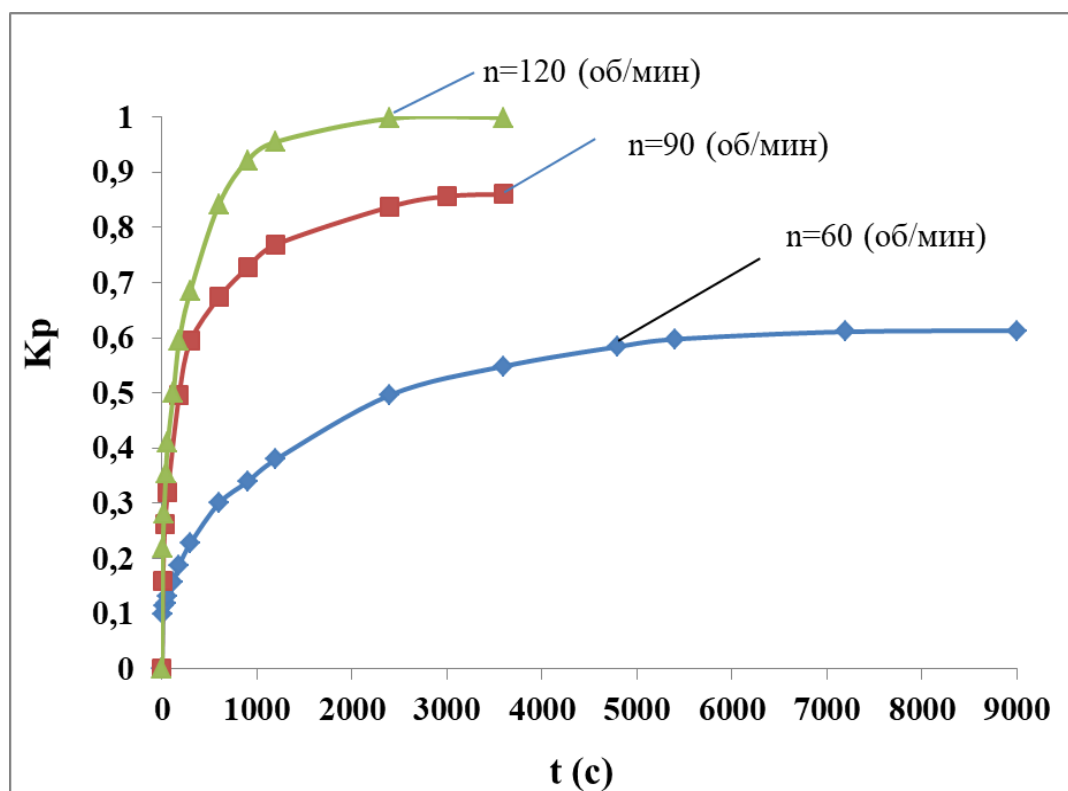


Рисунок 3.7- Влияние перемешивания на коэффициент разложения апатита Лаокай

Полноту разложения апатита оценивали по значению коэффициента разложения (K_p) при фотометрическом анализе (формула 3.1, рисунок 3.7), а при ионометрическом анализе – по отношению текущего потребления ионов водорода к его полному расходу для разложения апатита (рисунок 3.8).

⁴ Pochitalkina, I.A. Study of the interaction kinetics of apatite ore with nitric acid by independent analytical methods/ I.A. Pochitalkina, P.H. Le, T.T. Vu, I.A. Petropavlovskii // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2019.— Vol. 525.— P. 1–6. (Scopus)

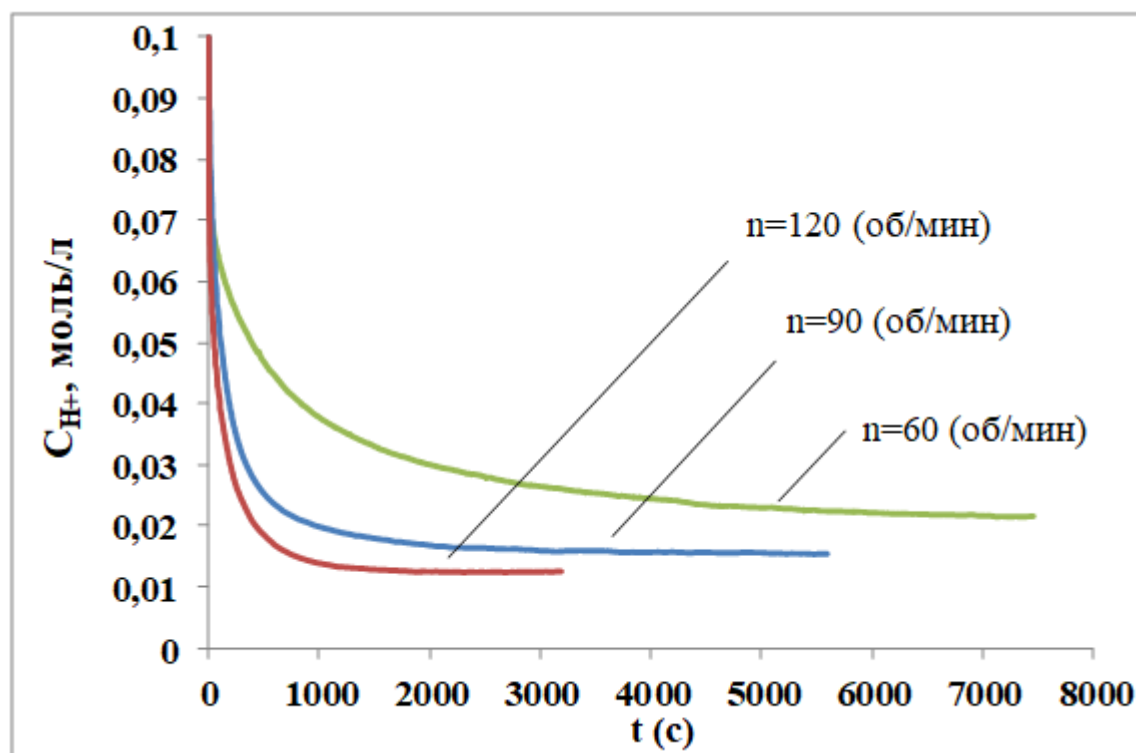


Рисунок 3.8- Влияние перемешивания на концентрацию H^+ в образующейся суспензии

3.2.1.2. Влияние исходной концентрации азотной кислоты на процесс разложения апатита Лаокай

В целях изучения влияния исходной концентрации кислоты на процесс разложения апатита, навеску массой 1,5000 г с точностью $\pm 0,0002$ г разлагали 20%-ным избытком азотной кислоты от стехиометрии реакции 1.1 в диапазоне 0,05-1,0 М. Верхняя граница выбранного концентрационного интервала при использовании ионометрического метода анализа обусловлена эксплуатационными требованиями к электродам [99, 100]. Развитой гидродинамический режим в системе ($Re = 10^4$) обеспечивался при скорости вращения мешалки 120 об/мин. Температура 45°C . Обработка экспериментальных данных осуществлялась в программе Microsoft Excel 2013. Зависимость скорости разложения апатита Лаокай, оцениваемой по изменению концентрации ионов водорода в реакционной смеси от времени,

представлена на рисунке 3.9.

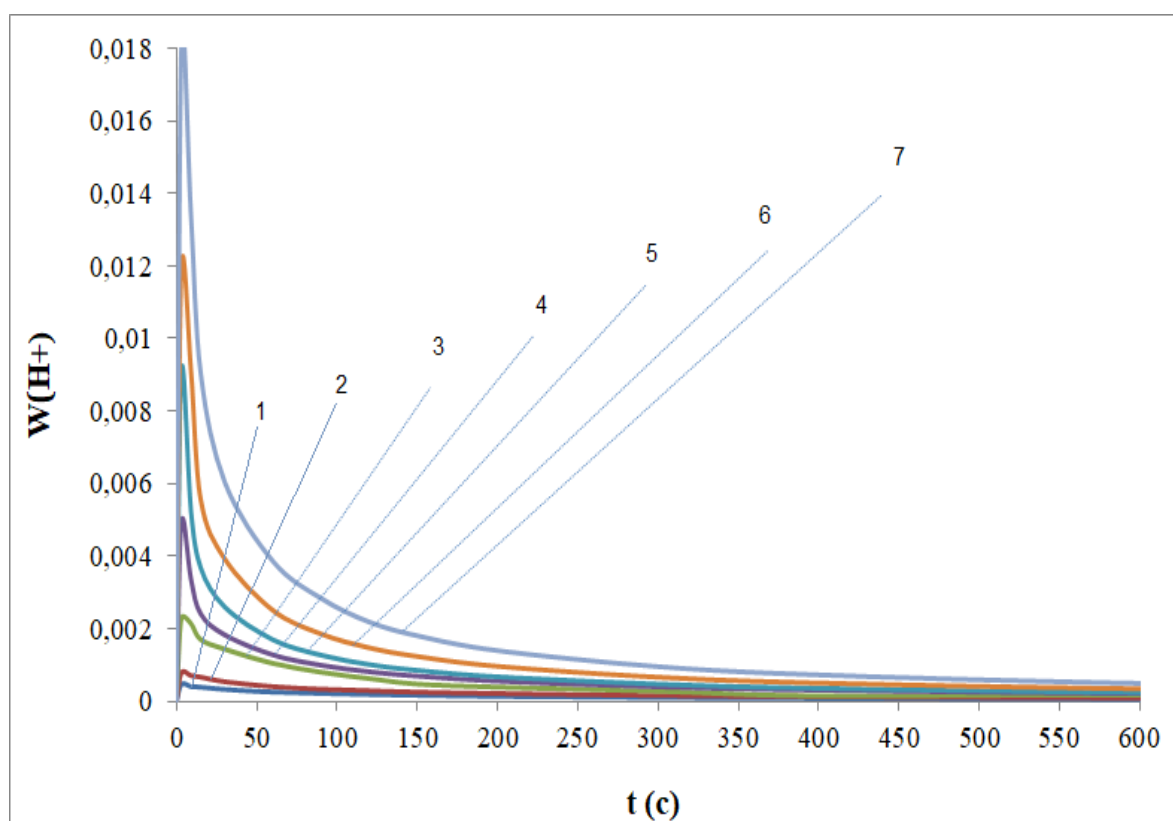


Рисунок 3.9- Зависимость скорости разложения апатита от исходной концентрации HNO_3 (1- 0,05М; 2 – 0, 1М; 3 – 0,2М; 4 – 0,3М; 5 – 0,4М; 6 – 0,5М; 7 – 1,0М;)

С увеличением исходной концентрации HNO_3 , скорость процесса увеличивается, полученные зависимости имеют идентичный характер, максимальная скорость (0,018 (моль/л·с) достигается при разложении апатита HNO_3 концентрацией 1,0 М.

Динамика изменения концентраций ионов водорода в реакционной смеси в интервале исходных концентраций азотной кислоты 0,05÷1М в координатах $\text{C}(\text{H}^+)$ - τ и $\ln(\text{C}_0/\text{C}) - \tau^5$ показаны в таблицах 3.5 и 3.6.

⁵ Почиталкина, И.А. Изучение кинетики взаимодействия апатитовой руды с азотной кислотой независимыми методами анализа / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву // Сборник материалов четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» - Москва, 2018. - Т. III. -С. 485-487.

Таблица 3.5- Зависимость $C(H^+)$ - τ при разложении апатита азотной кислотой концентрацией 0,05÷1,0 М.

τ, c	$C(H^+)$ моль/л						
	0,0500	0,1000	0,2000	0,3000	0,4000	0,5000	1,0000
0	0,0500	0,1000	0,2000	0,3000	0,4000	0,5000	1,0000
3	0,0406	0,0694	0,1386	0,1762	0,2049	0,2512	0,3814
6	0,0404	0,0668	0,1374	0,1688	0,196	0,2381	0,3645
9	0,0387	0,0632	0,1293	0,1672	0,1941	0,2263	0,3270
15	0,0367	0,0606	0,1209	0,1565	0,1702	0,1970	0,3076
30	0,0329	0,0547	0,1046	0,1293	0,1478	0,1612	0,2470
60	0,0271	0,0461	0,0854	0,1094	0,1214	0,1247	0,2027
90	0,0230	0,0413	0,0720	0,0977	0,1100	0,1098	0,1816
120	0,0196	0,0371	0,0647	0,0875	0,1006	0,0981	0,1696
150	0,0178	0,0338	0,0588	0,0816	0,0951	0,0909	0,1631
200	0,0151	0,0296	0,0520	0,0742	0,0886	0,0839	0,1561
300	0,0117	0,0240	0,0431	0,0668	0,0817	0,0767	0,1481
400	0,0097	0,0205	0,0387	0,0630	0,0798	0,0734	0,1438
600	0,0069	0,0168	0,0350	0,0594	0,0775	0,0702	0,1378

Таблица 3.6- Зависимость разложения апатитовой руды азотной кислотой концентрацией 0,05÷1,0 М в полулогарифмических координатах.

τ, c	$\ln(C_0/C)$						
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0
0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,2083	0,3653	0,3667	0,5322	0,6689	0,6884	0,9639
6	0,2132	0,4035	0,3754	0,5751	0,7133	0,7419	1,0092
9	0,2562	0,4589	0,4362	0,5846	0,7231	0,7927	1,1178
15	0,3092	0,5009	0,5034	0,6507	0,8545	0,9314	1,1790
30	0,4185	0,6033	0,6482	0,8416	0,9956	1,1320	1,3984
60	0,6125	0,7744	0,8510	1,0088	1,1924	1,3887	1,5960
90	0,7765	0,8843	1,0216	1,1219	1,2910	1,5159	1,7059
120	0,9365	0,9915	1,1285	1,2321	1,3803	1,6286	1,7743
150	1,0328	1,0847	1,2248	1,3019	1,4365	1,7048	1,8134
200	1,1973	1,2174	1,3471	1,3970	1,5073	1,7850	1,8573
300	1,4524	1,4271	1,5348	1,5021	1,5884	1,8747	1,9099

Для определения порядка реакции (n) использовался графический метод, который заключался в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентрации от времени, и определении участка, описываемого прямой линией.

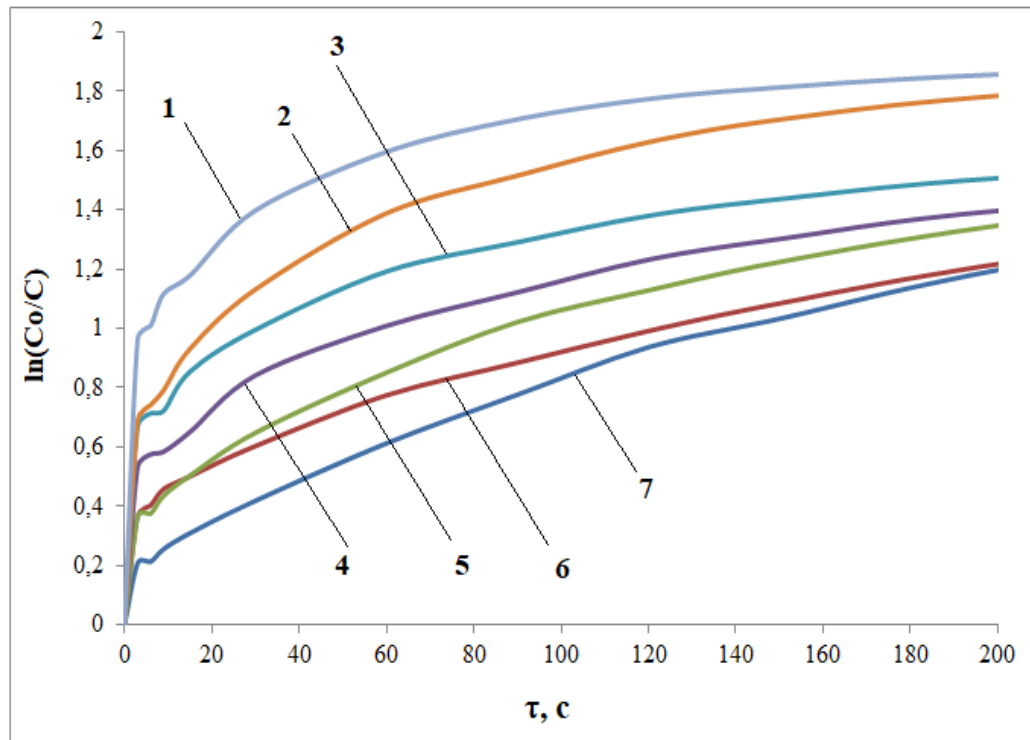


Рисунок 3.10- Кинетические зависимости разложения апатита: 1 – 1,0 М; 2 – 0,5М; 3 – 0,4М; 4 – 0,3М; 5 – 0,2М; 6 – 0,1М; 7- 0,05М.

На кинетических зависимостях, представленных на рисунке 3.10, были выделены три участка: 0÷20 с, 20÷200 с, 200÷1800 с, отвечающие уравнениям реакции нулевого, первого и второго порядков и, описываемые соответствующими функциями.

Так, например, аппроксимация зависимости концентрации от времени в начале процесса (0÷20 с) выражается прямой в координатах, соответствующих кинетическому уравнению нулевого порядка:

$$C_0(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) - C(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) = \tau \quad (3.2)$$

Далее, в диапазоне (20÷200 с) экспериментальные зависимости описываются кинетическим уравнением первого порядка, ее линейная зависимость от времени описывается функцией:

$$\ln C(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) = \ln C_0(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) - k\tau. \quad (3.3)$$

А ее преобразование приводит к уравнению вида:

$$C(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) = C_0(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) \cdot e^{-k\tau} \quad (3.4)$$

где C – текущая концентрация азотной кислоты в момент времени τ , М; C_0 – начальная концентрация азотной кислоты, М;

k – экспериментально найденная константа скорости, с^{-1} .

Здесь достигается коэффициент разложения порядка 75÷85 %.

Свыше указанного времени взаимодействия наблюдается отклонение зависимости от уравнения реакции 1-го порядка. Практически полное разложение достигается на третьем линейном участке, где экспериментальная зависимость описывается уравнением реакции 2-го порядка и линейную зависимость от τ даёт:

$$1/C(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) - 1/C_0(\text{H}^+_{\text{HNO}_3}) \quad (3.5).$$

3.2.1.3. Влияние температуры на процесс разложения азотной кислотой апатита Лаокай

Изучение влияния температуры на процесс азотнокислотного разложения опыты проводили в условиях, описанных в п. 3.2.1.2. Процесс разложения апатита Лаокай контролировали фотометрическим методом, отбирали из реакционного сосуда в заданные моменты времени пробы объемом 2,0 мл, тормозили протекающую в них реакцию раствором КОН (0,01М) и анализировали содержание в них P_2O_5 в соответствии с методикой [101]. Время эксперимента составляло 1800 с. Отбор проб практически не влиял на результаты эксперимента. Степень разложения апатита Лаокай рассчитывали по отношению количества фосфора, перешедшего в жидкую фазу, (в пересчете на $\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод}}$) к его общему содержанию в навеске [102, 103]. Кинетические кривые представлены на рисунке 3.11.

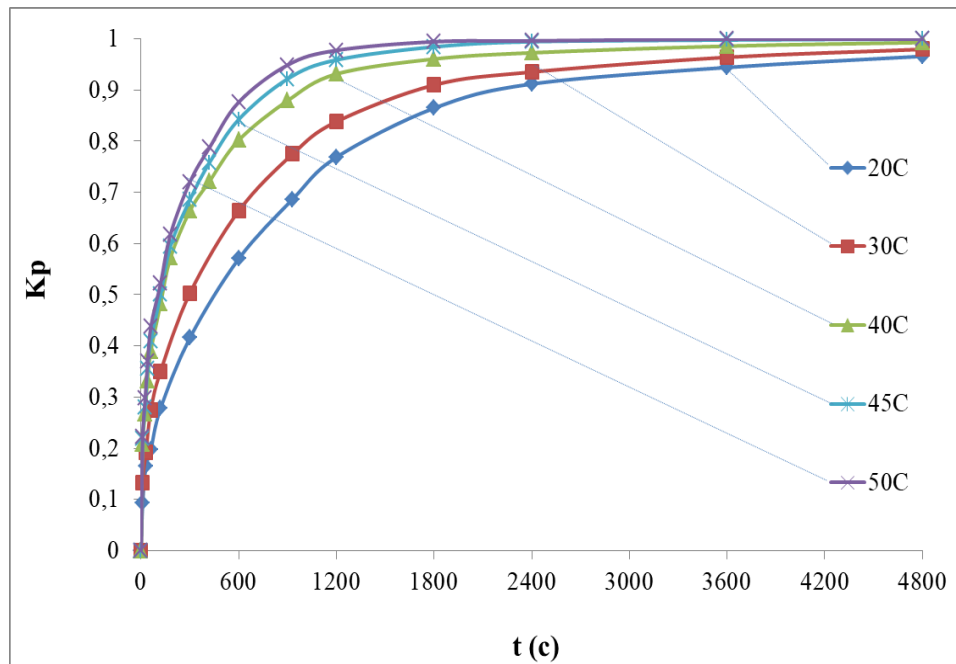


Рисунок 3.11- Зависимость коэффициента разложения от времени при различных температурах

Как видно из графиков, увеличение температуры также повышает эффективность разложения, коэффициенты разложения на момент 1800 с при температурах 20; 30; 40; 45; 50 °С имели значения 87,4; 88,7; 98,1, 99,4 и 99,9%, соответственно.

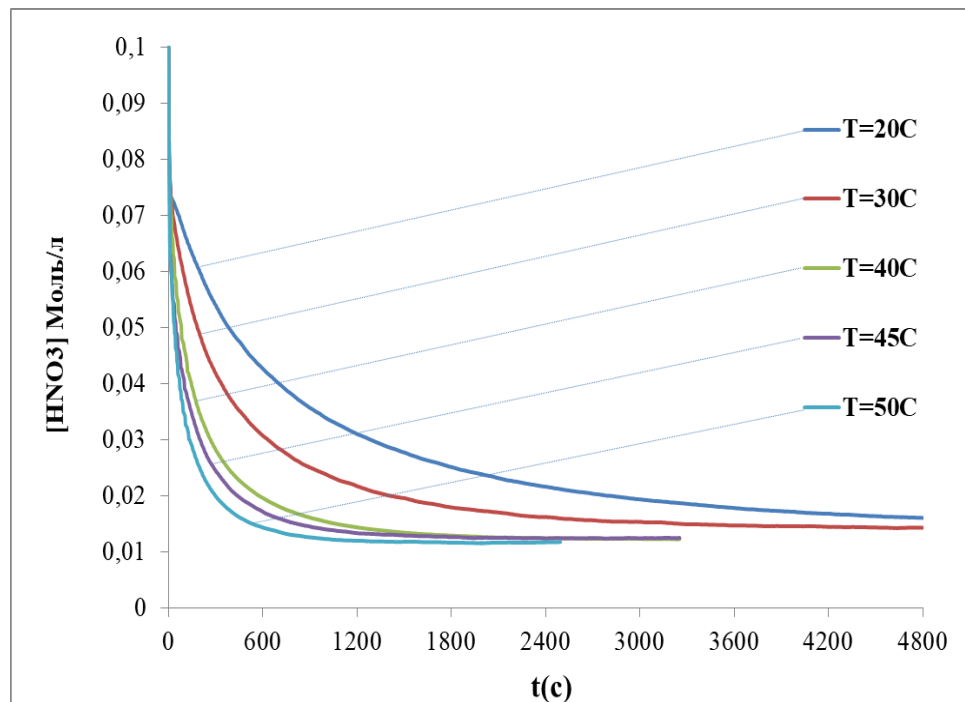


Рисунок 3.12- Зависимость концентрации (H^+) от времени при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °С (4).

