

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И.
Менделеева

На правах рукописи

Филенко Игорь Анатольевич

**Кислотное разложение природных фосфоритов
с получением различных форм комплексных
удобрений**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук,
доцент И.А. Почиталкина

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Виды и ресурсы фосфатного сырья в мире	10
1.2. Сырьевая база России. Состояние внутреннего рынка.....	13
1.3. Способы обогащения низкосортного фосфатного сырья	17
1.4. Кислотная переработка фосфатного сырья.....	22
1.5. Пенообразование при кислотной переработке фосфатного сырья.....	33
1.6. Аммонизация кислотных вытяжек и реологические характеристики пульпы в процессах получения сложных удобрений.....	34
1.7. Аналитические способы определения компонентов реакционных масс	37
1.8. Цели и задачи исследования	40
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1. Объекты исследований, реактивы и приборы	41
2.2. Методы аналитического определения основных стадий получения NPK- удобрений.....	42
2.2.1. Потенциометрический контроль.....	42
2.2.1.1. Определение кислотности	42
2.2.1.2. Определение аммонийного азота.....	44
2.2.1.3. Определение нитратного азота	45
2.2.1.4. Определение фтора	46
2.2.2. Фотометрический контроль.....	48
2.2.2.1. Определение катионов Ca^{2+} , Mg^{2+}	48
2.2.2.2. Определение P_2O_5	51
2.2.2.3. Определение полуторных оксидов	53
2.2.3. Определение калия	54
2.2.4. Влияние температуры.....	55

2.3. Схема лабораторной установки.....	55
2.4. Получение сложных NPK-удобрений различных марок	57
2.3.1. Марки синтезируемых удобрений	58
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	61
3.1. Анализ химического состава и минералогическое исследование фосфоритной муки Полпинского месторождения.....	61
3.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	61
3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия	63
3.1.3. Элементный анализ.....	64
3.1.4. Химический анализ.....	66
3.1.5. Исследование возможности вторичного обогащения ФМПМ методом кислотного выщелачивания карбонатных примесей	68
3.2. Азотнокислотное разложение ФМПМ.....	71
3.2.1. Кинетические закономерности кислотного разложения. Зависимость скорости разложения от температуры и концентрации.....	71
3.2.1.1. Влияние температуры	71
3.2.1.2. Влияние концентрации.....	76
3.2.2. Исследование кинетики выщелачивания полуторных оксидов в процессе азотнокислотного разложения.....	80
3.2.3. Подавление пенообразования при азотнокислотном разложении сырья	84
3.2.4. Исследование газовыделения на стадиях кислотного разложения и аммонизации.....	88
3.2.5. Реологические характеристики кислых пульп	89
3.3. Аммонизация кислотных вытяжек и введение калийной добавки.....	94
3.3.1. Изменение химического состава реакционной пульпы.....	94
3.3.2. Реологические характеристики аммонизированных пульп	98
3.3.3. Реологические характеристики аммонизированных пульп с добавкой хлорида калия	106

3.3.4. Зависимость реологических характеристик аммонизированной пульпы от температуры.....	108
3.4. Гранулирование и сушка. Физико-механические свойства и химический состав гранулированных NPK-удобрений.....	110
3.4.1. Гранулирование и сушка NPK-удобрений.....	110
3.4.2. Прочность и гигроскопичность гранулированного продукта.....	110
3.4.3. Рентгенофазовый и химический анализ NPK-удобрений, технологи- ческая схема получения NPK-удобрений.....	114
4. ВЫВОДЫ.....	119
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	121

ВВЕДЕНИЕ

Фосфор обладает исключительным значением для процессов жизнедеятельности, являясь незаменимым компонентом нервных, мозговых тканей, костей, и прочих белковых соединений. Растения поглощают из почвы значительное количество фосфора, которое пополняется внесением в нее фосфорсодержащих удобрений. Основным продуктом фосфорной промышленности – соединения фосфора, используемые в качестве удобрений: аммофос, суперфосфат, преципитат, и др. [1].

Мировая потребность в удобрениях возрастает пропорционально росту численности населения. К концу первой десятилетки XXI века годовое потребление фосфатного сырья достигло 166 млн. тонн [2]. Следствием этого является усугубление незамкнутости фосфорного цикла [3]. Несмотря на то, что мировые запасы фосфатных руд огромны, они относятся к исчерпаемым ресурсам, и естественный возврат фосфора в природный цикл не компенсирует его расход.

Существуют оценки, согласно которым истощение богатых руд, эксплуатируемых в текущее время, может произойти в течение 60-130 лет [4], 61 года [5], 93 лет [6], 69-100 лет [7]. Рассматривается сценарий, при котором примерно 40-60% текущих ресурсов могут быть выработаны к 2100 году [8]. В России Мурманских запасов, при сохранении текущих объемов производства, может быть достаточно на 49-54 года выработки [9].

При этом рост производства продуктов питания требует вовлечения в сельскохозяйственный сектор новых земель, обработка которых невозможна без применения удобрений; следовательно, рост потребления фосфатов может опережать рост численности населения [10].