Определение кинетических параметров процесса:

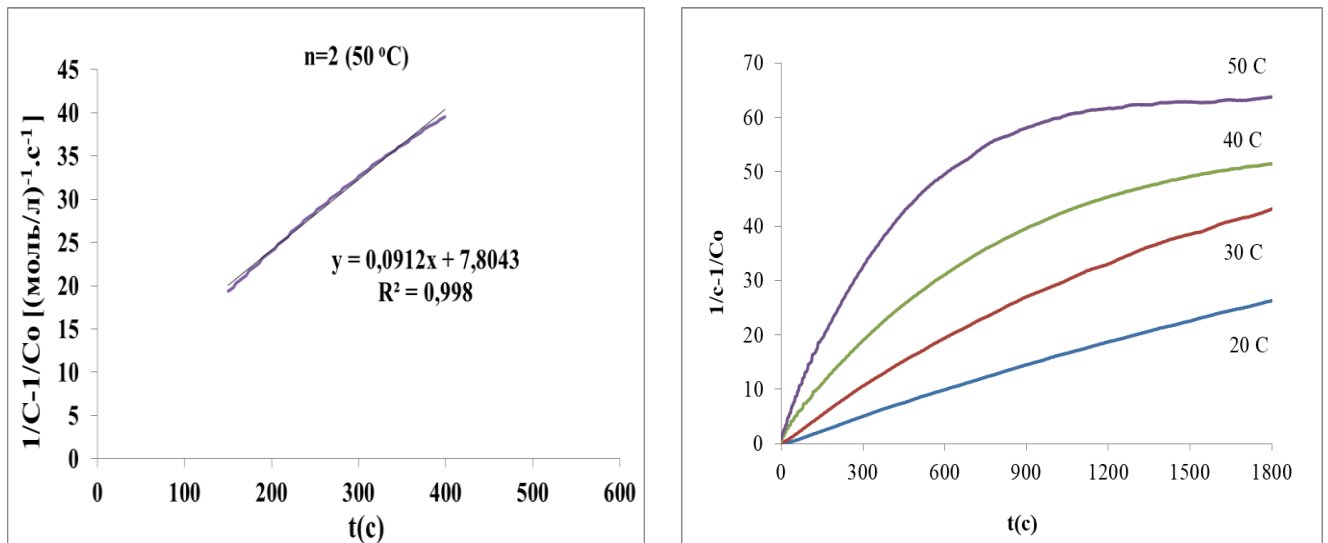


Рисунок 3.13- Зависимость $\ln(c_0(\text{H}^+_{\text{HNO}_3})/c(\text{H}^+_{\text{HNO}_3})) - \tau$

С помощью обработки кинетических кривых получены значения константы и логарифма константы скорости реакции для различных температур, которые приведены в таблицах 3.8 и 3.9, соответственно.

Таблица 3.8- Значения констант скоростей реакции в исследуемом диапазоне температур

n	0				
T(°K)	293	303	313	318	323
k[(моль/л)·с⁻¹]	0,0001	0,0002	0,0004	0,0005	0,0006
n	1				
T(°K)	293	303	313	318	323
k[с⁻¹]	0,0013	0,0024	0,0036	0,0041	0,0063
n	2				
T(°K)	293	303	313	318	323
k[(моль/л)⁻¹·с⁻¹]	0,0139	0,0246	0,0449	0,0634	0,0912

Таблица 3.9- Значения логарифма константы скорости реакции азотнокислотного разложения апатита

n	0				
T(°K)	293	303	313	318	323
1/T	0,00341	0,00330	0,00319	0,00314	0,00310
lnk; (моль/л).с⁻¹	-9,210	-8,517	-7,824	-7,601	-7,419
n	1				
T(°K)	293	303	313	318	323
1/T	0,00341	0,00330	0,00319	0,00314	0,00310
lnk; с⁻¹	-6,645	-6,032	-5,627	-5,497	-5,067
n	2				
T(°K)	293	303	313	318	323
1/T	0,00341	0,00330	0,00319	0,00314	0,00310
lnk [(моль/л)⁻¹.с⁻¹]	-4,272	-3,703	-3,104	-2,758	-2,395

Константы скоростей реакции определяли по тангенсу угла наклона линейных участков соответствующих зависимостей.

Поскольку зависимость константы скорости реакции от температуры выражается законом Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.6),$$

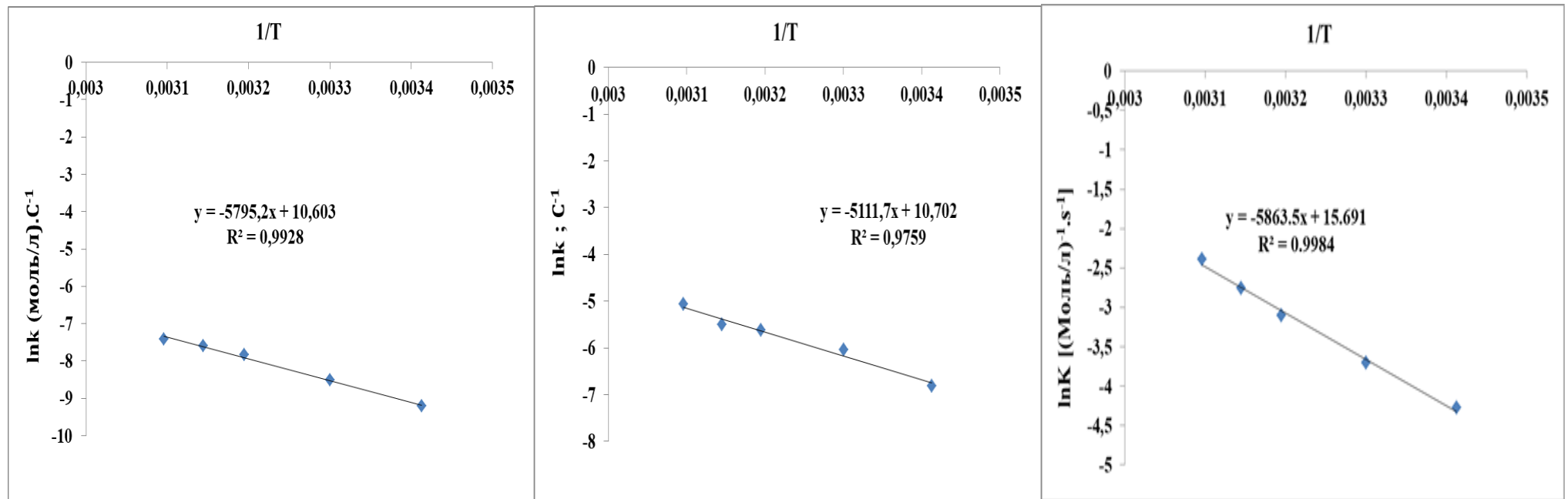
где T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная;

E_a – энергией активации, A – предэкспоненциальный множитель,

то по тангенсу угла наклона прямой, представленной в координатах $(\ln k - 1/T)$ (рисунок 3.12), определяли величину наблюдаемой энергии активации:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}, \text{ откуда } E = -R \operatorname{tg} \alpha \quad (3.7),$$

где $\ln k$ - экспериментально полученные данные константы скорости реакции.



а). 0 ÷ 20 с,

б). 20 ÷ 200 с,

в). 200 ÷ 1800 с .

Рисунок 3.14- Графический способ определения энергии активации реакции азотнокислотного разложения апатита Лаокай в интервале: а). 0 ÷ 20 с; б). 20 ÷ 200 с; в) 200 ÷ 1800 с .

Значения наблюдаемой энергии активации при изменении порядка реакции от 0 до 2 на участках кинетических зависимостей составляют соответственно:

при $n = 0$ $\text{tg}\alpha = -5795,2$ и $E = 48,20$ (кДж/моль);

при $n = 1$; $\text{tg}\alpha = -5111,7$; $E = 42,50$ (кДж/моль);

при $n = 2$; $\text{tg}\alpha = -5863,5$; $E = 48,75$ (кДж/моль).

Таблица 3.10- Результаты расчета температурного коэффициента азотнокислотного разложения апатита.

n	0					
T(°K)	293	303	303	313	313	323
K; (моль/л).с⁻¹	0,0001	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0006
k₂/k₁ = γ^{Δt/10}	2,0		2,0		1,5	
n	1					
T(°K)	293	303	303	313	313	323
K; с⁻¹	0,0013	0,0024	0,0024	0,0036	0,0036	0,0063
k₂/k₁ = γ^{Δt/10}	1,85		1,64		1,75	
n	2					
T(K)	293	303	303	313	313	323
K[(моль/л)⁻¹.с⁻¹	0,0139	0,0246	0,0246	0,0449	0,0449	0,0912
k₂/k₁ = γ^{Δt/10}	1,77		1,83		2,01	

Согласно правилу Вант–Гоффа с увеличением температуры на 10 °С скорость реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$k_2/k_1 = \gamma^{\Delta t/10} \quad (3.8),$$

в рассматриваемой реакции мы видим сравнительно низкий температурный коэффициент, не превышающий нижнюю границу указанного интервала.

Наряду с константой скорости часто используют период полупревращения ($\tau_{1/2}$), который рассчитывают по формуле:

$$\tau_{1/2} = (K \times C_0)^{-1} \quad (3.9)$$

Таблица 3.11- Результаты расчета времени полупревращения азотнокислотного разложения апатита.

n	0				
T(K)	293	303	313	318	323
k, (моль/л).с⁻¹	0,0001	0,0002	0,0004	0,0005	0,0006
$\tau_{1/2}=C_0/2k$	500	250	125	100	83
n	1				
T(K)	293	303	313	318	323
k, с⁻¹	0,0013	0,0024	0,0036	0,0041	0,0063
$\tau_{1/2}=0,693/k$	630	289	193	169	110
n	2				
T(K)	293	303	313	318	323
k, (моль/л)⁻¹ . с⁻¹	0,0139	0,0246	0,0449	0,0634	0,0912
Co (моль/л)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$\tau_{1/2} = (k \times Co)^{-1}$ (с)	719	407	223	158	110

Пример определения времени полупревращения по зависимостям $C(H^+) = f(\tau)$ и $C(P_2O_5) = f(\tau)$ при разложении апатита 0,1 М азотной кислотой ($T = 45^\circ C$, $\omega = 120$ об/мин) приведен на рисунке 3.15.

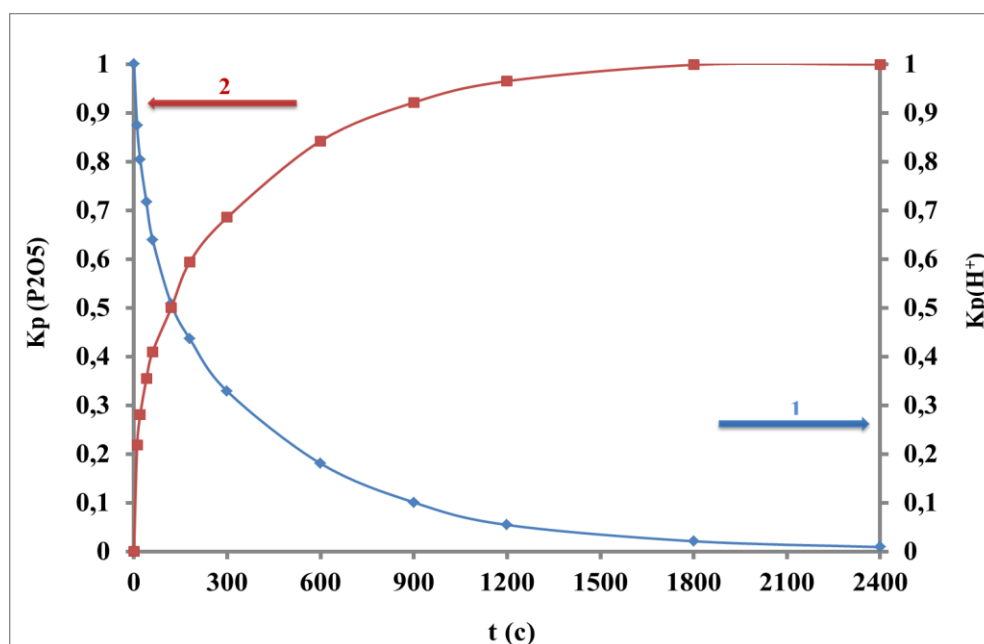


Рисунок 3.15- Значения коэффициента разложения апатита, определенные независимыми методами анализа.

Время полупревращения составляет 150 с. согласуется с расчетным значением $\tau_{1/2} = 158$ с, что свидетельствует о достоверности экспериментальных данных.

С помощью двух независимых методов анализа ионометрического и фотометрического определений исследовано влияние скорости перемешивания, исходной концентрации азотной кислоты и температуры на процесс разложения бедного апатита Лаокай 2-го класса. Определены условия разложения в исследуемом температурно-концентрационном интервале, показано, что при концентрации азотной кислоты 1,0 М и температуре 45°C, обеспечивается к 1800 с коэффициент разложения образца 99,7%.

Установлено, что на начальной стадии разложения апатита азотной кислотой (0÷20 с) в результате ее взаимодействия с карбонатными примесями выделяющийся диоксид углерода интенсифицирует перемешивание и подвод реагента к поверхности частицы и отвод от нее продуктов реакции характеризуется минимальным диффузионным торможением. По мере протекания реакции диффузия кислоты к внешней поверхности частицы апатита становится ограничивающим фактором. Переход в диффузионную область на наш взгляд, обусловлен образованием на частицах слоя продуктов реакции в виде кремнефтористых соединений, соединений фосфатов железа и алюминия, которые в начальный период реакции разрушался выделившимся углекислым газом. Низкие значения константы скорости реакции, температурного коэффициента и энергии активации также указывают на диффузионное торможение.

3.2.2. Изучение кинетики азотнофосфорнокислотного

разложения апатита Лаокай

В аналогичных условиях проведены исследования азотнофосфорнокислотного разложения бедного апатита Лаокай. Методика исследования от выше представленного азотнокислотного разложения отличается использованием в качестве разлагающего агента смеси азотной и

фосфорной кислот одинаковой концентрации 0,05 моль/л, т.о. суммарная концентрация кислот составляла 0,1 М. Поскольку анализируемые суспензии отличались более высоким содержанием фосфорной кислоты, то это отражалось на интенсивности их окраски при фотометрировании. Для корректного сопоставления результатов готовили серию калибровочных растворов с соответствующим содержанием стандартного раствора P_2O_5 .

3.2.2.1. Расчет показателей (ионной силы раствора и коэффициентов активности) в процессе разложения фосфатного сырья смесью HNO_3 и H_3PO_4



1. Смесью кислот $HNO_3 + H_3PO_4$ суммарной концентрацией 0,1÷1,0 М в соотношении 1:1 (моль), концентрация каждой отдельной кислоты 0,05÷0,5М.

Объем разлагающей смеси 300 мл, разлагающая смесь содержит:

H_3PO_4 ; $n = C \cdot V = 0,05 \cdot 0,3 = 0,015$ моль; $n(HNO_3) = 0,015$ моль.

2. Апатитовый концентрат 1,5000 г, содержит 38,1% CaO, 6,1% MgO, 21% P_2O_5 .

Определим количество вещества CaO:

$n = m/Mr = (1,5000 \times 0,381)/56,08 = 0,0102$ моль.

Определим количество вещества MgO:

$n = m/Mr = (1,5000 \times 0,061)/40,3 = 0,0023$ моль.

Суммарно оксидов MeO: $0,0102 + 0,0023 = 0,0125$ моль.

Условные реакции оксидов:



Исходим из положения, что азотная кислота реагирует полностью, тогда 0,015 моль HNO_3 израсходуют (по коэффициентам 3.12; 3.13) $0,015/2 = 0,0075$ моль MeO, остается $0,0125 - 0,0075 = 0,005$ моль MeO.

Избыток фосфорной кислоты составит $0,015 - (0,005 \times 2) = 0,005$ моль. К ней добавится кислота, полученная в ходе реакций разложения.

Масса P_2O_5 в исходном сырье составляет $1,5000 \times 0,21 = 0,315$ г., что в пересчете на кислоту составит $m = m(P_2O_5)(2Mr(H_3PO_4)/Mr(P_2O_5)) = 0,315 \times (2 \times 98 / 141,94) = 0,4348$ г., что составит $0,4348 / 98 = 0,00444$ моль.

Суммарно избыток кислоты $0,005 + 0,00444 = 0,00944$ моль.

Количества веществ в растворе после реакции составят:

Нитраты металлов $Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$: 0,0075 моль.

Дигидрофосфаты $Me(H_2PO_4)_2$: 0,005 моль.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 : 0,00944 моль.

Концентрации веществ в растворе после реакции составят,

$C_m = n/V$ (3.12); $V = 0,3$ л.

Нитраты металлов $Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$: $0,0075 / 0,3 = 0,025$ М.

Дигидрофосфаты $Me(H_2PO_4)_2$: $0,005 / 0,3 = 0,0167$ М.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 : $0,00944 / 0,3 = 0,0315$ М.

Определим концентрацию ионов водорода:

$$K_1 = \frac{[H^+].[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (3.14)$$

Пусть $[H^+] = X$. Концентрация $[H_2PO_4^-]$, создаваемая диссоциацией, тоже = X.

Тогда суммарно с учетом дигидрофосфатов, $[H_2PO_4^-] = 0,0167 \times 2 + X$

$[H_3PO_4] = 0,0315 - X$. $7,11 \cdot 10^{-3} = X \cdot (0,0167 \cdot 2 + X) / (0,0315 - X)$

$X = [H^+] = 0,0049$ М. ; $[H_2PO_4^-] = 0,0383$ М.

Оценим вклад второй ступени диссоциации фосфорной кислоты.

Аналогичный расчет через выражение для K_2 дает значение $[H^+]^2 = 6,34 \cdot 10^{-7}$ М. Очевидно, второй ступенью диссоциации можно пренебречь.

Определим ионную силу и коэффициенты активности. Исходя из логики процесса, ионная сила возрастает монотонно от начала к концу разложения, поэтому для оценки ее влияния достаточно найти ее в начальной (исходный раствор) и конечной (100% разложения) точке.

I. Исходный раствор. $C(HNO_3) = C(H_3PO_4) = 0,05$ М. Рассчитаем вклад фосфорной кислоты.

$[H^+] = [H^+]_{HNO_3} + [H^+]_{H_3PO_4} = 0,05 + x$, $[H_2PO_4^-] = X$, $[H_3PO_4] = 0,05 - X$

$$7,1 \cdot 10^{-3} = (0,05 + X) \cdot X / (0,05 - X)$$

Решая относительно x , получаем $[H^+]_{H_3PO_4} = 0,0056$ М.

Это соответствует степени диссоциации $\alpha = 11,2\%$, что довольно весомо.

(Для сравнения - степень диссоциации чистой $0,05$ М кислоты, $\alpha = 31,2\%$).

Определим ионную силу.

$$I = \frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot (-1)^2 + 0,0056 \cdot 1^2 + 0,0056 \cdot (-1)^2) = 0,05566$$

II. Конец процесса. Учитываем наличие всех образовавшихся солей и диссоциацию H_3PO_4 : $X = [H^+] = 0,0049$ М; $[H_2PO_4^-] = 0,0383$ М.

Нитраты металлов $Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$: $0,0075/0,3 = 0,025$ М.

Дигидрофосфаты $Me(H_2PO_4)_2$: $0,005 / 0,3 = 0,0167$ М.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 : $0,00944 / 0,3 = 0,0315$ М.

$$I = \frac{1}{2}[0,025 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,025 \cdot (-1)^2 + 0,0167 \cdot (+2)^2 + 0,0383 \cdot (-1)^2 + 0,0049 \cdot (+1)^2] = 0,13.$$

Определим значения коэффициентов активности:

а) начало процесса. $C(HNO_3) = C(H_3PO_4) = 0,05$ М. Рассчитаем вклад фосфорной кислоты. $[H^+]_{H_3PO_4} = 0,0056$ М; $[H_2PO_4^-] = 0,0056$;

$$[H^+]_{HNO_3} = [NO_3^-] = 0,05 \text{ М}; \quad I = 0,05566; \quad 0,01 < I = 0,05566 < 0,5;$$

$$\lg f_{H^+} = \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{-0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05566}}{1 + \sqrt{0,05566}} = -0,0954$$

$$f_{H^+} = 0,803$$

б) конец процесса, для $I = 0,13$, $f_{H^+} = 0,794$

Делаем важный вывод. Несмотря на заметное изменение ионной силы (с $0,05566$ до $0,13$), коэффициент активности *меняется незначительно*, в пределах $1-1,5\%$, от $0,803$ до $0,794$, что позволяет признать полученные кинетические данные адекватными процессу.

3.2.2.2. Влияние исходной концентрации кислот на процесс разложения апатита Лаокай

В первую колбу отбирается чистый разлагающий раствор для отсчета начальной концентрации P_2O_5 . Далее отбирается 10 проб через определенные

интервалы времени. Пробы анализируются фотометрированием. Полученные данные обработаны статистически и по ним построены зависимости степени разложения от времени по мере увеличения концентрации азотной и фосфорной кислот в смеси.

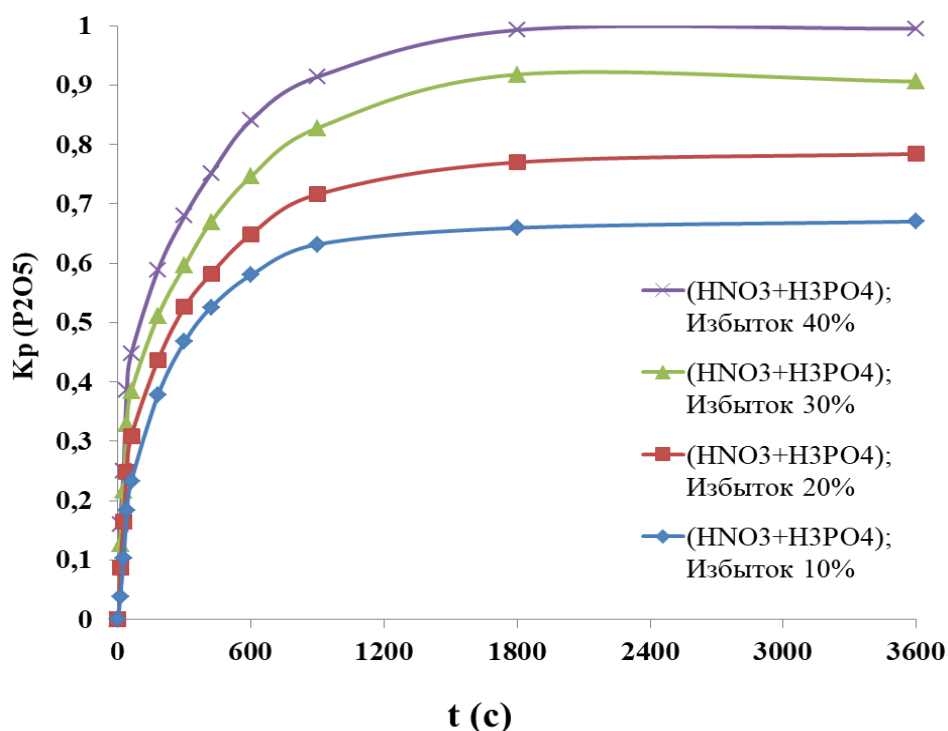


Рисунок 3.16- Зависимость коэффициента разложения апатита азотнофосфорнокислотным способом от времени

Графическое представление данных свидетельствует о хорошей сходимости результатов.

Из полученных кинетических зависимостей (рисунок 3.16) определен оптимальный избыток смеси кислот (40% от стехиометрической нормы), обеспечивающий высокую скорость процесса разложения апатита.

Сравнение результатов азотнокислого и азотнофосфорнокислотного разложения показывает идентичность кинетических параметров процесса (время выхода на плато и завершения реакции, констант скорости, энергии активации).

Графическое представление данных свидетельствует о хорошей сходимости результатов (рисунок 3.17).

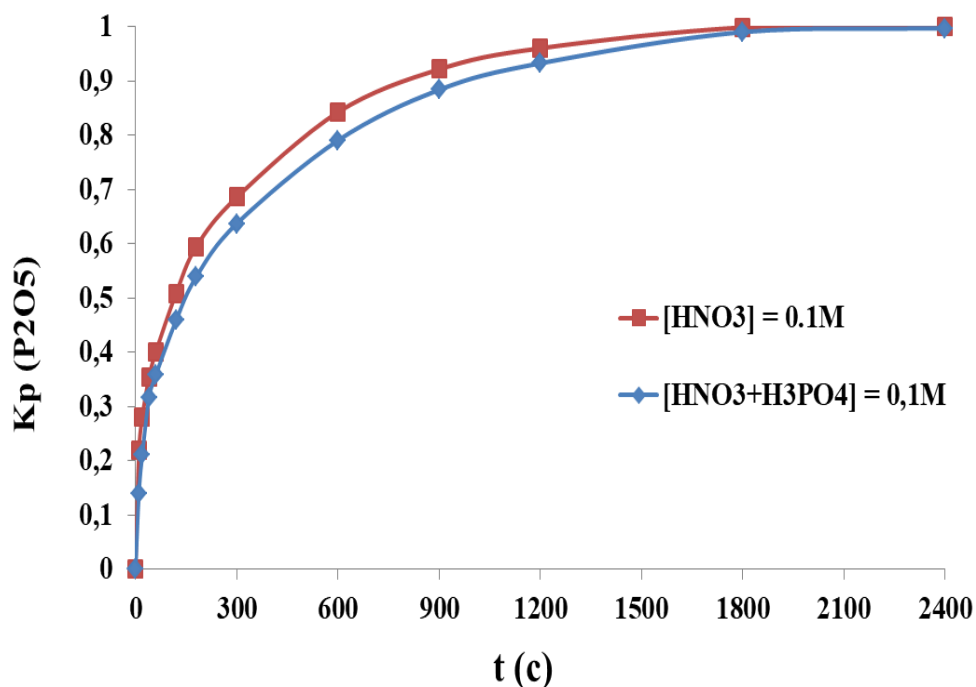
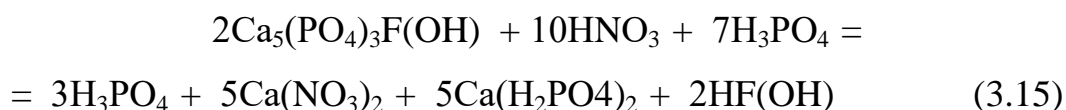


Рисунок 3.17- Зависимость коэффициента разложения апатита от времени при азотнокислотном и азотнофосфорнокислотном способах разложения ($T=45^{\circ}C$)

Экспериментальным путем определено время достижения практически полного разложения апатита различными способами. Оно составляет 1800 с. Азотнокислотное разложение апатита протекает несколько интенсивнее, время полупревращения реакции составляет 158 с, а для азотнофосфорнокислотного разложения – 174 с.

3.2.2.3. Влияние температуры на процесс разложения азотнофосфорнокислотного апатита Лаокай

Кинетический эксперимент выполняли в условиях, обеспечивающих воспроизводимость данных, для чего навеску минерального сырья вносили в измерительную ячейку, содержащую рассчитанное количество смеси азотной и фосфорной кислот с суммарной концентрацией 0,1М, термостатировали до заданной температуры и создавали требуемый гидродинамический режим перемешивания. Разложение проводили в 40 % избытке смеси кислот от стехиометрии:



Экспериментальные данные определения концентрации иона H^+ при температурах 20, 30, 40 и 50°C (рисунок 3.16) получены по трем параллельным опытам в условиях постоянной ионной силы исследуемого раствора, при этом концентрация H^+ прямо пропорциональна его активности.

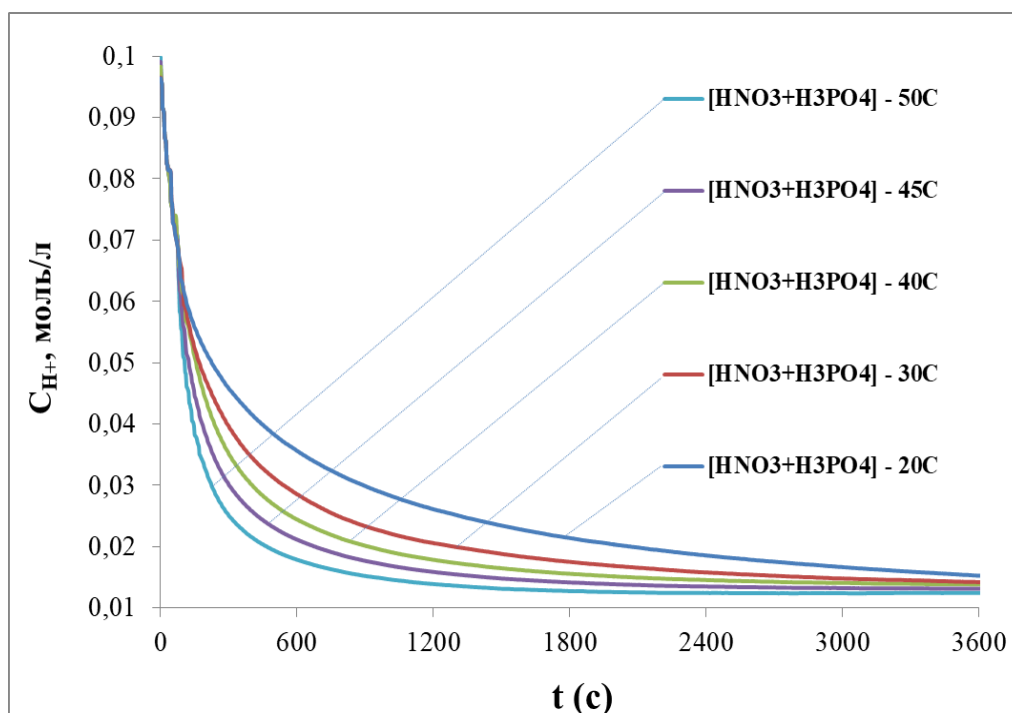


Рисунок 3.18- Изменение концентрации иона H^+ во времени в изучаемом диапазоне температур

Расчет ионной силы в реакционной смеси и среднеионных коэффициентов активности γ_{\pm} проводили по известному уравнению Дебая Хюккеля, относительная ошибка определения не превышала 1,5 %.

Определение кинетических параметров процесса

По аналогии с обработкой результатов кинетического эксперимента азотнокислотного разложения для определения порядка реакции (n) также использовался графический метод. По результатам ионометрического эксперимента были получены зависимости концентрации от времени (рисунок 3.17), и определении на них участков, описываемых линейной зависимостью, соответствующей нулевому, первому и второму порядкам. В случае реакции второго порядка линейную зависимость от τ даёт $1/C(\text{H}^+_{(\text{HNO}_3+\text{H}_3\text{PO}_4)}) - 1/C_0(\text{H}^+_{(\text{HNO}_3+\text{H}_3\text{PO}_4)})$ (рисунок 3.19).

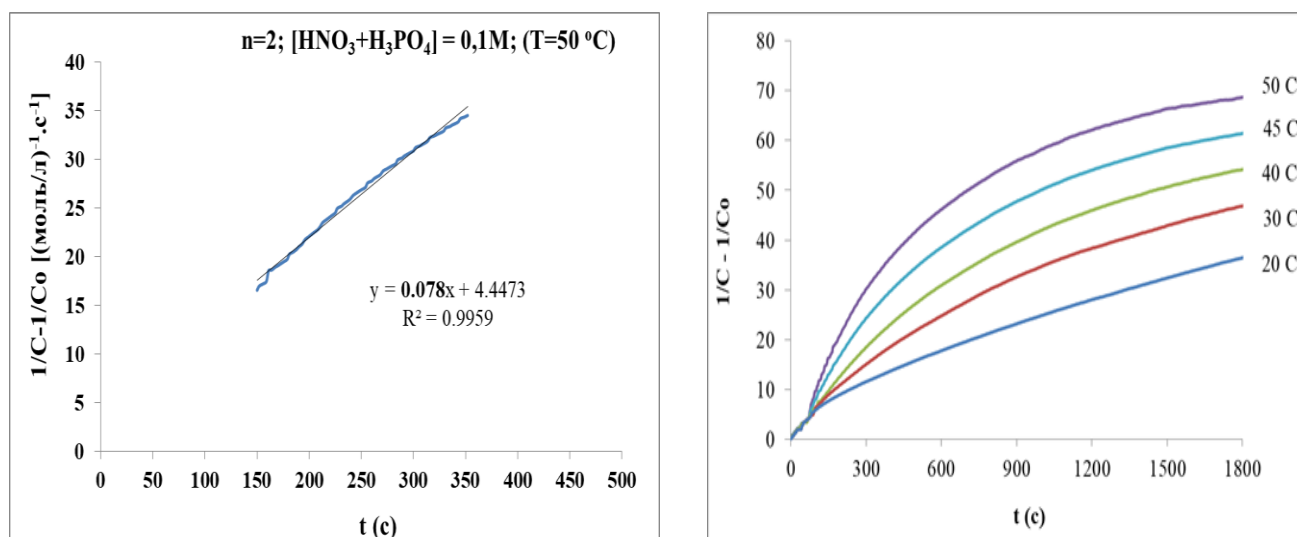


Рисунок 3.19- Графическая зависимость

$$[1/C(\text{H}^+_{(\text{HNO}_3+\text{H}_3\text{PO}_4)}) - 1/C_0(\text{H}^+_{(\text{HNO}_3+\text{H}_3\text{PO}_4)})] - \tau$$

Показано, что аппроксимация зависимости концентрации от времени в координатах $1/C - 1/C_0 = f(\tau)$ выражается прямой линией, соответствующей второму порядку реакции. Коэффициент детерминации составляет 0,9999. Константы скоростей реакции определяем по тангенсу угла наклона линейных участков соответствующих зависимостей согласно уравнению 3.5. Полученные значения k для различных температур приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12- Значения констант скоростей реакции в изучаемом диапазоне температур

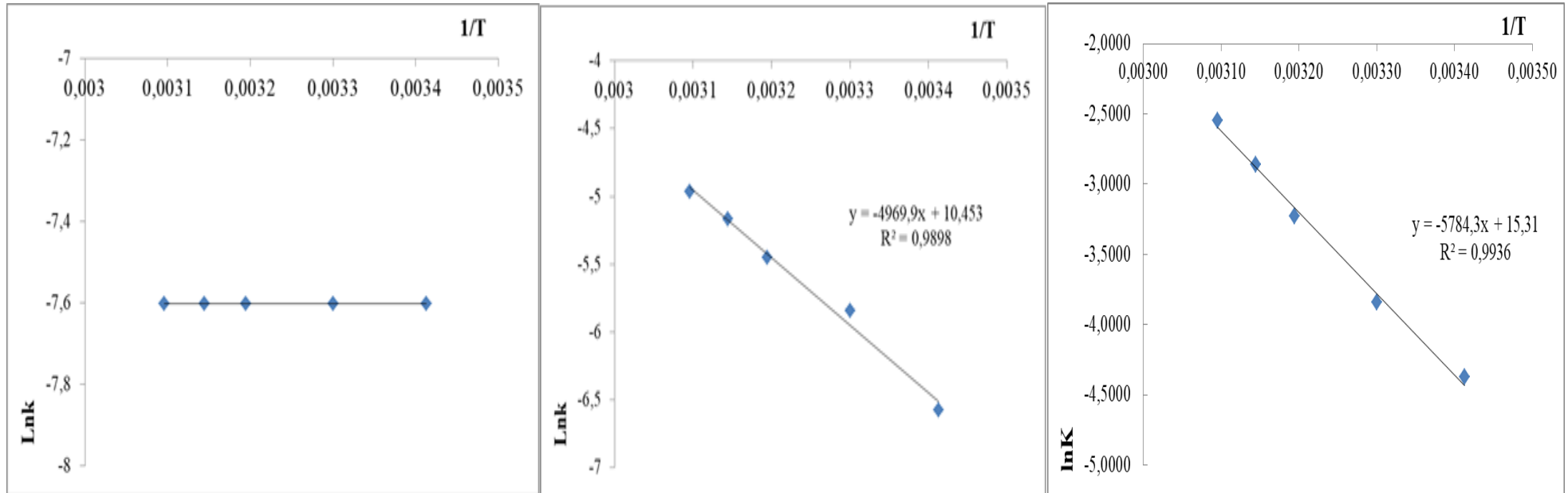
n	0				
T(°K)	293	303	313	318	323
k, (моль/л).с⁻¹	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
n	1				
T(°K)	293	303	313	318	323
k, с⁻¹	0,0014	0,0029	0,0043	0,0057	0,007
n	2				
T(°K)	293	303	313	318	323
k, (моль/л)⁻¹.с⁻¹	0,0126	0,0214	0,0395	0,0574	0,078

Для нахождения наблюдаемых энергий активации используем уравнение Аррениуса в интегральной форме, либо графическим методом по тангенсу угла наклона прямой, представив полученные данные в аррениусовских координатах ($\ln k - 1/T$). По экспериментальным данным для 20; 30; 40; 45; 50°C определены константы скоростей и энергия активации E_n (кДж/моль). Используя полученные экспериментальный данные, вычислим.

Таблица 3.13- Результаты определения константы скоростей реакции азотнофосфорнокислотного разложения апатита

n	0				
T(°K)	293	303	313	318	323
1/T(°K⁻¹)	0,00341	0,00330	0,00319	0,00314	0,00310
lnK; (Моль/л).C⁻¹	-7,601	-7,601	-7,601	-7,601	-7,601
n	1				
T(K)	293	303	313	318	323
1/T(K⁻¹)	0,00341	0,00330	0,00319	0,00314	0,00310
lnK; C⁻¹	-6,571	-5,843	-5,449	-5,167	-4,962
n	2				
T(K)	293	303	313	318	323
1/T(K⁻¹)	0,00341	0,00330	0,00319	0,00314	0,00310
lnK; (Моль/л)⁻¹.C⁻¹	-4.374	-3.844	-3.231	-2.858	-2.551

По экспериментальным данным построен график ($\ln K-1/K$) (рисунок 3.20)



а). 0÷20 с,

б). 20÷200 с,

в) 200÷1800 с .

Рисунок 3.20- Графический способ определения энергии активации реакции азотнофосфорнокислотного разложения апатита

Лаокай в интервале: а). 0÷20 с, б). 20÷200 с, в) 200÷1800 с .

Значения наблюдаемой энергии активации при изменении порядка реакции от 0 до 2 на участках обрабатываемых кинетических зависимостей составляют соответственно:

при $n = 0$; $\text{tg}\alpha = 0$ и $E = 0$ (кДж/моль);

при $n = 1$; $\text{tg}\alpha = -4969,9$; $E = 41,3$ (кДж/моль);

при $n = 2$; $\text{tg}\alpha = -5784,3$; $E = 48,1$ (кДж/моль).

Также как и при азотнокислотном разложении, на рассматриваемый азотнофосфорнокислотный способ разложения, правило Вант–Гоффа не распространяется, о чем свидетельствует сравнительно низкий температурный коэффициент (таблица 3.14).

Таблица 3.14- Результаты расчета температурного коэффициента азотнофосфорнокислотного разложения апатита

n	0					
T(K)	293	303	303	313	313	323
K; (Моль/л).C⁻¹	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
k₂/k₁ = $\gamma^{\Delta t/10}$	1,00		1,00		1,00	
n	1					
T(K)	293	303	303	313	313	323
K; C⁻¹	0,0014	0,0029	0,0029	0,0043	0,0043	0,007
k₂/k₁ = $\gamma^{\Delta t/10}$	2,07		1,48		1,63	
n	2					
T(K)	293	303	303	313	313	323
K;(Моль/л)⁻¹.C⁻¹	0,0126	0,0214	0,0214	0,0395	0,0395	0,078
k₂/k₁ = $\gamma^{\Delta t/10}$	1,69		1,85		1,97	

Результаты расчета периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15- Результаты расчета времени полупревращения азотнофосфорнокислотного разложения апатита в различные периоды времени

n	0				
T(K)	293	303	313	318	323
k (моль/л). c⁻¹	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
$\tau_{1/2} = C_0/2k$ (с)	100	100	100	100	100
n	1				
T(K)	293	303	313	318	323
k; c⁻¹	0,0014	0,0029	0,0043	0,0057	0,007
$\tau_{1/2} = 0,693/k$	495	239	161	121	99
n	2				
T(K)	293	303	313	318	323
k [(моль/л)⁻¹. c⁻¹	0,0126	0,0214	0,0395	0,0574	0,078
Co (моль/л) [H⁺]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$\tau_{1/2} = (k \times Co)^{-1}$ (с)	794	467	253	174	128

Следует отметить, что кинетические параметры процессов разложения апатита Лаокай 2-го класса, азотной кислотой и смесью азотной и фосфорной кислот сопоставимы. Диффузионное торможение не оказывает принципиального значения на время практически полного извлечения целевого компонента, реакция описывается уравнением второго порядка, константа скорости реакции, температурный коэффициент и наблюдаемая энергия активации свидетельствуют о преобладании диффузионных факторов над кинетическими. Поэтому в целях повышения содержания фосфора в сложном NPK удобрении, целесообразно применение комбинированного способа разложения бедного апатита Лаокай смесью азотной и фосфорной кислот.

3.2.3. Изучение кинетики выщелачивания Fe(III) и Al (III)

в процессе азотнокислотного разложения апатита Лаокай

При азотнокислотном разложении бедного апатита Лаокай, получаемая суспензия представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из азотной, фосфорной кислот, солей кальция и магния, примесей железа, алюминия, кремнефторида. Ряд примесей, в числе которых железо и

алюминий, оказывает негативное влияние не только на технологические параметры реакционных систем, но и качественные показатели продукта, приводя к снижению содержания растворимых форм фосфора, за счет образования осадка $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH}=0,9-1,3$ [104; 105].

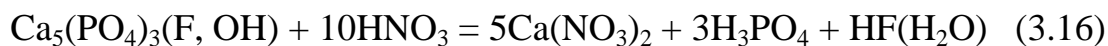
Поэтому исследование кинетических закономерностей отдельных видов фосфатных руд с минеральными кислотами имеет большое значение при разработке научных основ процесса экстракции фосфорной кислоты из минерального сырья и его реализации в промышленности. Выявление факторов, оказывающих максимальное влияние на кинетику кислотного вскрытия руды, позволяет найти эффективные технологии ее переработки.

3.2.3.1. Азотнокислотный способ разложения

Технология переработки фосфатного сырья зависит от его химического состава и оказывает существенное влияние на качество получаемых удобрений. При технологических параметрах процесса, близких к промышленному получению NPK-удобрений азотнокислотным способом, получены кинетические зависимости концентрации основных компонентов (фосфора, кальция, магния, железа и алюминия) при разложении апатита Лаокай азотной кислотой. Условия разложения: термостатируемый реактор объемом 300мл, концентрация азотной кислоты 40%, скорость перемешивания 120 об/мин, температура $20 \div 50^\circ\text{C}$.

Через определенные промежутки времени (30; 120; 300; 600; 900; 1200; 1800с) из реакционного сосуда отбирали аликвоты объемом 2 мл. Для торможения реакции применяли разбавление пробы дистиллированной водой, затем ее фильтровали, промывали фильтр, смывая промывные воды в мерную колбу и анализировали состав аликвоты согласно методикам определения. Общее время эксперимента составляло 1800 с.

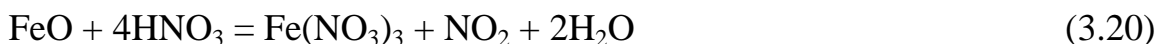
Механизм процессов азотнокислотного вскрытия фосфоритов достаточно сложен, так, на примере поликомпонентного состава апатита Лаокай будут протекать следующие реакции:



Оксиды алюминия и железа (III) [106; 107] разлагаются по реакции



Оксид железа (II) разлагается с выделением диоксида азота:



Полученные кинетические зависимости показаны на рисунках 3.21-3.25.

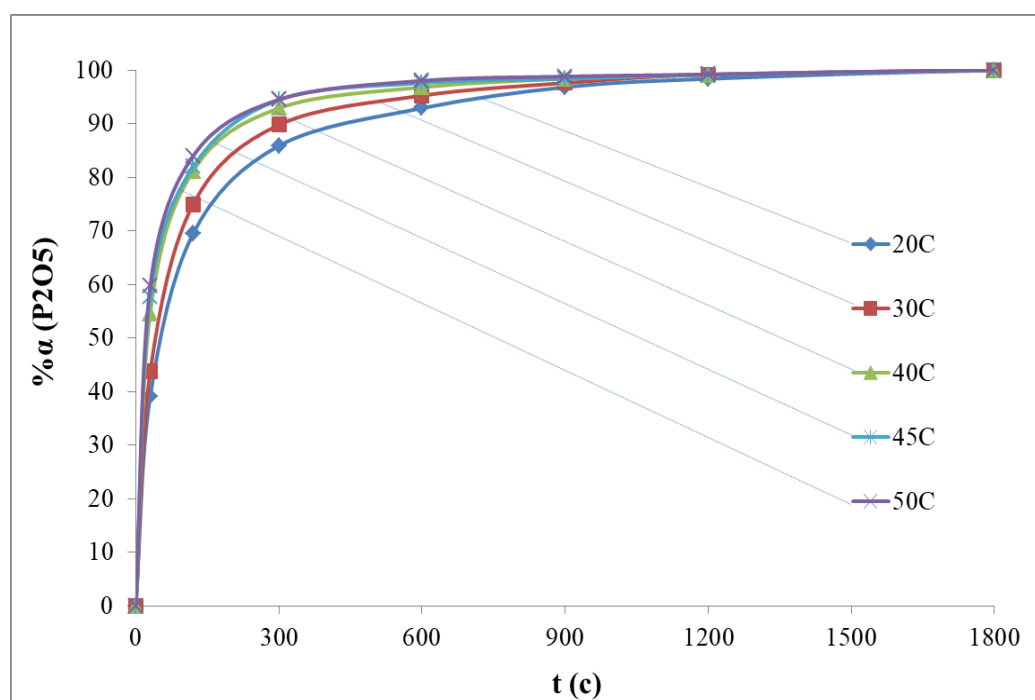


Рисунок 3.21 - Зависимость коэффициента разложения апатита (P₂O₅) от времени в исследуемом диапазоне температур

В начальный момент времени реакция протекает достаточно бурно за счет разложения карбонатных примесей и степень извлечения P₂O₅ практически не зависит от температуры (рисунок 3.21). По мере приближения ко времени полупревращения увеличение температуры оказывает более существенное влияние на степень извлечения целевого компонента и при 45 °C к 300 с степень извлечения составляет более 90%, а максимальное значение 99,7% достигается при времени взаимодействия свыше 1200 с. Повышение температуры до 50 °C не оказывает заметного влияния на количество извлекаемого фосфора.

Аналогичный характер имеют зависимости извлечения ионов щелочноземельных металлов (рисунок 3.22, 3.23).

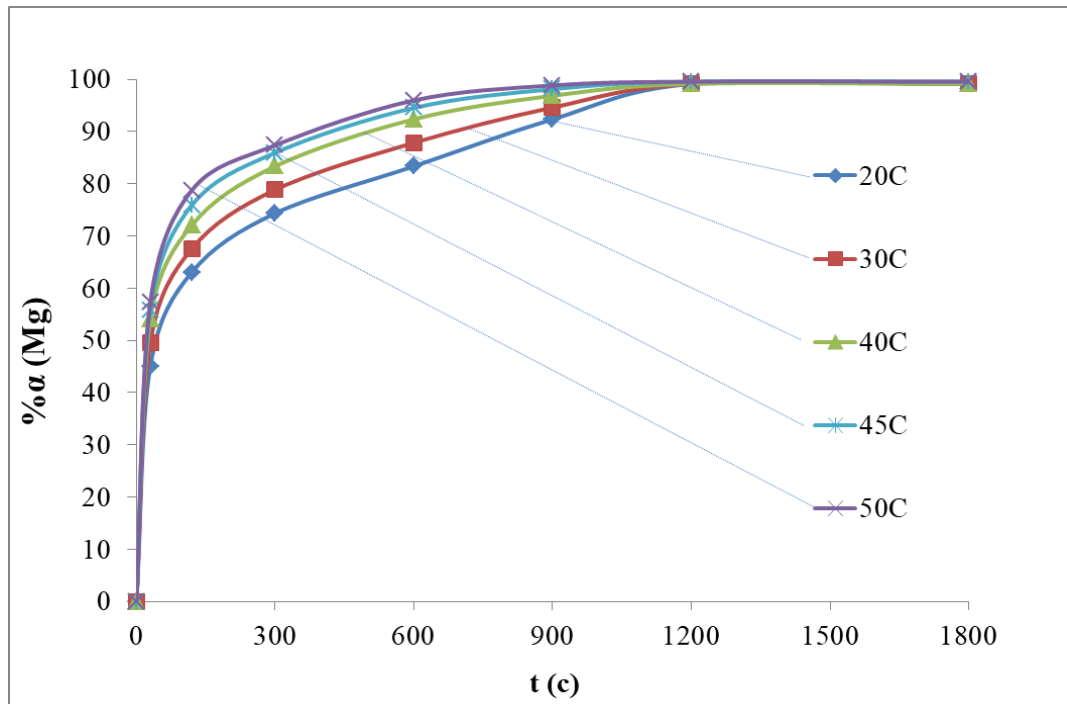


Рисунок 3.22- Зависимость концентрации Mg^{2+} от времени разложения апатита в исследуемом диапазоне температур

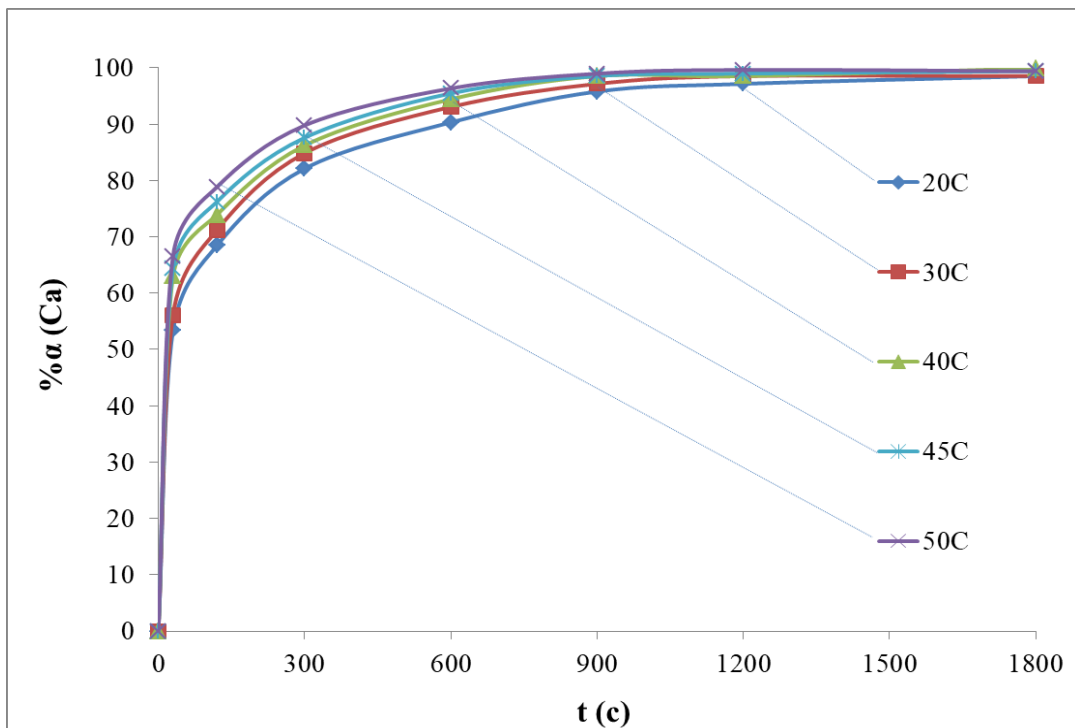


Рисунок 3.23- Зависимость концентрации Ca^{2+} от времени разложения апатита в исследуемом диапазоне температур

Согласно результатам кинетического эксперимента с увеличением температуры реакция экстракция оксидов железа (рисунок 3.24) и алюминия (рисунок 3.25) увеличивается и при 50°C достигает максимального значения к 1800 с.

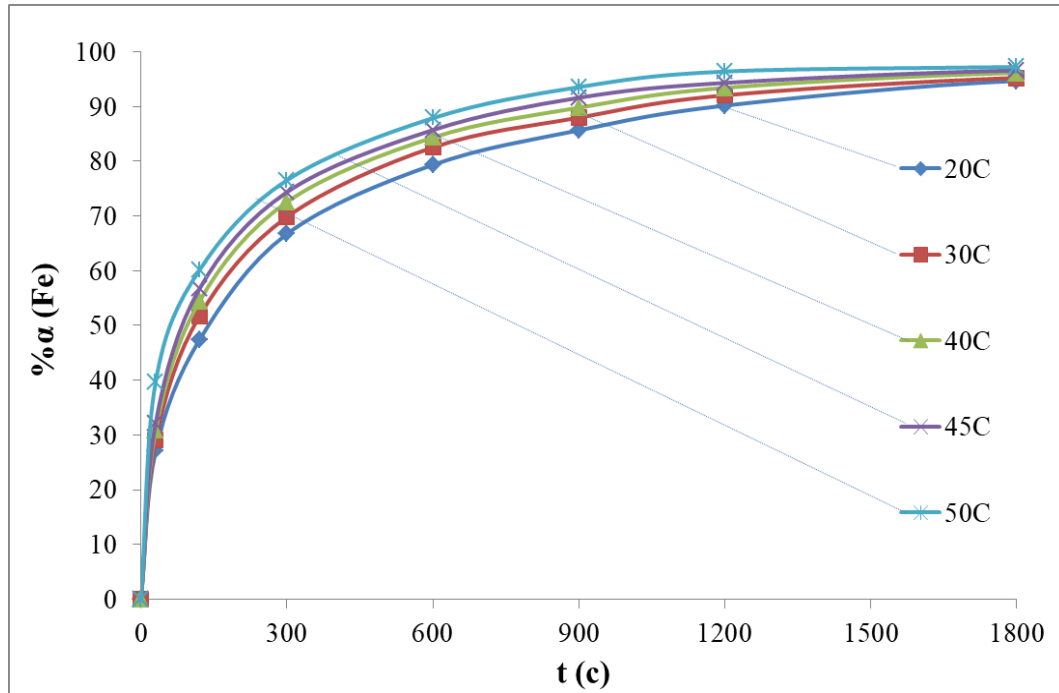


Рисунок 3.24- Кинетические зависимости степени экстракции Fe (III)

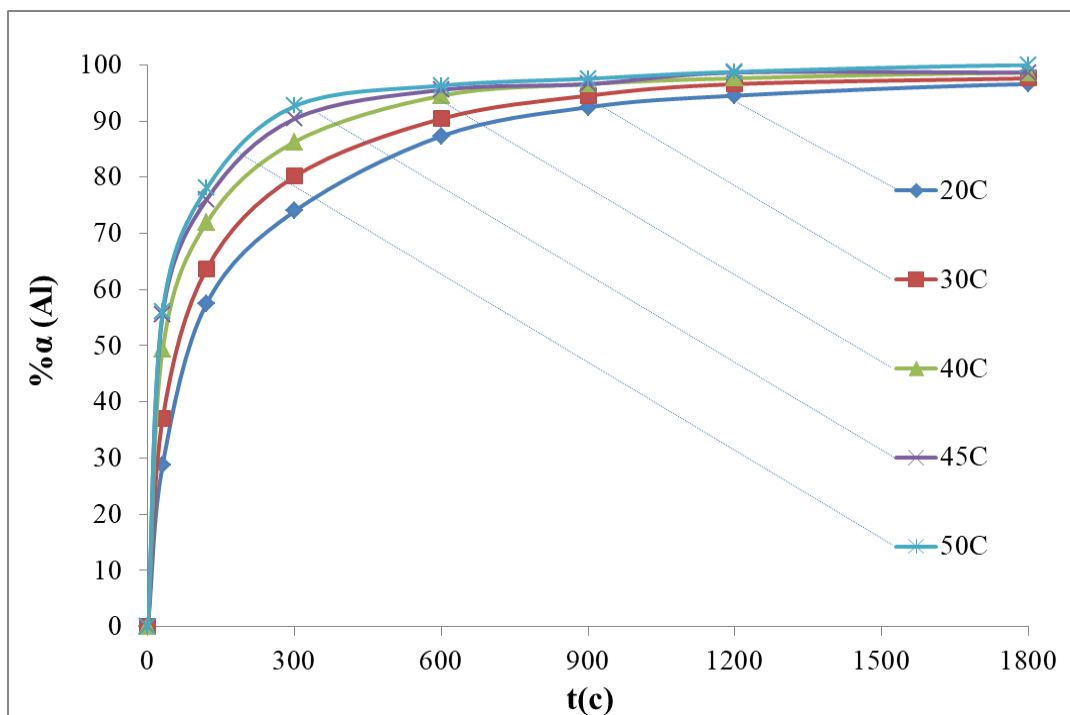


Рисунок 3.25- Кинетические зависимости степени экстракции Al (III)

Дальнейшие исследования процесса разложения апатита Лаокай концентрированными кислотами проводили при температуре 45 °С, которая обеспечивает достижение заданной степени извлечения основного компонента 99,7%. С повышением концентрации HNO_3 от 30% до 40% экстракция примеси алюминия увеличивается, но к 900 с значения содержания алюминия в экстракте близки, поскольку время взаимодействия оказывает более существенное влияние на процесс, чем исходная концентрация кислоты. К моменту времени 900 с степень извлечения составляет 93% (рисунок 3.26).

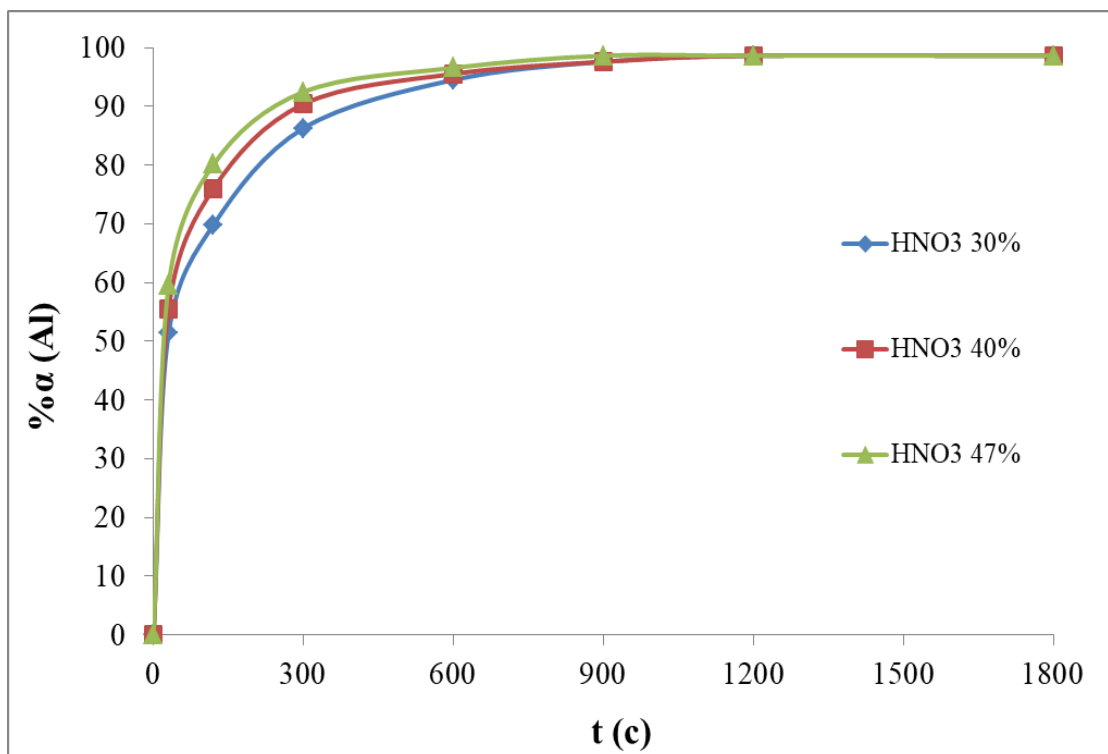


Рисунок 3.26- Зависимость степени извлечения Al (III) от концентрации кислоты (скорость перемешивания 120 об/мин, температура 45° С)

По результатам эксперимента установлено, что в сравнении с Fe(III) экстракция примеси алюминия протекает значительно интенсивнее, поэтому при прочих равных условиях в 3,7 раза быстрее достигается время его

полупревращения и в 2,7 раза полная экстракция⁶ (рисунок 3.27).

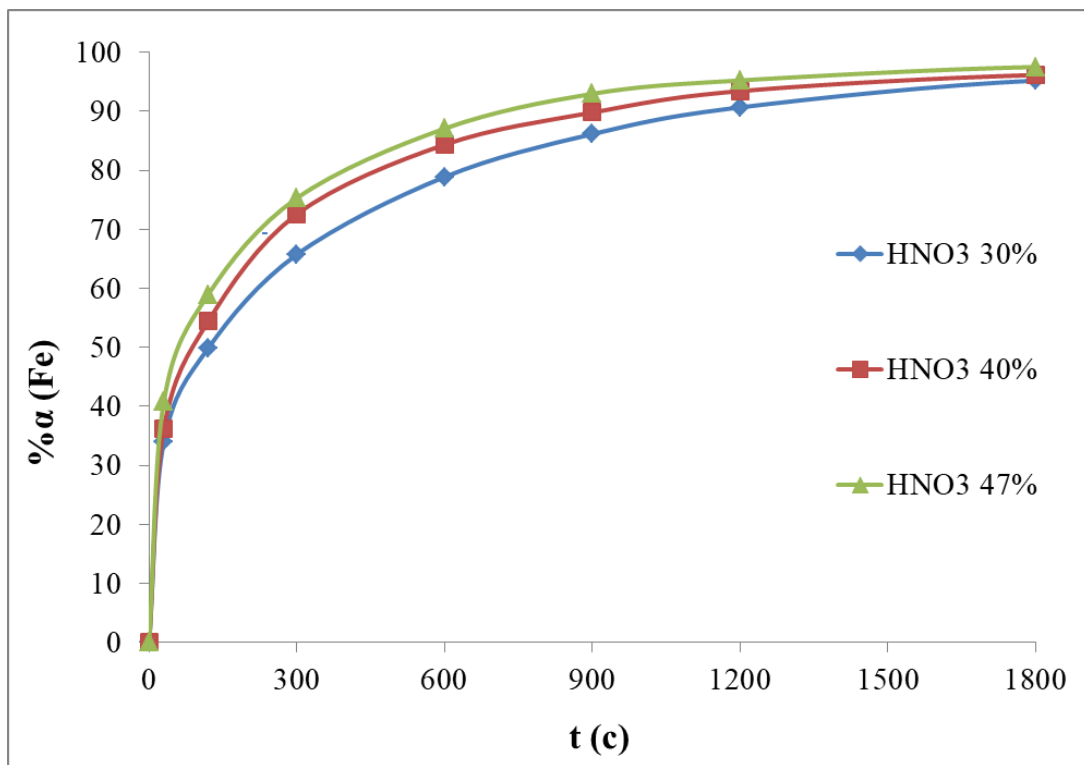


Рисунок 3.27- Зависимость степени извлечения Fe(III) от концентрации кислоты (скорость перемешивания 120 об/мин, температура 45° С)

На основании полученных данных выбраны технологические параметры процесса, обеспечивающие практически полное извлечение фосфора: концентрация азотной кислоты 40%, время взаимодействия с сырьем 1800 с, скорость перемешивания 120 об/мин, температура 45° С.

3.2.3.2. Азотнофосфорнокислотный способ разложения

В аналогичных условиях проведены исследования азотнофосфорнокислотного разложения бедного апатита Лаокай. Полученные данные обработаны статистически, сравнение кинетики извлечения основных

⁶ Почиталкина, И.А. Изучение кинетики выщелачивания Fe (III) и Al (III) в процессе азотнокислотного разложения / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву // Сборник материалов пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» - Москва, 2019. - С. 181-185.

компонентов при азотно- и азотнофосфорнокислотном способах разложения представлены на рисунках 3.28-3.30.

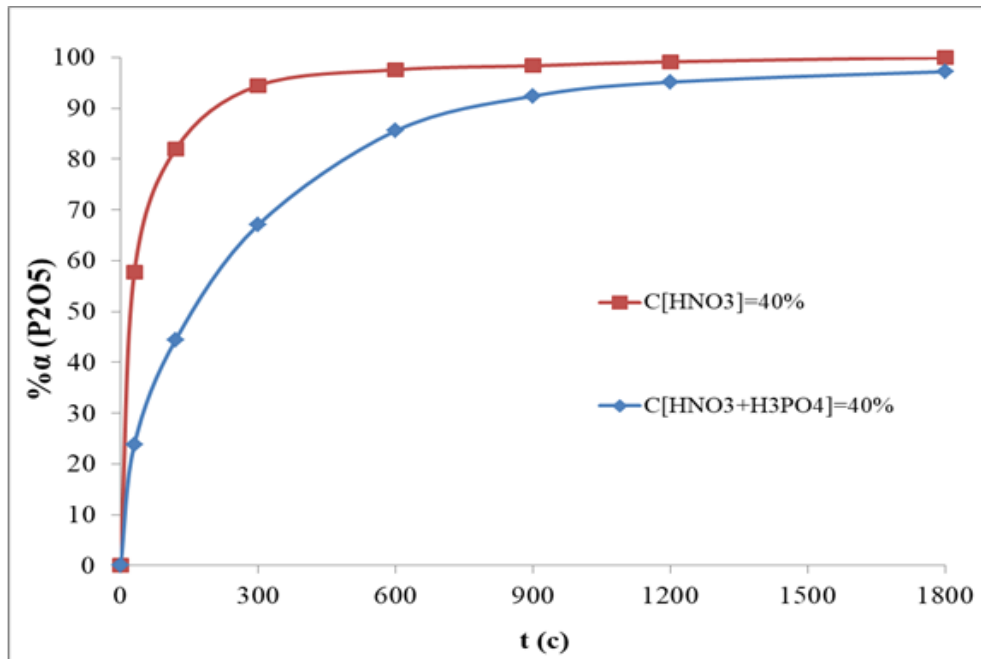


Рисунок 3.28- Зависимость коэффициента разложения апатита от времени при азотно- и азотнофосфорнокислотном способах разложения (T=45°C)

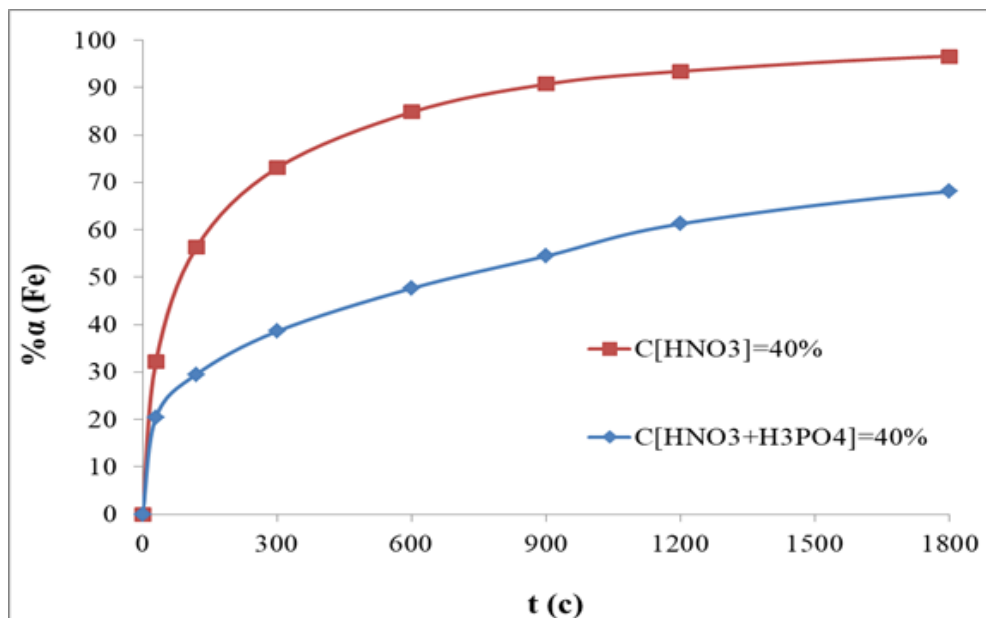


Рисунок 3.29- Кинетические зависимости степени экстракции Fe(III) от времени при азотно- и азотнофосфорнокислотном способах разложения (T=45°C)

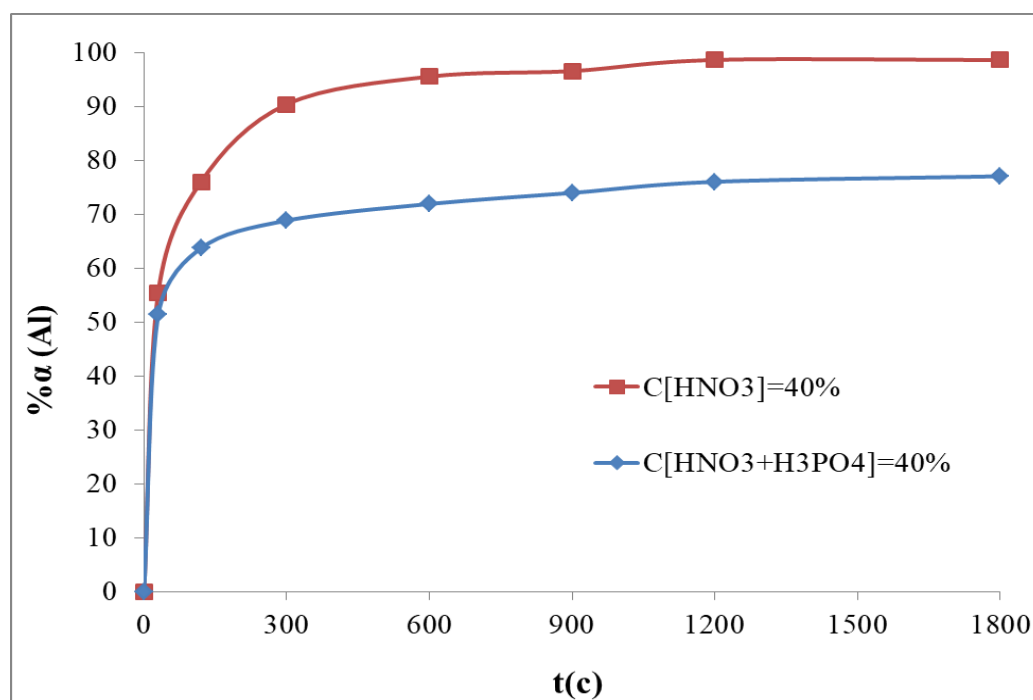


Рисунок 3.30- Кинетические зависимости степени экстракции Al(III) при азотно- и азотнофосфорнокислотном способах разложения (T=45°C)

Из полученных данных видно, что кинетические кривые имеют симбатный характер, однако реакция азотнофосфорнокислотного взаимодействия апатита протекает менее интенсивно. К моменту ее завершения (1800 с) извлечение основного компонента приближается к 99,7%. Извлечение R_2O_3 полуторных оксидов в жидкую фазу при прочих равных условиях меньше при азотнофосфорнокислотном способе и составляет менее 70 % для железа и около 75% для алюминия, что окажет благоприятное воздействие на реологические характеристики суспензий в процессе аммонизации.

Полученные зависимости позволяют выбрать наилучшие условия процесса разложения и обеспечить регламентированные значения вязкости реакционных систем и качество получаемых удобрений.

3.3. Исследование процессов фильтрации реакционных суспензий

С целью повышения концентрации питательных веществ в получаемом удобрении целесообразно выделение нерастворимого осадка из суспензии

после стадии разложения апатита. Исследование влияния добавок сульфатов на процесс фильтрации кислых суспензий проводилит следующим образом. Для каждого эксперимента по завершении стадии разложения апатита добавляли сульфаты: K_2SO_4 ; $(NH_4)_2SO_4$ и H_2SO_4 . Количество сульфата, необходимое для добавления в реактор, рассчитывали в процентах по отношению к массе CaO , содержащейся в апатитовой руде, что сосъставляло соответственно 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70%. Фильтрование осуществлялось на наливной воронке Бюхнера площадью $F = 0,00636 \text{ м}^2$ при разряжении 550-560 мм.рт.ст., создаваемым водоструйным насосом. В ходе эксперимента фиксировали время фильтрации кислых пульп на фильтре белая лента (до осушки осадка на фильтре).

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 3.31.

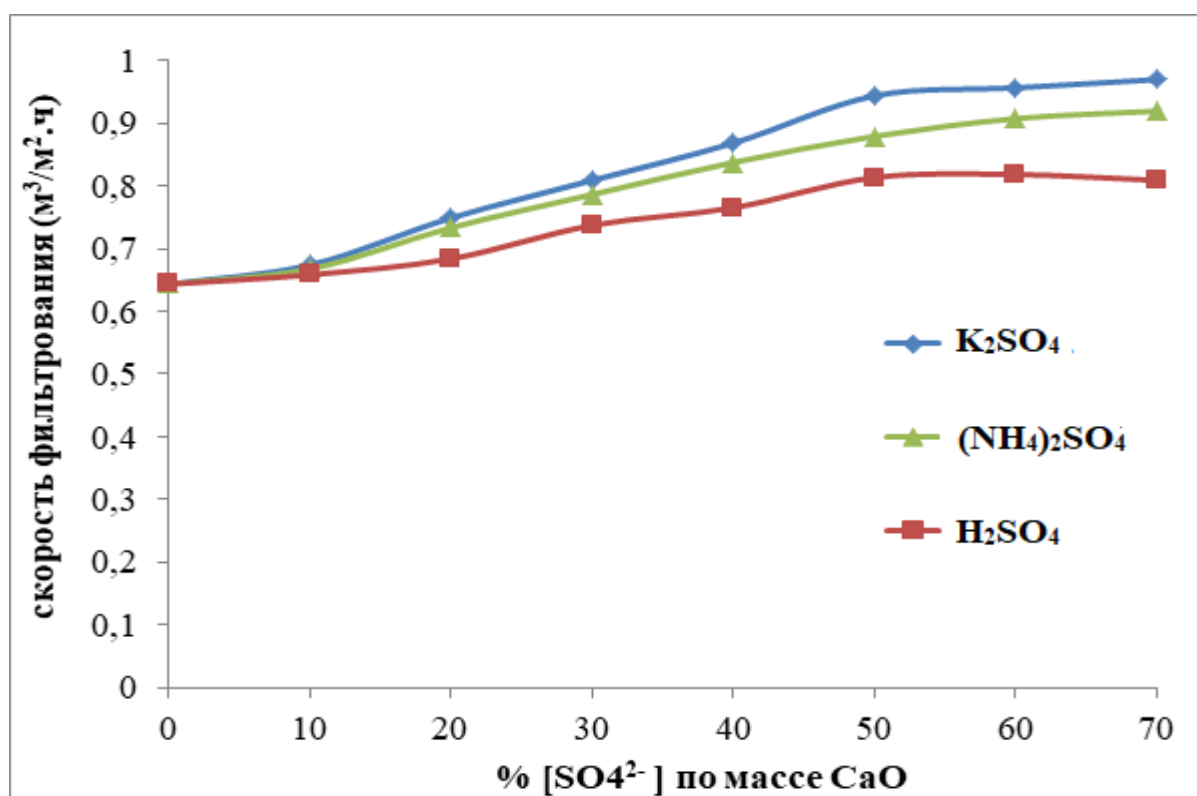
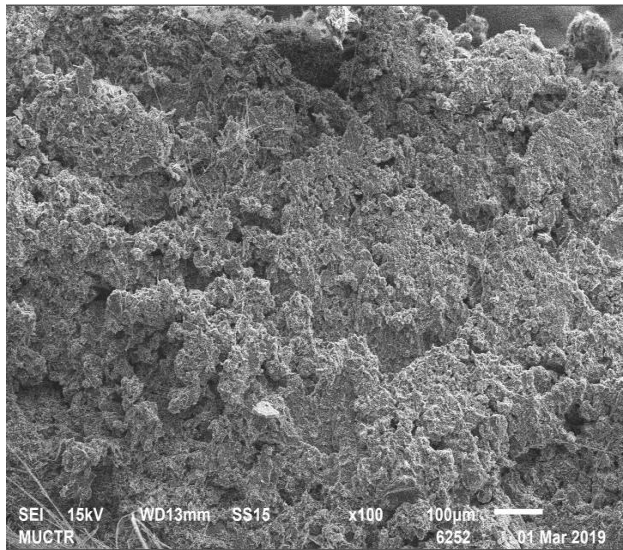


Рисунок 3.31- Влияние содержания сульфата в кислотной вытяжке на скорость фильтрации суспензии

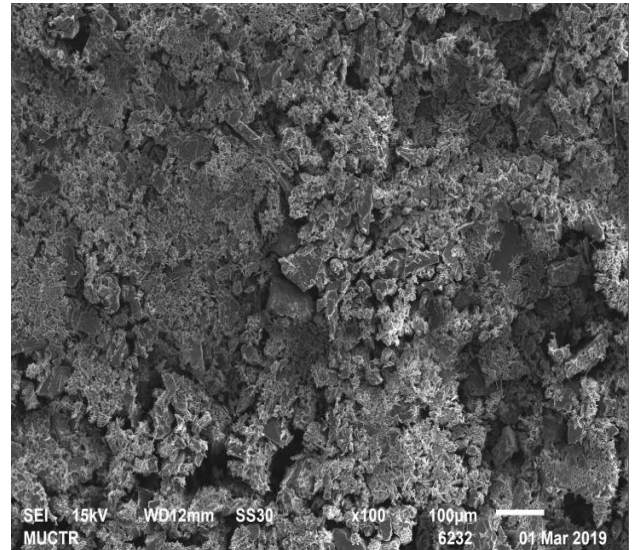
Минимизировать гравлическое сопротивление слоя осадка и, соответственно, энергазатраты на процесс фильтрования суспензий возможно за счет получения крупнокристаллического осадка, например дигидрата

сульфата кальция. Кроме того, добавка сульфата в кислую суспензию обеспечивает выведение избыточного кальция.

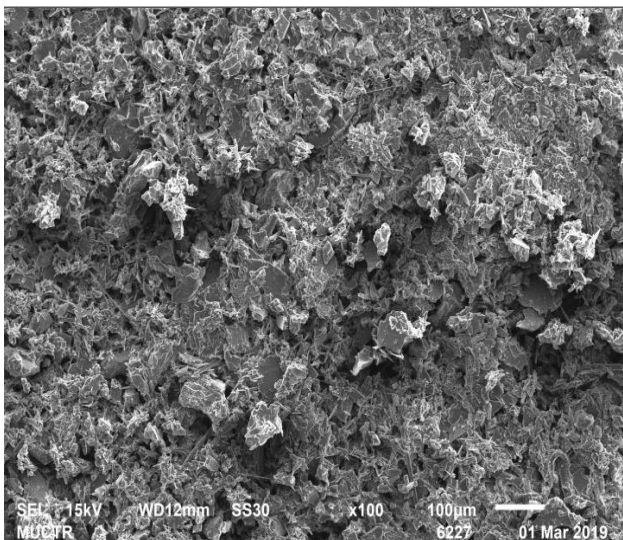
Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации сульфатов в суспензии скорость фильтрации увеличивалась, что было наиболее очевидно при добавке 50% от массы СаО, дальнейшее увеличение содержания добавки не оказывало существенного влияния на скорость фильтрации.



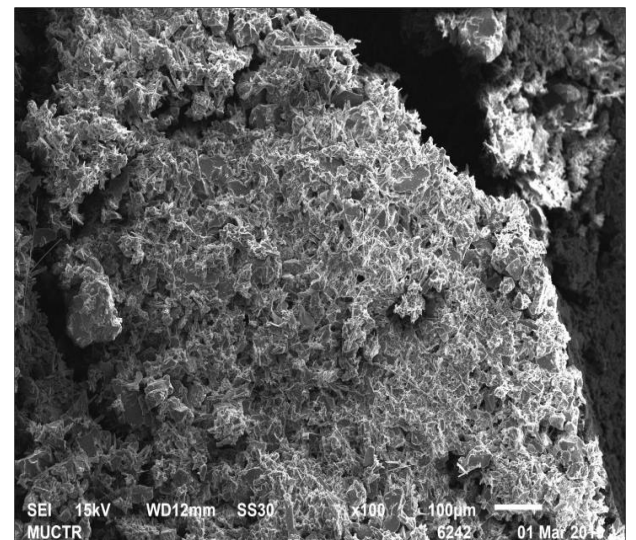
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.32- Микроструктуры осадков ($\times 100$), полученных при разложении апатита азотной кислотой: без добавок (а), с добавкой (20% по массе СаО):

K_2SO_4 (б), H_2SO_4 (в), $(NH_4)_2SO_4$ (г)

Визуально было обнаружено, что во всех трех случаях твердая фаза представляла собой достаточно мелкий, плотный осадок с высокой адгезией к фильтру. Чтобы убедиться в этом, методом сканирующего электронного микроскопа были получены микрофотографии поверхности нерастворимых осадков (рисунок 3.32). По нашему мнению, образуется крупнокристаллический дигидрат сульфата кальция (гипс), который разрыхляет плотный осадок и не создает большого гидравлического сопротивления.

Результаты определения элементного состава нерастворимых осадков методом рентгенофлуоресцентного анализа показаны на рисунке 3.33.

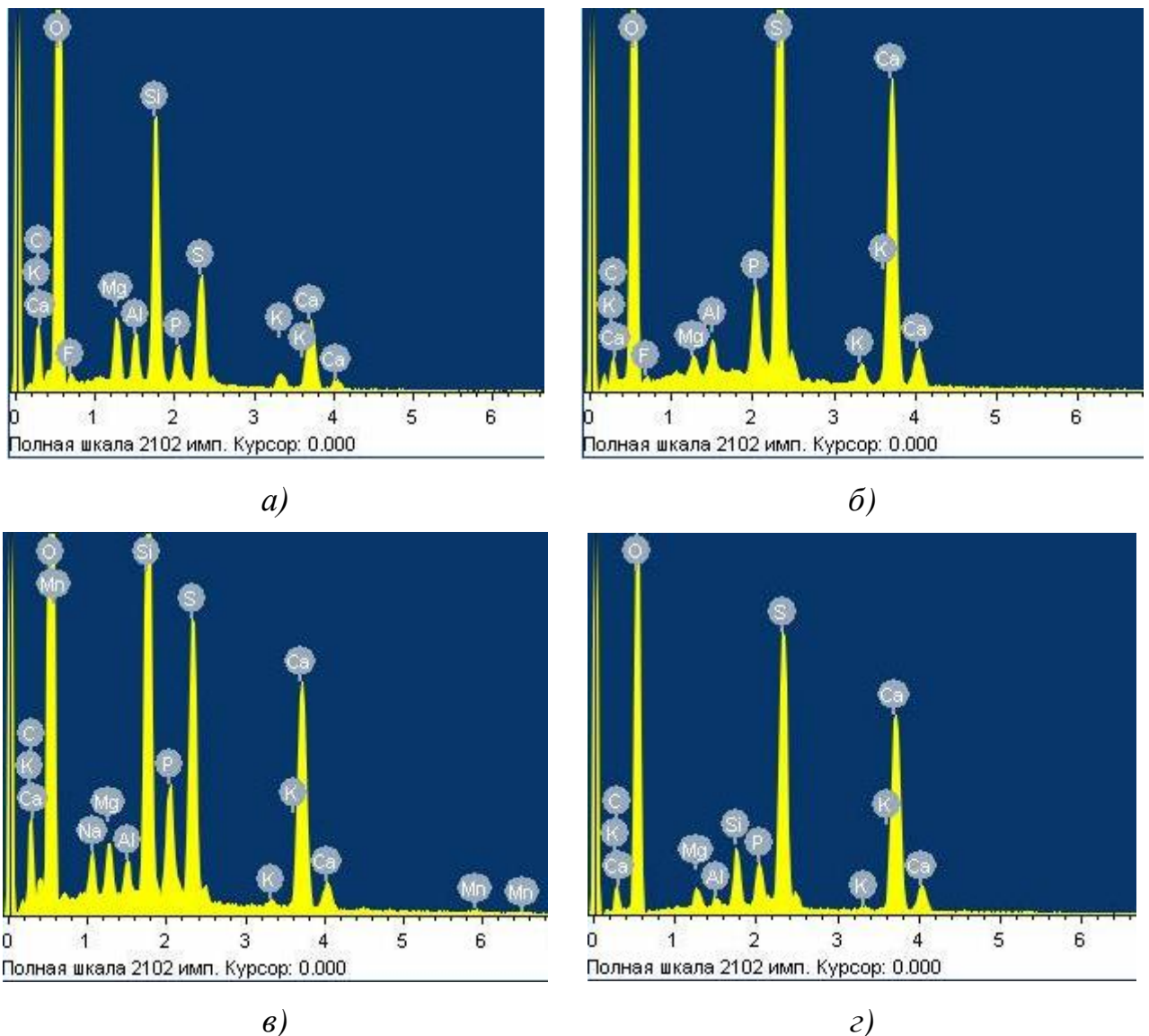


Рисунок 3.33- Электронные спектры твердых фаз, полученных при разложении апатита азотной кислотой: а). без добавок, б). с добавкой K_2SO_4 , в). с добавкой H_2SO_4 , г). с добавкой $(NH_4)_2SO_4$ (20% по массе CaO)

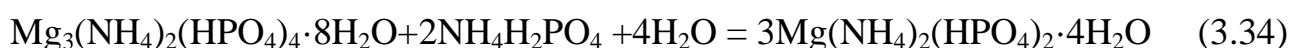
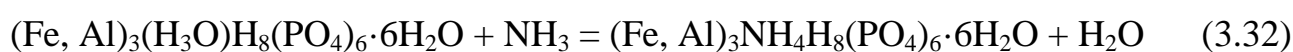
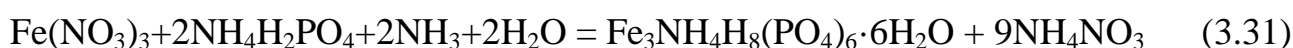
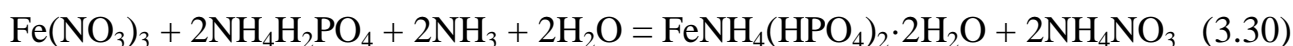
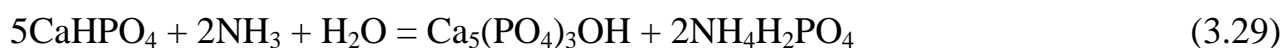
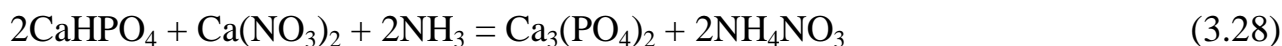
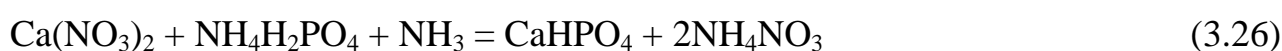
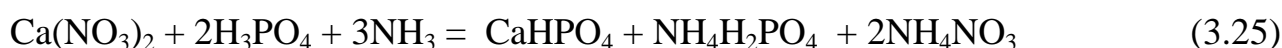
Из полученных результатов можно сделать вывод о эффективности сульфатных добавок, среди которых наиболее выгодно отличается сульфат калия.

3.4. Нейтрализация кислотных суспензий аммиаком

и введение добавки соли калия

3.4.1. Изменение химического состава реакционных суспензий

В ходе аммонизации суспензий, полученных в процессе кислотного разложения апатита, протекает ряд химических реакций:



Они отражают изменение химического состава суспензий, который зависит от количества вводимого аммиака, соответствующего степени их аммонизации (3.23 – 3.32), и заданному фазовому составу продукта.

Процесс аммонизации протекает в каскаде реакторов [12], где последовательно нейтрализуются свободные кислоты (реакции 3.21–3.25), при

этом параллельно образуются фосфаты кальция и аммония, а также нитрат кальция, магнийаммонийфосфаты (реакции 3.33 и 3.34), нерастворимый остаток и примеси Fe(III) и Al. Такая многокомпонентная система способна вызвать проблемы при ее транспортировке и грануляции. К тому же, получаемый продукт будет иметь кислую реакцию, порядка 3 единиц pH, высокую гигроскопичность и недостаточное значение статической прочности, не превышающее 1 МПа/м² при регламентированном диапазоне значений 1,2–3,0 МПа [108]. Причиной тому является нижеуказанная реакция:



Присутствие в реакционной суспензии МАФ не препятствует превращению в ней монокальцийфосфата в дикальцийфосфат с выделением фосфорной кислоты (3.36), что приводит к смещению равновесия реакции вправо. Образующаяся фосфорная кислота связывается аммиаком, поступающим на нейтрализацию суспензии, что приводит к пересыщению системы ДКФ, на четыре порядка меньшим по растворимости в сравнении с МКФ: $\text{PR}(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-3}$, $\text{PR}(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$ [109].

Таким образом, присутствие в суспензии сопряженной системы $[\text{HPO}_4^{2-}]$ – $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, обладающей буферными свойствами, обеспечивает ей стабильность до достижения значения $\text{pH} \approx 3$. После полного исчерпания однозамещенного фосфата кальция и вступлению в реакцию однозамещенного фосфата аммония наблюдается увеличение pH в соответствии с реакциями 3.24–3.27.

Поскольку все ионы $[\text{HPO}_4^{2-}]$ связаны в малорастворимый двузамещенный фосфат кальция, состав жидкой фазы, в основном, представлен не вступившим в реакцию нитратом кальция и нитратом аммония. Дальнейшее повышение pH суспензии чревато осаждением трикальцийфосфата – реакцией ретроградации фосфора (3.28÷3.29).

В связи с высокой гигроскопичностью нитрата кальция, он является нежелательным компонентом НРК-удобрений, поскольку ухудшает их физико-

механические свойства [12]. Одним из вариантов конверсии нитрата кальция является добавление в суспензию дополнительного количества фосфорной кислоты на стадии кислотного разложения сырья или в фильтрат, после выделения из суспензии осадка, на стадии аммонизации.

Регулированием соотношения $P_2O_5:CaO$ в суспензии (реакция 3.24) обеспечивается необходимое количество фосфора в продукте, но важно отметить, что при этом фосфор будет находиться в удобрении в усвояемой форме.

Введение в суспензию избытка фосфорной кислоты (реакция 3.25) позволяет получить фосфаты аммония и обеспечить удобрению содержание P_2O_5 в водорастворимой форме. По завершению процесса аммонизации состав суспензии, поступающей на грануляцию, содержит фазы ДКФ, МАФ, нитрат аммония, а состав жидкой фазы – МАФ и нитрат аммония.

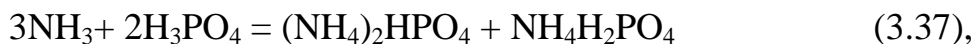
Зависимость показателя кислотности суспензии от степени ее нейтрализации аммиаком изучалась с помощью рН-метрического метода анализа, экспресс-контроль осуществляли по лакмусовой бумаге.

3.4.2. Регулирование подвижности фосфора в комплексных удобрениях, получаемых из апатита Лаокай

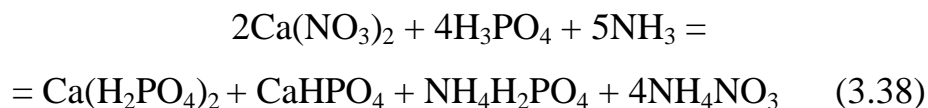
Подавляющее большинство современных фосфорсодержащих удобрений являются комплексными, важнейшее место среди которых занимают фосфаты аммония, такие как моноаммонийфосфат (МАФ) и диаммонийфосфат (ДАФ). Как МАФ, так и ДАФ хорошо растворимы в воде и поэтому не подходят для создания композиций пролонгированного действия. Для этих целей обычно используют композиции, в состав которых входит практически нерастворимый в воде, но медленно растворимый в слабокислых почвенных растворах, дикальцийфосфат (ДКФ).

Фосфорсодержащие удобрения получают путем вскрытия природных апатитов или фосфоритов сильными минеральными кислотами. Для получения комплексных удобрений и удобрений пролонгированного действия обычно

используют азотную кислоту (реакция 1.1). Образовавшуюся ортофосфорную кислоту либо нейтрализуют аммиаком с получением МАФ и ДАФ:



либо связывают нитратами с образованием МКФ и ДКФ:



Очевидно, что эта стадия является важнейшей операцией в технологии получения комплексных фосфорсодержащих удобрений. От условий ее проведения зависят не только реологические характеристики пульпы, наличие аморфной или кристаллической структуры образующихся солей, дисперсность образующейся фазы, но и подвижность фосфора в готовом продукте.

Как было показано выше, в процессе аммонизации происходит связывание водорастворимых соединений кальция в малорастворимый ДКФ, а также фосфорной кислоты в МАФ и ДАФ, что сопровождается появлением новых твердых фаз. Помимо основных солей, формирующих состав удобрения, в твердую фазу выделяются фосфаты железа и алюминия, причем их образование начинается в более кислых областях, лежащих в пределах $1,5 \leq \text{pH} \leq 2,0$. При значениях pH более 2,5 начинается образование ДКФ. Вследствие появления дополнительной твердой фазы меняется отношение Ж:Т, что приводит к увеличению вязкости реакционных масс. При этом по мере образования кристаллической фазы происходит увеличение поверхности твердых частиц и, следовательно, структурирование дисперсной системы. Формирование в пульпе сопряженной системы $[\text{HPO}_4^{2-}]$ – $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, обладающей буферными свойствами, стабилизирует pH на этом участке процесса аммонизации.

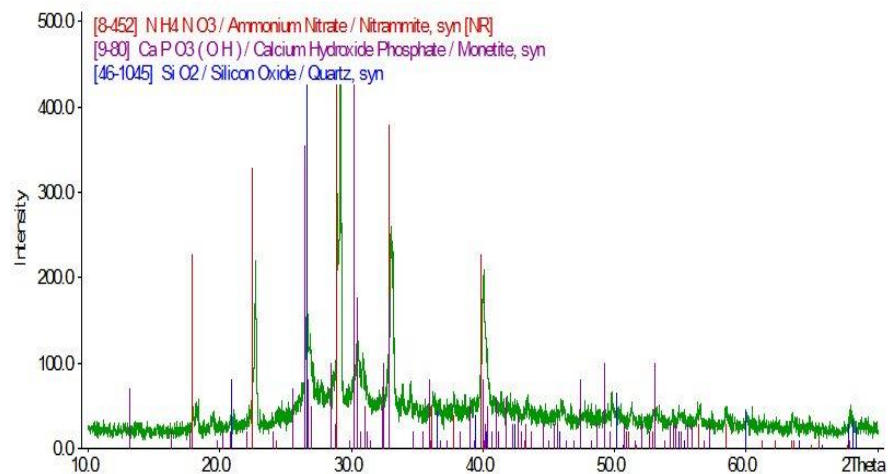
Дальнейший рост pH наблюдается в области, соответствующей практически полному исчерпанию дигидрофосфата кальция и вступлению в реакцию дигидрофосфата аммония. Поскольку к этому моменту весь фосфат в форме $[\text{HPO}_4^{2-}]$ связан в малорастворимый ДКФ, состав жидкой фазы

представлен, главным образом, не израсходованным нитратом кальция и нитратом аммония. Дальнейшая нейтрализация такой пульпы приводит к ретроградации фосфора (рисунок 3.34).

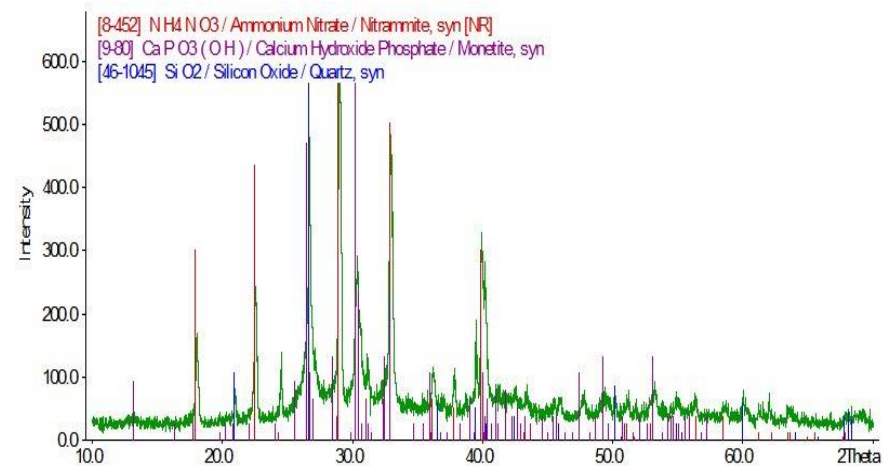
Следует отметить, что по данным элементного и химического анализа в составе нейтрализованных суспензий присутствуют фосфаты в водорастворимой форме, к которой относятся не только $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, но и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, тем не менее на дифрактограммах образцов высушенных нейтрализованных суспензий фазы фосфатов аммония не обнаружены. Также не обнаружены соединения магния, что на наш взгляд может объясняться рентгеноаморфным состоянием этих соединений или недостаточной для обнаружения массой фазы (≤ 2 г).

Изучение процессов получения NPK-удобрений из бедного фосфатного сырья и их лабораторный синтез проводился на установке периодического действия (рисунок 2.10).

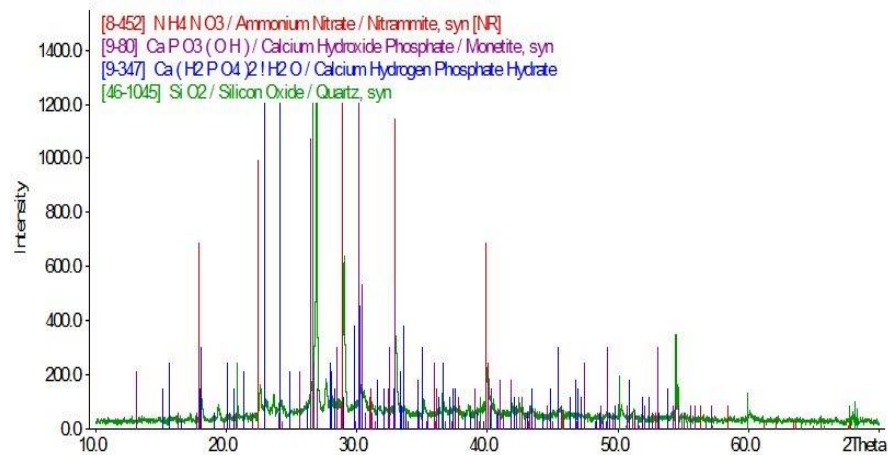
Процесс получения NPK-удобрений осуществлялся по схеме, приближенной к промышленному производству азофоски (рисунок 2.11).



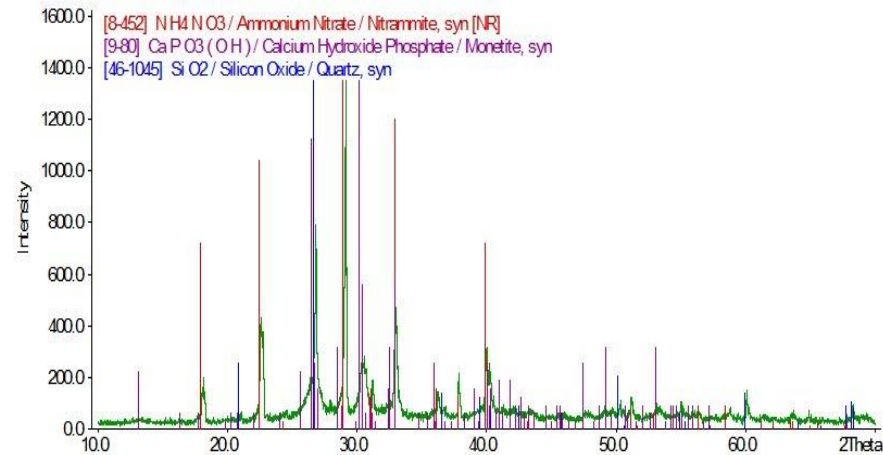
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.34- Рентгенограмма высушенного образца аммонизированной суспензии

с нерастворимым остатком: а). рН = 1; б). рН= 2; в). рН= 3; г). рН= 3,5

3.4.3. Определение содержания фосфатов

Первую стадию процесса получения NPK-удобрения разложение бедного апатита Лаокай проводили азотной кислотой при условиях, выбранных на основании результатов кинетического эксперимента: концентрация кислоты 40%, скорость перемешивания 120 об/мин, температура 45°C, время взаимодействия 1800 с (объем реактора 300 мл).

По достижении коэффициента разложения образца 99,7% приступали к второй стадии процесса аммонизации кислой суспензии, в которую вводили NH_4OH 25% с заданным расходом. Одновременно в зону подачи NH_4OH вводили раствор H_3PO_4 85%. В результате реакции нейтрализации температура в реакторе повышалась до 70°C. Процесс аммонизации заканчивается при $\text{pH}=4,5$. По достижении заданного значения pH суспензию выгружали из реактора и направляли в сушильный шкаф на сушку до остаточной влажности $1,0\pm 0,2\%$ (масс) при температуре 75°C, после чего высушенный образец анализировали на содержание общих, усвояемых и водорастворимых фосфатов.

Результаты анализа содержания P_2O_5 в NP-удобрениях, полученных без отделения нерастворимого остатка, представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16- Результаты измерений оптической плотности растворов P_2O_5

pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
P_2O_5(общ) %	16,46	16,65	17,33	18,12	18,67	18,83	18,95	18,8	18,76
P_2O_5(усв) %	16,34	16,54	17,24	18,05	18,62	18,79	18,93	18,78	18,71
P_2O_5(вод) %	9,37	10,79	11,26	8,14	6,19	5,62	5,27	5,12	4,36

В таблице 3.17 представлены результаты анализа NP-удобрения без инертной примеси.

Таблица 3.17- Результаты измерений оптической плотности растворов P_2O_5

pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
P_2O_5(общ) %	19,88	20,25	20,54	20,93	21,64	22,07	22,47	22,26	22,09
P_2O_5(усв) %	19,75	20,13	20,46	20,87	21,59	22,03	22,44	22,24	22,01
P_2O_5(вод) %	11,83	12,89	13,57	10,24	8,87	7,42	6,92	6,61	5,34

Полученные графические зависимости показаны на рисунках 3.35 и 3.36.

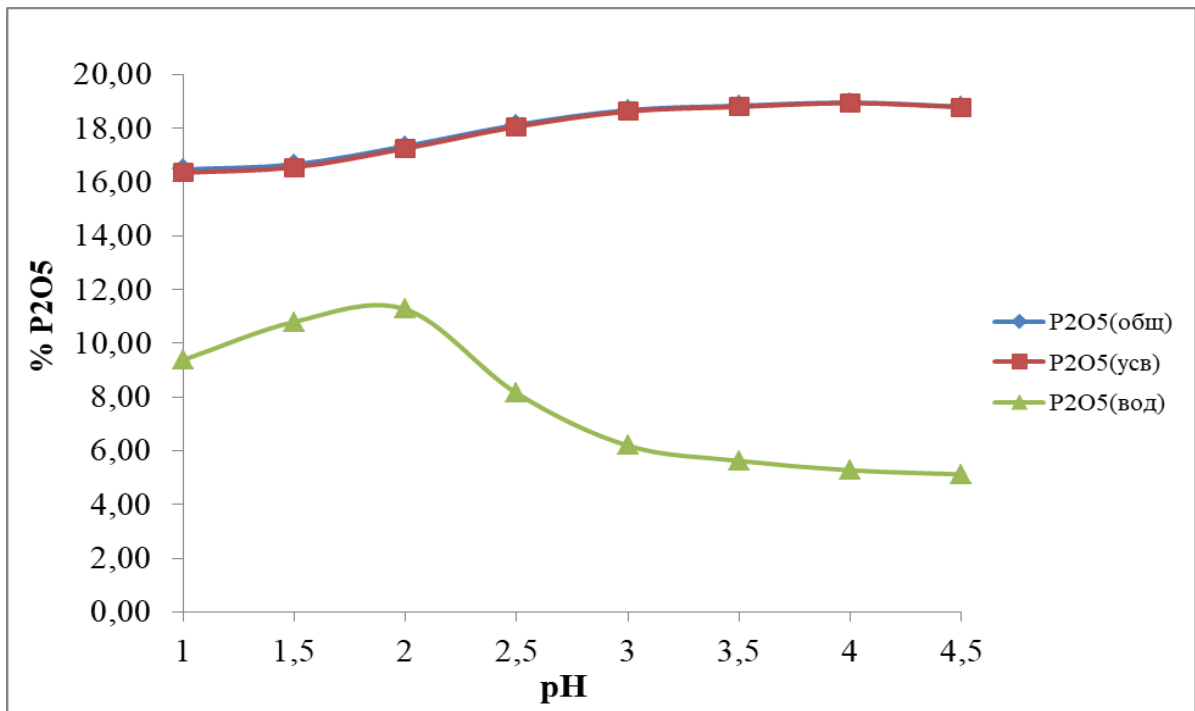


Рисунок 3.35- Изменение содержания различных форм P_2O_5 в зависимости от pH в процессе нейтрализации суспензии с инертной примесью SiO_2

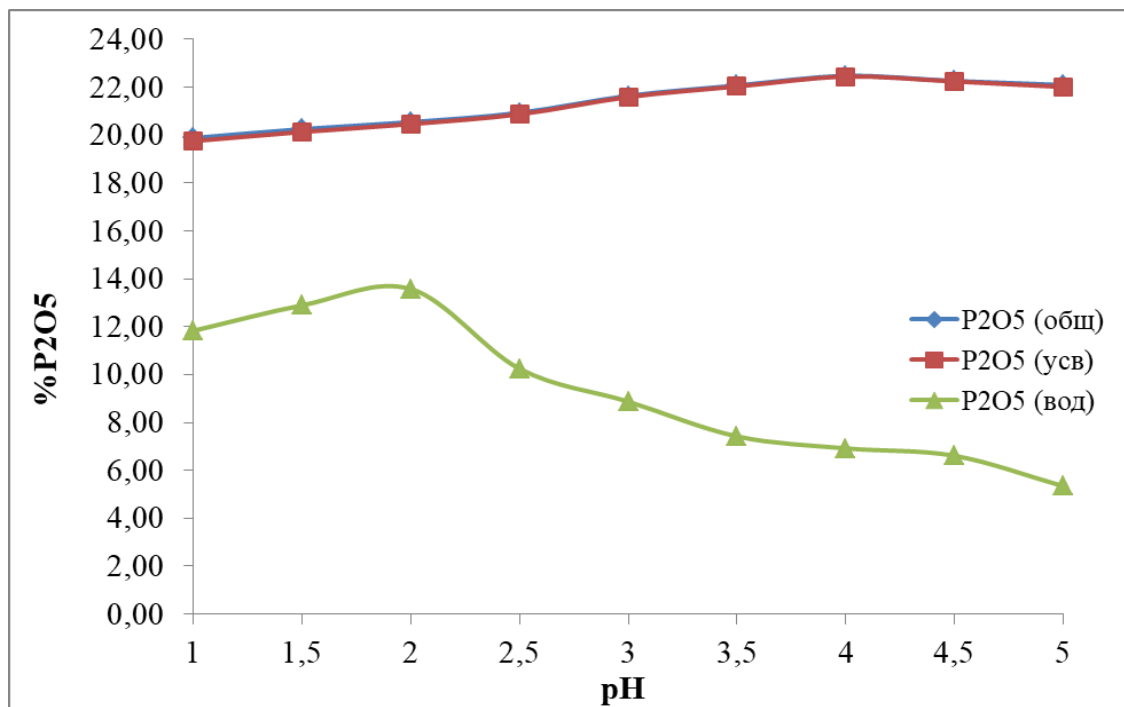


Рисунок 3.36- Изменение содержания различных форм P_2O_5 в зависимости от pH в процессе нейтрализации суспензии без инертной примеси

Максимальное значение концентрации водорастворимой формы P_2O_5 достигается в частично нейтрализованной суспензии с нерастворимым остатком при $pH=2,0$ и составляет 11,26%, при этом концентрация цитраторастворимой формы P_2O_5 составляет минимальное значение 16,34%. Для суспензии после отделения нерастворимого остатка эти значения больше и составляют соответственно 13,57% и 19,75%.

С дальнейшим увеличением степени аммонизации (в обоих случаях) количество водорастворимой формы P_2O_5 уменьшается и при $pH \geq 4,0$ составляет $5,27 \div 4,36$ % и $6,92 \div 5,34$ %, при этом полученный продукт характеризуется максимальным содержанием усвояемого фосфора. Следует отметить, что в процессе аммонизации общее количество P_2O_5 , а также содержание фосфора в усвояемой форме меняется незначительно.

Предложенная технология аммонизации кислых пульп из апатита месторождения Лаокай позволяет получить спектр удобрений с широко варьируемой долей водорастворимой формы при практически неизменной доле усвояемых фосфатов. Таким образом, потребитель может получить продукт с заданной подвижностью фосфора, учитывающей региональные особенности климата, тип почв и выращиваемые культуры.

3.5. Гранулирование и сушка NPK-удобрений, определение их физико-механических свойств

Форма выпуска получаемых удобрений и их физико-химические характеристики регламентируются ГОСТ и ТУ, в соответствии с которыми продукт должен удовлетворять не только требованиям, предъявляемым к химическому составу, но и к гранулометрическому составу, механической прочности, и гигроскопичности. Необходимость кондиционирования гранулированного продукта, упаковки, условий хранения и транспортировки зависит от его гигроскопичности.

3.5.1. Гранулирование и сушка NPK-удобрений

Полученную после аммонизации и добавки калийного компонента суспензию упаривали и высушивали в шкафу (SNOL, Литва) до остаточной влажности 0,9 - 1,5% (масс) при температуре 75 - 80°C. Высушенные удобрения измельчали таким образом, чтобы остаток на сите 0,18 мм не превышал 10% (масс) от исходного количества.

Гранулирование удобрений проводилось вручную из пульпы с температурой 70°C. Полученные гранулы подвергали фракционному разделению, товарная фракция представляла собой гранулы размером 2 – 4 мм, ее сушили при температуре 75°C до остаточной влажности $1,0 \pm 0,2\%$ (масс).

3.5.2. Прочность гранул и гигроскопические характеристики продуктов

Определение статической прочности гранулированных удобрений осуществляли в соответствии с ГОСТ [111]: из высушенной массы удобрений отбирали 20 гранул сферической формы, каждую из которых помещали на подвижную платформу прибора ИПГ-1М и фиксировали предельную силу, необходимую для разрушения гранулы.

Гигроскопическую точку удобрений определяли независимыми методами: методом Пестова [112], согласно которому гранулы удобрений диаметром 2 - 4 мм, взвешенные с точностью до четвертого знака, помещали в атмосферу с заданным значением влажности с последующим измерением скорости поглощения влаги, отнесенной к единице поверхности вещества, $\text{г}/100 \text{ см}^2$. Измерения проводились при относительной влажности $h_a = 61\%; 72\%; 82\%$ и 93% , указанные значения создавались растворами серной кислоты в эксикаторах при температуре 25°C. Время выдержки бюкса в эксикаторе составляло 180 мин.

Гигроскопическая точка определялась линейной экстраполяцией зависимости $\Delta m = f(h)$ до пересечения с осью абсцисс (рисунок 3.37).

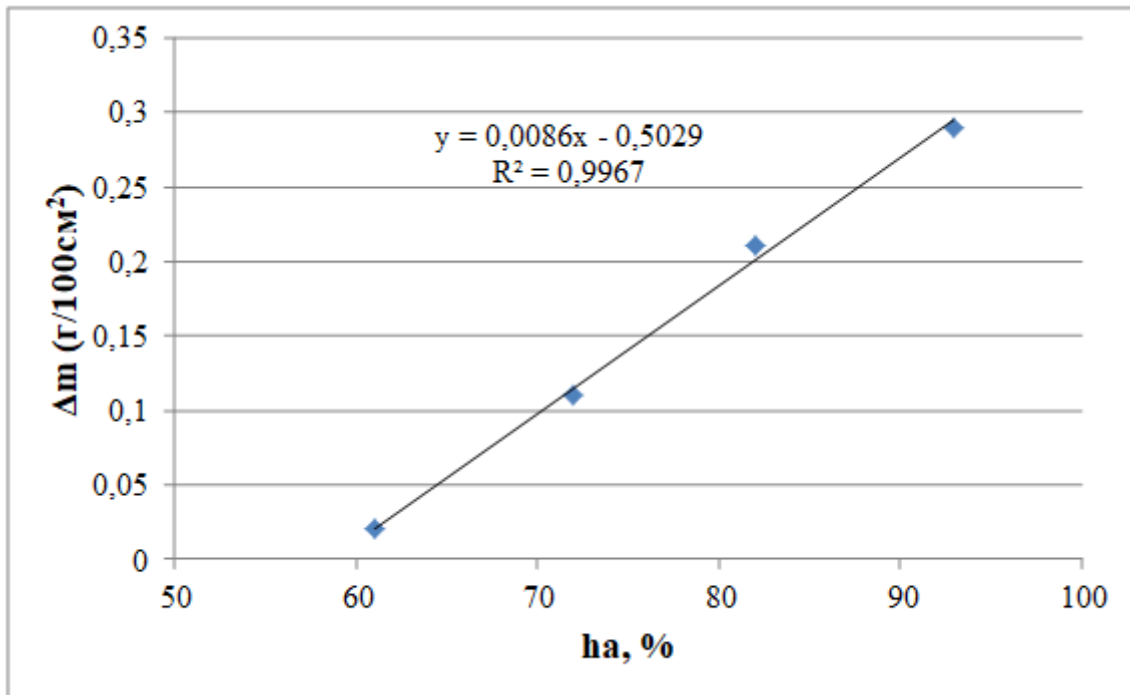


Рисунок 3.37 - График определения гигроскопической точки NPK-удобрения (марка 15:15:15) методом Пестова

Значения гигроскопичности солей и удобрений, установленные по методу Пестова могут использоваться лишь как ориентировочные в силу значительной ошибки определения [3], которая может достигать 20% (отн). Более точное значение гигроскопической характеристики позволяет установить определение коэффициента гигроскопичности, определение которого выполняли на предварительно высушенных образцах удобрений при 60°C до постоянной массы, измерения поглощения влаги через определенные промежутки времени проводились при температуре 25°C и относительной влажности воздуха 82%. Коэффициент гигроскопичности γ , моль H₂O/кг·ч, рассчитывали по уравнению [111]:

$$\gamma = - \frac{W_1^2}{\tau_1(2W_1 - W_2)} \ln\left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right) \quad (3.38),$$

где: W_1, W_2 – показатель влажности образца (моль H₂O/кг), после его выдержки в эксикаторе в течение τ_1 и τ_2 (час), соответственно.

Коэффициент гигроскопичности определяли при $\tau_1 = 0,5$ часа и $\tau_2 = 1$ час, и при $\tau_1 = 1$ час и $\tau_2 = 2$ часа. Разница между полученными значениями γ соответствует 1,6% (отн).

Зависимость между коэффициентом гигроскопичности γ и гигроскопической точкой h , выражается эмпирической формулой [112]:

$$\gamma = 2,5[10^4 h^{-2} - 1] \quad (3.39)$$

Установленные экспериментальные значения физико-механических характеристик образцов NPK-удобрений представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18- Гигроскопические и физико-механические характеристики образцов NPK-удобрений

Марка NPK	γ , е.г., моль H_2O / (кг.ч)	h , % отн. влажности воздуха	Статическая прочность, МПа	Влажность, % масс
10:10:10	4,93	58	3,2	0,93
13:13:13	4,44	60	3,3	0,97
14:14:14	4,22	61	3,5	0,98
15:15:15	4,68	59	3,6	0,95

Удобрения марок от 10:10:10 до 13:13:13 согласно шкале гигроскопичности [192] относятся к I классу гигроскопичности и не требуют кондиционирования или затаривания. Для более концентрированных удобрений необходимо использовать кондиционирующие добавки.

Для получения более концентрированных марок NPK-удобрения предусматривалась стадия выделения нерастворимого остатка из суспензии с помощью фильтрации. Недостатком таких удобрений является повышенный коэффициент гигроскопичности в сравнении с менее концентрированными марками (10:10:10 ÷ 13:13:13), что объясняется большим содержанием в них гигроскопичной соли - нитрата кальция и отсутствием негигроскопичной инертной фазы SiO_2 , которая распределяется в объеме и на поверхности гранул.

3.5.3. Рентгенофазовый и химический анализ NPK-удобрений, технологическая схема их получения

Полученные удобрения анализировались на содержание основных компонентов с помощью химического и физико-химического методов анализа. Дифрактограммы образцов удобрения марок 13:13:13 и 15:15:15 идентичны.

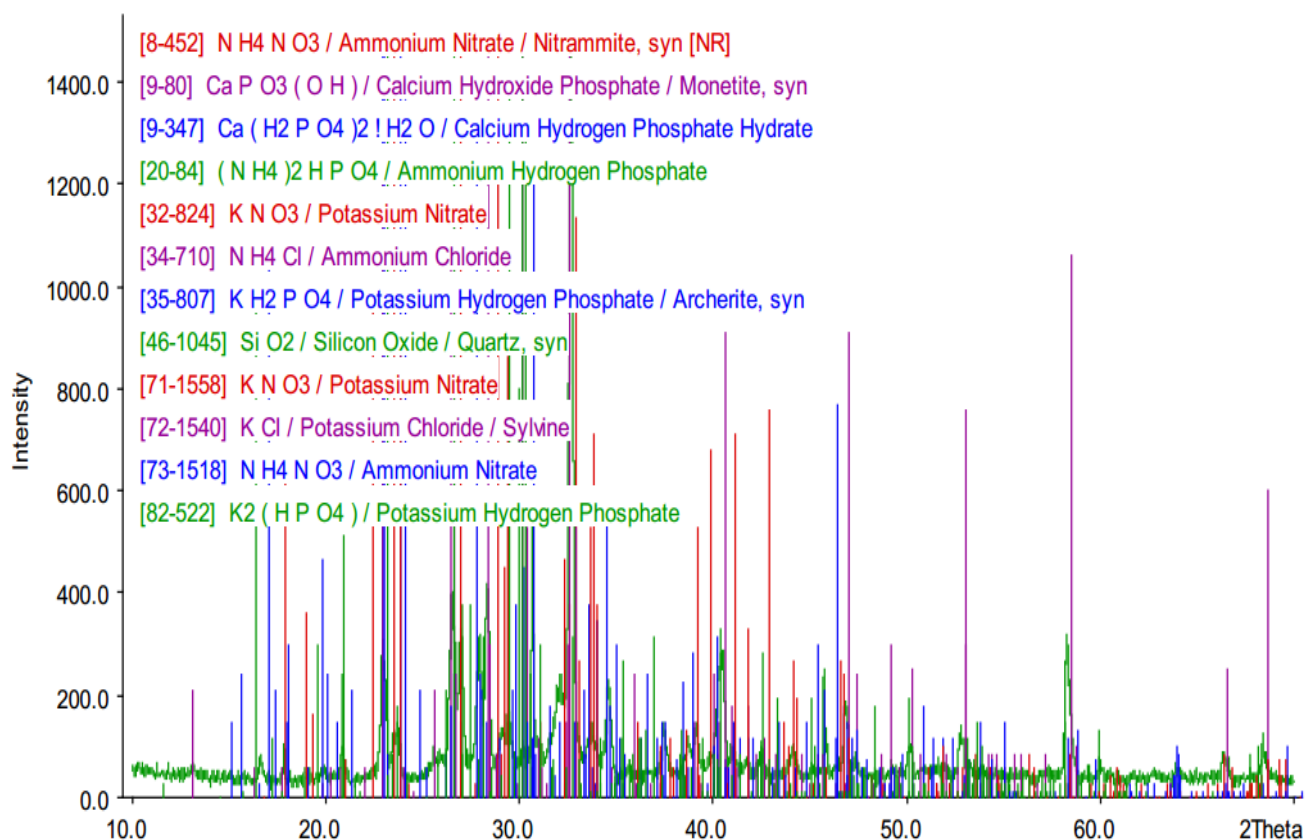


Рисунок 3.38- Фазовый состав удобрения марки 13:13:13 с инертной примесью SiO_2

Согласно данным рентгенофазового анализа⁷, в готовом продукте марки 13:13:13 (рисунок 3.38) в качестве основных фаз присутствуют: CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , KCl , SiO_2 .

⁷ Почиталкина, И.А. Исследование фазового состава пульпы в процессе получения NPK-удобрений / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле // Сборник научных докладов «Успехи в химии и химической технологии» - Москва, 2020. - Том XXXIII. № 4 (227). - С. 25-27.

Следует заметить что, по данным элементного и химического анализа в составе продукта также присутствуют соединения магния, тем не менее, на дифрактограммах исследуемых образцов соответствующие им фазы не обнаружены. Это, на наш взгляд, может объясняться рентгеноаморфным состоянием этих соединений или недостаточной для обнаружения массой фазы (≤ 2 г).

Результаты химического анализа лабораторных образцов удобрений приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19- Химический состав NPK-удобрения

Марка NPK	Σ NPK, % масс	P ₂ O ₅ , % масс			$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ % отн	$\frac{P_2O_{5\text{вод}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ % отн	K ₂ O, % масс	N _{общ} % масс	W,%	P, кгс/гран
		общ.	усв.	вод.						
10:10:10	31,20	10,26	10,19	4,94	99,32	48,15	10,54	10,67	0,93	3,1
13:13:13	39,86	13,34	13,26	3,06	99,40	22,94	13,28	13,26	0,97	3,6
14:14:14	42,84	14,32	14,27	3,64	99,65	25,42	14,27	14,25	0,98	3,5
15:15:15	45,60	15,21	15,18	4,14	99,80	27,22	15,16	15,21	0,95	3,6

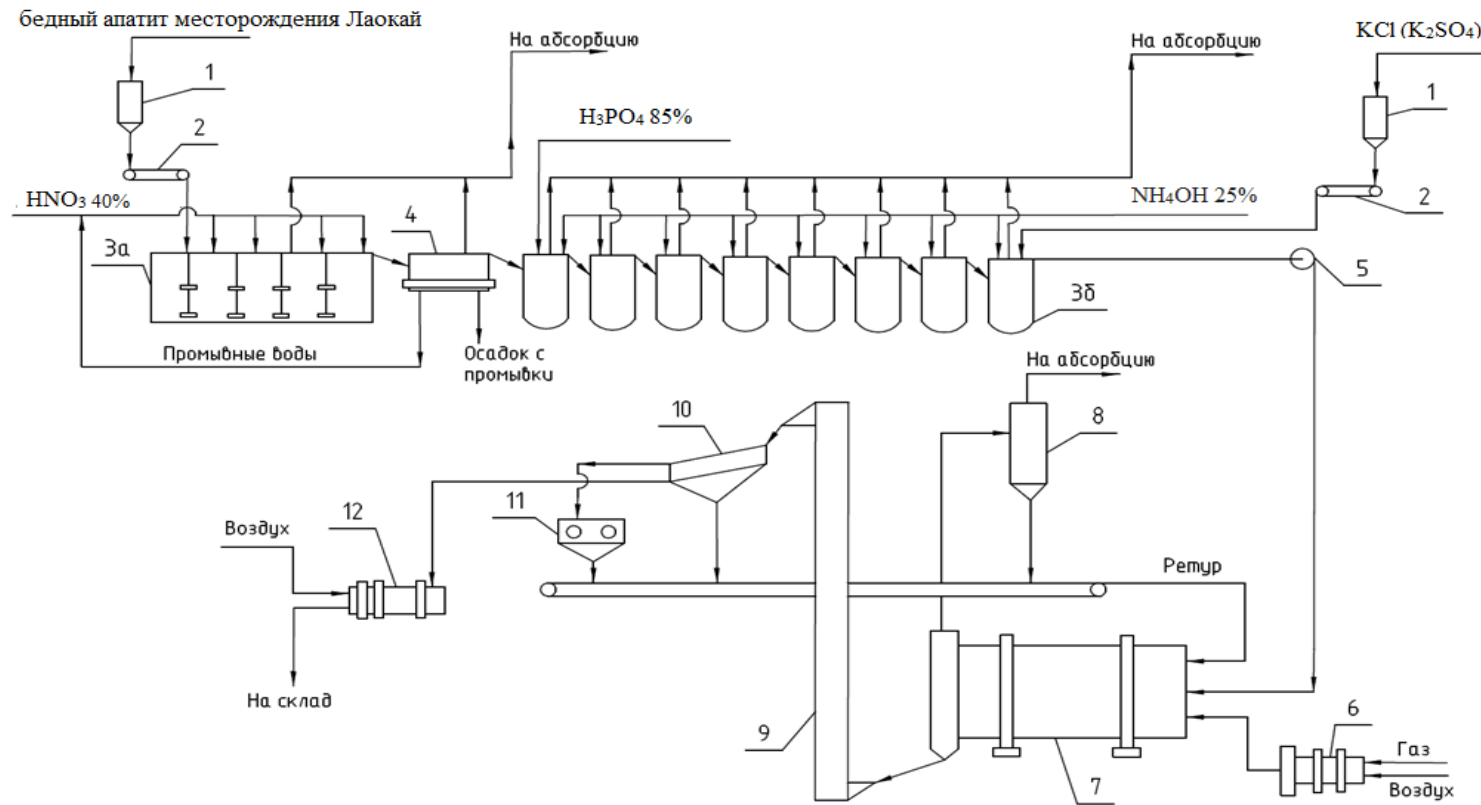


Рисунок 3.39- Принципиальная схема получения NPK-удобрений: 1 – бункеры сырья, 2 – весовые дозаторы, 3а, 3б – реакторы, 4 – вакуумный фильтр, 5 – центробежный насос, 6 – топка, 7 – барабан-гранулятор сушилка, 8 – циклон, 9 – элеватор, 10 – грохот, 11 – дробилка, 12 – барабан для охлаждения гранул.

На рисунке 3.35 приведена принципиальная схема получения NPK удобрений. Апатит Лаокай поступает из бункера (1) и дозируется (2) на стадию разложения в реактор (3а). Таким образом, осуществляется ступенчатое разложение сырья с целью регулирования пенообразования.

Полученная суспензия поступает на разделение в вакуумный фильтр (4), куда поступает вода для промывания нерастворимого осадка, а промывные воды возвращаются в голову процесса. Далее суспензия направляется в реакторы-аммонизаторы (3б), куда параллельно вводимому раствору аммиака дозируется фосфорная кислота во избежание резкого изменения рН, в последний реактор вводят третий питательный компонент - хлорид калия и после тщательного перемешивания получается пульпа NPK-удобрения.

Далее, с помощью насоса (5) пульпа направляется на грануляцию и сушку (7). Полученные гранулы с помощью элеватора (9) поступают на классификацию (10), где отбирается товарная фракция и направляется в охлаждающий барабан (12), а оттуда на склад. Пылевидная фракция из циклона (8) и крупная фракция, измельченная в дробилке (11), поступают в качестве ретура в барабан-гранулятор сушилку.

Предложенная технология переработки апатита месторождения Лаокай позволяет получить NPK-удобрения пролонгированного действия, что имеет важное экономическое значение для республики Вьетнам. Выводя из кислых суспензий избыточный кальций, производитель может получить продукт с заданной подвижностью фосфора, учитывающей региональные особенности климата, тип почв и выращиваемые культуры.

Аппаратурное оформление азотнокислотного способа получения NPK-удобрений из апатита Лаокай 2-го класса (рисунок 3.40) отличается от стандартной технологии получения азофоски наличием узла фильтрования (4) для выделения нерастворимого остатка после разложения и технологическими параметрами стадий разложения и аммонизации.

ВЫВОДЫ

1. Определен химический и фазовый состав бедного апатита Лаокай 2-го класса; установлена нецелесообразность его обогащения методом классификации ввиду равномерного распределения компонентов по фракциям; показана целесообразность его азотнокислотной переработки на НРК-удобрения ввиду высокого содержания нерастворимого остатка и наличия РЗЭ в составе сырья.

2. По совокупности кинетических параметров: $n=2$; $k=0,013\div 0,078$ (моль/л)⁻¹·с⁻¹; $\gamma^{\Delta t/10} < 2$; $E_{\text{акт}}=48,75$ кДж/моль установлена диффузионная область протекания процесса разложения представительного образца апатита.

3. Систематические исследования влияния физико-химических факторов на эффективность разложения сырья в изученных диапазонах перемешивания (60÷120об/мин), концентрации исходной кислоты (30÷47%) и температуры (20÷50°С) позволили выбрать технологические параметры процесса, обеспечивающие практически полное извлечение целевого компонента (99,7%).

4. Исследование процесса нейтрализации азотнокислотной вытяжки аммиаком позволило определить режимные показатели получения НР-суспензий с заданной цитраторастворимой формой фосфатов в готовом продукте, учитывающем региональные особенности климата, тип почв и выращиваемые культуры.

5. Получены гранулированные НРК-удобрения сбалансированного состава (1:1:1), которые по концентрации азота, фосфора (в усвояемой форме), калия, влагосодержанию и механической прочности соответствуют требованиям ГОСТ 11365-75.

6. Предложена принципиальная технологическая схема переработки бедного сырья на НРК-удобрения с суммарным содержанием питательных веществ от 31 до 45%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров, А.А. Аналитическая химия фосфора. Серия «Аналитическая химия элементов» / Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С., Ананьевская М.П., Замараев В.П.; под ред. акад. Виноградова А.П., – АН СССР, ГЕОХИ им. Вернадского. - М.: «Наука», 1974. - 220 с.
2. Rami al Rawashdeh. The evolution and prospects of the phosphate industry / Rami al Rawashdeh, Philip Maxwell. - Miner Econ. - 2011. - 24. - Pp. 15–27.
3. Стадницкий, Г.В. Экология: учеб. пособие для вузов / Г.В. Стадницкий, А.И. Родионова.– 3-е изд. – СПб.: Химия, 1997. - 240 с.
4. Steen, I. Phosphorus availability in the 21st century / I. Steen // Phosphorous & Potassium. - 1998. - Issue No: 217. - Pp. 25–31.
5. Tweeten, L. Agricultural Policy Analysis Tools for Economic Development / L. Tweeten. - Westview Press: Boulder, CO, USA, 1989. - P. 396.
6. Fixen, P.E. World fertilizer nutrient reserves – A view to the future / P.E. Fixen // Better Crops. – 2009. – 3. - Pp. 8-12.
7. Smit, A.L. Phosphorus in Agriculture: Global Resources, Trends and Developments. Report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality / A.L. Smit, P.S. Bindraban, J.J. Schröder, J.G. Conijn, H.G. van der Meer, // Plant Research International, Wageningen University: Wageningen, The Netherlands. - 2009. – September. - 36 p.
8. Van Vuuren, D.P. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion / D.P. Van Vuuren, A.F. Bouwman, A.H.W. Beusen // Global Environmental Change. -2010. - No 20. - Pp. 428–439.
9. Straaten, P.V. Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa (CD) / P.V. Straaten // ICRAF, Nairobi, Kenya. - 2002. - Pp. 7–24.

10. Straaten, P.V. Agrogeology, The Use of Rocks for Crops. / P.V. Straaten // Enviroquest (pub.). - 2007. - Chapter 4. - Pp. 87–164.
11. Коренькова, Д.А. Удобрения, их свойства и способы использования / Под ред. Д.А. Коренькова. – М.: Колос, 1982. – 415 с.
12. Андреев, М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М.В. Андреев, А.А. Бродский, Ю.А. Забелешинский, Е.А. Зорина, А.И. Кленицкий, В.Н. Кочетков, В.И. Родин, С.Д. Эвенчик; под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.
13. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б.А. Копылев. - Л.: Химия. - 1981. - 224 с.
14. Вольфкович, С.И. Основы производства фосфорной кислоты сернокислотным методом / С.И. Вольфкович, С.К. Воскресенский, А.А. Соколовский // Тр. НИУИФ. - М.: - 1940. - вып. 153. – С. 12-42.
15. Фосфатные руды. Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых: методические рекомендации по применению [Электронный ресурс]. ФГУ "ГКЗ". - Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200115497>.
16. Смирнов, А.И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов / А.И. Смирнов. - М.: Недра, - 1972. - 194 с.
17. Вольфкович, С.И. Электронно-микроскопическое исследование природных фосфатов / С.И. Вольфкович, Л.Б. Гришпан, А.Б. Шехтер // Доклады АН СССР. - 1952. - т. 85. - № 1. - С. 137- 140.
18. Марголис, Ф.Г. Производство комплексных удобрений / Ф.Г. Марголис, Т.П. Унанянц. – М.: Химия, 1968. - 204 с.
19. Хохлов, А.В. География мировой фосфатной промышленности / А.В. Хохлов // Консалтинговая компания «Влант». – 2001. - 41 с.
20. Ангелов, А.И. Фосфатное сырье / А.И. Ангелов, Б.В. Левин, Ю.Д. Черненко // Справочник. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр". - 2000. - 120 с.
21. Mineral commodity summaries: U.S.: Geological Survey, 2016, 2017. - 202 p.

22. Ангелова, М. А. Динамика и прогноз мирового производства фосфатного сырья. / М.А. Ангелов // Химическая промышленность. – 1997. - № 3. - С. 163-170.
23. Левин, Б.В. Актуальное положение, перспективы развития производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России / Б.В. Левин // Мир серы, N, P и K, - выпуск 3, - 2007. - с. 14-23.
24. Quyết định số 1893/QĐ – TTg ngày 20 tháng 10 năm 2014 của thủ tướng chính phủ về việc phê duyệt Quy hoạch thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng apatit đến năm 2020, có xét đến năm 2030.
25. Алосманов, М.С. Исследование процесса получения суперфосфата на основе смеси апатитового концентрата и мазыдагского фосфорита / М.С. Алосманов, А.М. Алиев, Н.М. Биннетова, С.М. Ибрагимова, Р.Х. Кулиев // Химическая промышленность сегодня. - 2010. - Т.87. - №2. - С. 59-65.
26. Левин, Б.В. Актуальность и практические шаги по вовлечению низкосортного фосфатного сырья в переработку на сложные удобрения / Б.В. Левин, В.В. Давыденко, С.В. Суцев, Л.В. Ракчеева, Т.Н. Кузьмичева // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - №11. - С. 11-18.
27. Классен, П.В. Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений / П.В. Классен, С.В. Суцев, Д.К. Кладос, В.Е. Миронов, Л.В. Ракчеева, В.В. Кочеткова, Т.Н. Кузьмичева, Е.П. Злобина // Химическая промышленность сегодня. - 2011. - № 2. - С. 24-31.
28. Рассохина, Л.Ю. О возможности производства сложных удобрений из фосфоритов Кимовского месторождения / Л.Ю. Рассохина, Н.П. Белова, В.Т. Леонов // Химия и химическая технология. - 2009. - Т. 52. - Вып. 6. - С. 46-48.
29. Раджабов, Р.Р. Промышленное освоение и перспективные направления технологии переработки фосфоритов Кызылкумов на фосфорсодержащие

- минеральные удобрения / Р.Р. Раджабов, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - Т. 83. - № 9. - С. 403-410.
30. Гольдинов, А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев, О.Б. Абрамов, Б.А. Дмитриевский. - СПб.: Химия, 1982. - 207 с.
31. Кочетков, В.Н. Технология комплексных удобрений / В.Н. Кочетков. - М.: Химия, 1971. - 200 с.
32. Яхонтова, Е.Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е.Л. Яхонтова, И.А. Петропавловский, В.Ф. Кармышов, И.А. Спиридонова. - М.: Химия, 1988. - 288 с.
33. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов // М.: Химия, 1983. - 304 с.
34. Набиев, М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов: в 2-х т. / М.Н. Набиев. – Ташкент: Фан, УзССР. - 1976. - Т. 1. - 338 с.
35. Власов, В.Ф. Исследование азотнокислотного разложения Кимовского фосфорита / В.Ф. Власов, В.Ф. Марченков // Технология неорганических веществ, процессы и аппараты и кибернетика химических процессов: труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1962. - Вып. 60. - С. 29-31.
36. Ряшко, А.И. Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01/ Ряшко Андрей Иванович. - М., 2015. - 147с.
37. Ангелов, А.И. Разработка технологии суперфосфата из Егорьевской фосфоритной муки / А.И. Ангелов, Н.В. Соболев, А.Я. Сырченков, И.А. Альмухаметов // Мир серы, N, P и K. - 2005. - Вып. 4. - С. 9-16.
38. Абдуллаева, Е.Н. Азотнокислотная переработка магниезальных фосфатов в удобрения и кормовые добавки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01/ Абдуллаева Е.Н. - Л., 1983. - 281с.
39. UN Industrial Development Organization (UNIDO and IFDC). Fertilizer Manual (3rd edition). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. - USA, 1998. - 615 p.

40. Казак, В.Г. Развитие направления азотнокислотных методов переработки фосфатного сырья в НИУИФ / В.Г. Казак, Бризицкая Н.М., Малявин А.С., Букколини Н.В. // Труды НИУИФ. Науч. изд. М. - 2009. - 340 с.
41. Крутько, Н.П. Получение комплексных удобрений с использованием обогащенных фосфатов, активированных соляной кислотой / Н.П. Крутько, В.В. Шевчук, Л.К. Островский, Т.Н. Поткина, И.И. Гончарик, И.А. Топчий // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». Сост. В.И. Суходолова; - НИУИФ. М. - 2015. - С. 46-54.
42. Сейтназаров, А.Р. Двухстадийное фосфорнокислотное разложение рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов / А.Р. Сейтназаров, Х.Ч. Мирзакулов, Р.Я. Якубов, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов // Узб. хим. ж. - 2004, - N 5, - С. 55-60.
43. Каноатов, Х.М. Одинарные фосфорные удобрения, получаемые фосфорнокислотной активацией фосфатного сырья Кызылкумского месторождения / Х.М. Каноатов, А.Р. Сейтназаров, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов // Химическая промышленность сегодня. - 2008. - №6. - С. 271-277.
44. Каноатов, Х.М. Переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов в квалифицированные фосфорные удобрения / Х.М. Каноатов, А.Р. Сейтназаров // Материалы XV Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, секция “Химия”. МГУ им. М. В. Ломоносова. - М.: - 2008, - С. 383.
45. Суетинов, А.А. Исследования и разработка технологии получения аммофосфата / А.А. Суетинов, П.В. Классен, А.Г. Кузнецова и др. // Обзор инф. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М., НИИТЭХИМ. - 1984. - 32. - С. 133.
46. Зорина, Г.Г. Оптимальные условия разложения фосфатного сырья в производстве удобрений типа аммофоса / Г.Г. Зорина, О.В. Симонова, А.А. Суетинов: сб. науч. тр. // Исследования по химии и технологии минеральных

удобрений и сырья для их производства. - М.: типография МХТИ им Д.И. Менделеева. - 1990. - С. 65-69.

47. Мырзахметова, Б.Б. Получение двойного суперфосфата из фосфоритов Кокджон и Коксу жидкофазным методом / Б.Б. Мырзахметова, У. Бестереков, И.А. Петропавловский // Объединенный научный журнал. - 2012. - №2.- С. 60-64.

48. Молдабеков, Ш.М. Кинетика разложения низкокачественных фосфоритов фосфорной кислотой и получение двойного суперфосфата циклическим способом / Ш.М. Молдабеков, К.Т. Жантасов, Ж.К. Жанмолдаева // Современные наукоемкие технологии. - 2013. - № 11. - С. 107-112.

49. Алимов, У.К. Нетрадиционный способ переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в стандартные фосфорные удобрения / У.К. Алимов, Ш.С. Намазов, А.М. Реймов // Химическая промышленность сегодня. - 2014. - Т. 91. - №8. - С. 377-387.

50. Классен, П.В. Использование бедного фосфатного сырья для получения фосфорных удобрений / П. В. Классен, Т. И. Завертяева, Е. А. Адамов, Г. А. Мильков, Г.С. Размахнина // Химическая промышленность сегодня. - 2003. - № 12. - С. 4-8.

51. Петропавловский, И.А. Разложение природных фосфатов солянофосфорнокислотными растворами / И.А. Петропавловский, И.А. Почиталкина, В.Г. Киселев, Н.Н. Петропавловская, У. Бестереков, У.Б. Назарбек // Химический журнал Казахстана. Алматы, - 2013, - № 4, - С.139-143.

52. Саттаров, Т.А. Получение аммофосфата из рядовой муки и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием добавки серной кислоты / Т.А. Саттаров, З. М. Турсунова, Ш. С. Намазов, Б. М. Беглов // Химическая промышленность сегодня. - 2004. - Т. 81. - № 2. - С. 57-61.

53. Саттаров, Т.А. Получение нитроаммофосфатных удобрений из рядовой муки и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием добавки азотной кислоты / Т.А. Саттаров, З. М. Турсунова, Ш.

С. Намазов, Р.Я. Якубов, Б. М. Беглов // Химическая промышленность сегодня. - 2004. - Т. 82. - № 5. - С. 224-232.

54. Саттаров, Т.А. Принципиальная технологическая схема и режим получения аммофосфатных, сульфоаммофосфатных и нитроаммофосфатных удобрений из рядовой фосфоритной муки Центральных Кызылкумов / Т.А. Саттаров, Б.Б. Садыков, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов // Химическая промышленность сегодня. - 2009. - Т. 86. - № 1. - С. 11-17.

55. Шамшидинов, И. Комплексные удобрения на основе фосфорноазотнокислотной переработки фосфоритов Каратау / И. Шамшидинов, А. Арисланов, К. Гафуров // Узб. хим. журнал. - 2005. - №2. - С. 45-49.

56. Алимов, У.К. Оптимальный режим и технологическая схема получения азотнофосфорных удобрений из высококарбонизированных фосфоритов Центральных Кызылкумов / У.К. Алимов, А.М. Реймов, Т.А. Саттаров, Ш.С. Намазов, Беглов Б.М // Химическая промышленность сегодня. - 2011. - Т. 8. - № 6. - С. 271-276.

57. Малявин, А.С. Исследование процесса получения NP-удобрений с использованием азотнофосфорнокислого раствора и предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки / А.С. Малявин, Н.М. Бризицкая, Н.В. Букколини, В.Г. Казак // Мир серы, N, P и K. - 2007. - Вып. 2. - С. 9-15.

58. Ангелов, А. И. Получение обогащенного суперфосфата из низкосортного фосфатного сырья Егорьевского месторождения / А.И. Ангелов, Н.В. Соболев, А.Я. Сырченков, И.А. Альмухаметов // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - № 1. - С. 13-21.

59. Садыков, Б.Б. Производство аммоний сульфатфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Б.Б. Садыков, Н.В. Волынскова, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов // Химическая промышленность сегодня. - 2007. - N 3. - С. 122-126.

60. Манчук, Н.М. Разложение фосфорита смесью фосфорной и серной кислот с получением обогащенного суперфосфата / Н.М. Манчук // Энерготехнол. И ресурсосбережение. - 2008. - № 6. - С. 36-40.
61. Киселев, В.Г. Получение монокальцийфосфата из низкосортного фосфатного сырья / В.Г. Киселев, И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский // Успехи в химии и химической технологии. - 2010. - Т. XXIV. - №9 (114). - С. 77- 80
62. Зенин, Г.С. Физическая химия: Методические указания к выполнению лабораторной работы по разделу «Химическая кинетика» / Г.С. Зенин, В.Е. Коган, И.А. Сраго, Н.В. Пенкина – СПб.: СЗТУ. - 2004. -34 с.
63. Фролов, Ю.Г. Физическая химия. / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик // Учебное пособие для вузов. – М., Химия, 1993. - 464 с.
64. Коган, В.Е. Физическая химия./ В.Е. Коган, Г.С. Зенин, Н.В. Пенкина // Часть 2. Химическая кинетика: учебное пособие. – СПб.: СЗТУ, 2005. -227 с.
65. Денисов, Е.Т. Химическая кинетика: Учебник для вузов / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. -568 с.
66. Еремин, Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие для университетов и химико–технологических вузов / Е.Н. Еремин. - 2–е изд., доп. – М.: Высш. шк, 1976. -375 с.
67. Zatouche, M. Preliminary Report on different manufacturing processes Nitrophosphates / M. Zatouche. – Alger: Mars. - 1987. С. 32.
68. Long, F.N. Dihydrate-hemihydrate technology for production of extraction phosphoric acid / F.N. Long, S.J. Gracey // Grass & Forage science. - 1991. - N46.- Pp. 341-344.
69. Syers, J.K. Nitric acid technology for production of extraction phosphoric acid / J.K. Syers, A.D. M.C, Kay, M.W. Brown, L.D. Curry // Journal of Food & Agricultural Sciences – V. 37.- N 11 – 1986. - Pp. 123-124.

70. Durocher, A.H. Thermodynamics of obtaining extraction phosphoric acid by nitric acid method / A.H. Durocher, L. Dickl // Information Systems Management Activity Technical Conference – Paris.– Mai – 1987. - Pp. 180-183.
71. Aasum, E. Solubility of NP fertilizers / E. Aasum, C.D. Sutton, J. Ryan // Seminar on the role of the Chemical Industry in Food production – Moscow. – Mai. - 1987. - Pp. 47.
72. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов. - М.: Химия, 1983. – 304 с.
73. Андреев, М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / М.В. Андреев, А.А. Бродский, Ю.А. Забелешинский, Е.А. Зорина, А.И. Кленицкий, В.Н. Кочетков, В.И. Родин, С.Д. Эвенчик, Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.
74. Хлебодарова, Э.В. Разработка способов интенсификации процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из бедных карбонатных фосфоритов: автореф. дис... канд. техн. Наук: 05.17.01 / Э.В. Хлебодарова - М., 1984. - 16 с.
75. Кононов, А.В. Количество и состав твердой фазы, образующийся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения рН 1,3-2,5 / А.В. Кононов, Н.В. Трутнева, З.Л. Ленева, Л.И. Евдокимова // Химическая промышленность сегодня. - 1983. - №7. -С.417-419.
76. Ронкин, В.М. Аммонизация кислых растворов и выпаривание аммонизированных пульп в производстве сложных минеральных удобрений / Ронкин В.М. // Свердловский НИИ Хим. Маш. Свердловск. - 1984. - 98с.
77. Малявин, А.С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов: Дис. ... канд. техн. Наук: 05.17.01 / Малявин Андрей Станиславович. - М., 2006. - 164 с.
78. Позин, М.Е. Влияние примесей на содержание водорастворимых компонентов в продуктах аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот /

М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Б.А. Дмитриевский // Журнал прикладной химии. - 1977. - №8. - С. 1673-1675.

79. Дмитриевский, Б.А. Об аммонизации азотнофосфатных растворов, полученных при азотнокислотной переработке природных фосфатов / Б.А. Дмитриевский, В.Е. Сукманов, Е.Б. Ярош // Технология минеральных удобрений: межвуз. сб. науч. тр. ЛГИ им. Ленсовета. Л., - 1979. - С. 109-112.

80. Садина, Е.В. Определение состава, показателей физических свойств и состояния грунтов./ Е.В. Садина. - М.: Химия, - 2010. - 48 с.

81. Гриценко, В.А. Определение состава, показателей физических свойств и состояния грунтов: методические указания к лабораторной работе по инженерной геологии / В.А. Гриценко, А.К. Туякова, А.В. Гриценко. сост.: – Омск: - СибАДИ, - 2010. – 48 с.

82. Зайцев, Н.К. Сборник методик для ионометрического определения / Н.К. Зайцев, В.В. Юрицын, С.В. Шорин. – М.: «Эконикс-Экспресс», -2005. – 127 с.

83. Федоров, А.А. Аналитическая химия фосфора / А.А. Федоров и др. // АН СССР. Ордена Ленина институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. Серия «Аналитическая химия элементов». - М., «Наука», - 1974. - С. 220.

84. Жуков, А.Ф. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов, Е.А. Кучкарев, Л.Б. Оганесян, О.М. Петрухин, С.Л. Рогатинская, Н.Д. Румянцева, Н.И. Слезко, А.Р. Тимербаев.; Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.

85. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко, Пер. с польск. Под ред. Ю.А. Золотова // Ю.А. Золотова. - М.: Мир, 1971г. -502 с.

86. ГОСТ 20851.2-75 (ИСО 5316-77, ИСО 6598-85, ИСО 7497-84). Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. Издание официальное. - М.: Стандартиформ, 1975. - 19 с.

87. Саввин, С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов / С.Б. Саввин. - М., 1966. - 257с.
88. ГОСТ 22275-90. Концентрат апатитовый. Технические условия. Издание официальное. - М.: Стандартинформ, 1990. - 13 с.
89. ГОСТ 30181.9-94 (ИСО 5315-84). Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли общего азота в сложных удобрениях (дистилляционный метод с восстановлением нитратного азота хромом и минерализацией органического азота). Издание официальное. - М.: Стандартинформ, 1994. – С.10-15.
90. ГОСТ EN 14397-1—2013. Удобрения и известковые материалы., Определение содержания углекислого газа., Часть 1. Метод для твердых удобрений. Издание официальное. - М.: Стандартинформ, 2013. - С.6-13.
91. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия. Издание официальное. - М.: Стандартинформ, 1993. - С.8-11.
92. Филенко, И.А. Кислотное разложение природных фосфоритов с получением различных форм комплексных удобрений: дисс. ... канд. Техн. Наук: 05.17.01/ Филенко Игорь Анатольевич. -М., - 2019., - 88 с.
93. Позин, М. Е . Технология минеральных удобрений. Издано / М. Е. Позин, Л.: Изд-во ЛТИ, 1985. - 495с
94. Винник, М.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов./ М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев и др. -М.: Химия, 1975. - 218 с.
95. Петропавловский, И.А. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава / И.А. Петропавловский, И.А. Почиталкина, Л.Б. Свешникова и др // Химическая промышленность сегодня. - 2012. - № 4. - С. 5.

96. Почиталкина И.А. Разложение высокореактивного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты / И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский, И.А. Филенко // Химическая технология. - Т. 16. - № 3. - С. 136-140.
97. Pochitalkina, I.A. Textural and Structural Characteristics of Phosphorites from the Polpinsky Deposit / I.A. Pochitalkina, D.F. Kondakov, O.A. Artamonova, and O.V. Vinokurova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – М.: Maik /Interperiodica Publishing. – 2017. - Vol. 62. - N 11. - Pp. 1495 – 1498. (Web of Science, Scopus)
98. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышов. - М.: Химия, 1983. - 304 с.
99. Dobrydnev, S.V. Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid / S.V. Dobrydnev, V.V. Bogatch, I.A. Pochitalkina, V.S. Beskov // Hemicindustrie. - 2000. - №54 (7-8). - Pp. 319-323.
100. Добрыднев, С.В. Исследование кинетических закономерностей процесса кислотного разложения фторапатита ионометрическим методом / С.В. Добрыднев, И.А. Почиталкина, В.В. Богач, В.С. Бесков // Журнал прикладной химии. - М. - 2001 г. - Т. 74. - Вып.10. - С. 1579-1581.
101. Pochitalkina, I.A. The method of control of acid's decomposition of phosphate raw materials / I.A. Pochitalkina, I.A. Filenko, I.A. Petropavlovsky // 7-th the International scientific and practical conference «European Science and Technologies» (April 23-24 Munich, Germany 2014). - С. 547-551.
102. Добрыднев, С.В. Ионометрическое изучение кинетики кислотного вскрытия фосфорсодержащего сырья / С.В. Добрыднев, И.А. Почиталкина, В.В. Богач, В.С. Бесков // Теоретические основы химической технологии. - М.- 2001. - Т.35. - № 3. - С. 310-315.
103. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений: учебник для вузов / М.Е. Позин. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. - 336 с.
105. Зенин, Г.С. Физическая химия / Г.С. Зенин, Т.А. Привалова, Н.В. Пенкина // Ч. 1. Химическая термодинамика: Текст лекций. - СПб.: СЗТУ, 2003. - 76 с.
106. Киреев, В.А. Курс физической химии: учебник для вузов / В.А. Киреев.

- 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1975. - 776 с.

107. Краснов, К.С. Физическая химия. в 2 кн. (кн. 2). Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годеев и др.; под ред. К.С. Краснова – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1995. -319 с.

108. Бутина, К.П. Эткинс П. В 2 т. Т. 2. Физическая химия / Пер. с англ / Под ред. К.П. Бутина. – М.: Мир, 1980. - 584 с.

109. Петропавловский, И.А. Изучение кинетики соляно- и азотнокислотного разложения фосфоритной муки Полпинского месторождения ионометрическим методом / И.А. Петропавловский, И.А. Почиталкина, П.С. Федотов // Материалы междунар. науч.-практ. конференции Наука в современном информационном обществе. – Москва., - 2013. - Т.1. - С. 176 -180.

110. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье -6-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1989. - 448 с.

111. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. Издание официальное. - М.: Стандартиформ, 1982. - С.18-21.

112. Позин, М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Г.В. Бельченко // под ред. проф. М.Е. Позина – 4-е изд., перераб и доп. Л.: Химия, 1980. - 368 с.

113. Nguyễn Huy Phiêu. Hướng sử dụng hiệu quả quặng apatit loại II Lào Cai. tạp chí công nghiệp hóa chất. trung tâm thông tin khoa học kỹ thuật hóa chất – tập đoàn công nghiệp hóa chất Việt Nam (2011).

114. Lê Thanh Sơn. Đặc điểm điều kiện địa chất thành tạo mỏ apatit Lào Cai, đánh giá triển vọng, phương hướng tìm kiếm thăm dò. Tóm tắt luận án Phó tiến sĩ khoa học địa lý – địa chất. (1987).

115. Nguyễn An. Kỹ thuật phân khoáng. NXB Bách Khoa Hà Nội (1972).

116. Nguyễn Đình Mạnh. Nghiên cứu khả năng hòa tan của apatit Lao Cai. Tóm tắt luận án phó tiến sĩ khoa học nông nghiệp. (1982).
117. Nguyễn Huy Phiêu. Nghiên cứu sử dụng quặng apatit loại II để trung hòa superphosphate. Báo cáo nghiên cứu khoa học - Hội hóa học Việt Nam. (2009).
118. Bùi Đăng Học. Nghiên cứu công nghệ tách loại MgO từ tinh quặng apatit loại II Lào Cai phục vụ sản xuất DAP. Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu khoa học. Viện hóa học công nghiệp Việt Nam. (2012).
119. Кросс, А. Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / А.Д. Кросс; перевод с англ. Ю. А. Пентина. - М.: Изд-во иностр. лит., 1961. - 111 с., 1 л. табл.: черт.
120. Чумаевский, Н.А. Синтез и колебательные спектры гидроксипатита кальция / Н.А. Чумаевский [и др.] // Журнал неорганической химии. -1992. - Т. 37. - № 7. - С. 1455-1457.
121. Калинин, В.Т. Синтез и физико-химическое исследование лизинсодержащего гидроксипатита кальция / В.Т. Калинин [и др.] // Журнал неорганической химии. - 2007. - Т. 52, № 1. - С. 118-121.
122. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с англ. Л. В. Христенко; под ред. Ю. А. Пентина. - М.: Мир, 1991. - 535 с.
123. Дмитриевский, Б.А. Физико-химические и технологические основы азотнокислотной переработки фосфатного сырья: Автореф. дис... на соиск. уч. степ. д.т.н. / Дмитриевский Борис Андреевич. - Л.: -1980. - 49 С.
124. Сукманов, В.Е. Азотнокислотная переработка бедного фосфатного сырья в сложные концентрированные удобрения / В.Е. Сукманов, Е.Б. Ярош, Б.А. Дмитриевский и др // Теоретические и прикладные исследования в области технологии минеральных удобрений: межвуз сб. науч. тр. ЛТИ им. Ленсовета. Л.: - 1984. - С. 113-118.

125. Казак, В.Г. Исследования по совершенствованию технологии утилизации фтора и стронция при азотнокислотной переработке апатита / В.Г. Казак, Т.А. Зырина, Ю.А. Гуляев // Химическая промышленность. -1988. - № 2. - С. 87-89.
126. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений: учебник для вузов./ М.Е. Позин. - 5-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1989. - 327 с.
127. Филенко, И.А. The method of control of acid's decomposition of phosphate raw materials / И.А. Филенко, И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский // 7-th the International scientific and practical conference "European Science and Technologies".- 2014 (April 23 - 24 Munich, Germany).- Pp. С. 547-551.
128. Почиталкина, И.А. Потенциметрические исследования разложения апатита минеральными кислотами и разработка процесса получения концентрированных NPK-удобрений: Диссертация на соискание ученой степени к.т.н: 05.17.01 / Почиталкина Ирина Александровна -М., 2001.
129. Киселев, В.Г. Исследование кинетики кислотного разложения бедного фосфатного сырья Кызылкумского месторождения / В.Г. Киселев, К.Г. Розвезев, И.А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. - 2008. - Т. XXII. - № 9(89). - С. 76-78.
131. Федотов, П.С. Исследование кинетики солянокислотного разложения фосфорита Полпинского месторождения ионометрическим методом / П.С. Федотов, А.И. Ряшко, В.Г. Киселев // Успехи в химии и химической технологии. - 2012. - Т. XXVI. - № 8(137). - С. 63-66.
132. Окрушко, Е.Ю. Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения Полпинского фосфорита / Е.Ю. Окрушко, И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский // Успехи в химии и химической технологии. - 2014. - Т. XXVIII. - № 5. - С. 133-135.