Земли сельскохозяйственного назначения РФ в большинстве имеют низкое естественное плодородие и относятся к зонам рискованного земледелия. Повышение их продуктивности возможно лишь с помощью внесения минеральных удобрений [11]. На территории Российской Федерации 8061 тыс. га или 26,3% площади пашни приходится на почвы с очень низким и низким (до 50 мг P_2O_5 на

один кг почв) содержанием подвижного фосфора [12]. Чтобы поднять продуктивность наших сельскохозяйственных угодий до уровня наиболее развитых стран, требуется значительное увеличение объемов производства и потребления минеральных, в первую очередь фосфорных, удобрений: в 3-8 раз [13], по другим оценкам, в 10 раз [14]. В настоящее время производство фосфорных удобрений основано на переработке апатитовых концентратов. Месторождения фосфоритов, вполне пригодные для добычи руды, в текущий момент практически не задействованы. Между тем, потребность восполнения баланса в почве питательных элементов говорит о необходимости вовлечения в производство минеральных удобрений фосфоритовых руд. Без этого представляется невозможным обеспечение потребности государства в фоссырье даже при условии переориентации крупнейших его производителей с экспорта на внутренний рынок [14]. Это позволит, с одной стороны, сохранить ассортимент удобрений, а так же обеспечить экономию апатитового концентрата [11].

Вовлечение фосфоритов в переработку особенно актуально на фоне отсутствия возможности открытия на доступных горизонтах в Хибинах новых месторождений нефелин-apatитовых руд. Прогнозируется, что ни в кратко-, ни в долгосрочной перспективе не произойдет увеличение объемов добычи апатитовой руды и производства концентрата на действующих ГОК РФ [15]. Вместе с тем, фосфориты расположены территориально выгоднее по отношению к потребителю и на их долю приходится 91% фоссырья [16].

Стремительные изменения в политической расстановке сил в мире в последние годы делают задачи обеспечения продовольственной безопасности России и импортозамещения задачами первостепенной важности. Очевидно, что эта задача не может быть решена без всестороннего развития производства минеральных удобрений в целях ориентации на обеспечение отечественных производителей и без участия государственной поддержки в решении этих вопросов. В свете этого вопрос освоения альтернативных источников фосфора, таких, как бедные фосфоритовые руды, приобретает все большую актуальность.

Научная новизна

1. Получены новые экспериментальные данные о влиянии температуры в диапазоне 20 - 50 °С, концентрации азотной кислоты 0,01 - 9,8 М и отношения Ж:Т от 1÷0,01 до 3:1 на разложение фосфоритной муки.
2. Установлено влияние физико-химических факторов на степень извлечения примесей из полпинского фосфорита различными кислотами.
3. Установлены реологические характеристики пульп на стадиях кислотного разложения, аммонизации и введения хлорида калия.
4. Изучены физико-химические свойства полученных сложных удобрений.

Практическая значимость работы

1. Определены технологические условия отдельных стадий процесса: кислотного разложения, аммонизации и введения дополнительного питательного компонента в ходе переработки фосфоритной муки Полпинского месторождения на сложные NPK-удобрения.
2. Получены зависимости вязкости реакционных пульп от их влагосодержания на стадиях кислотного разложения и от соотношения $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3$ на стадии аммонизации.
3. Определены значения влагосодержания и соотношения $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3$, позволяющие осуществлять их транспортировку в технологической схеме производства сложных удобрений.
4. Получены NPK удобрения с суммарным содержанием питательных компонентов 27÷45%, сопоставимых по качеству с промышленно выпускаемой нитроаммофоской с суммарным содержанием питательных компонентов 33÷42%.

Положения, выносимые на защиту

1. Параметры технологических режимов стадий кислотного вскрытия, аммонизации кислой пульпы, внесения дополнительного питательного

компонента, обеспечивающие получение NPK-удобрений с заданными свойствами.

2. Реологические характеристики пульп, получаемых в ходе кислотного разложения и последующей стадии аммонизации.

3. Математическое описание влияния температуры и концентрации азотной кислоты на кинетику процесса разложения фосфатного сырья.

4. Характеристики готовых продуктов, их химический и фазовый состав, гигроскопичность, влажность.

5. Технологическое оформление процесса с учетом особенностей переработки бедного сырья.

Личный вклад

Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, аналитическом контроле полупродуктов и продуктов, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2014–2018 гг. в Российском Химико–технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01, технология неорганических веществ.

Апробация результатов

Результаты исследований докладывались на различных Российских, Российских с международным участием и международных конференциях: «Европейская наука и технология» (Мюнхен, Германия, 23-24 апреля 2014 г.), «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (Москва, 21 октября 2014 г.), «Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований» (Северный Чарльстон, США, 22-23 июня 2015 г.), «XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической техноло-

гии (Москва, 24-27 ноября 2015 г.), «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (Москва, 27 октября 2015 г.), «Наука в современном информационном обществе» (Северный Чарльстон, США, 1-2 августа 2016 г.), XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (Москва, 18-21 октября 2016 г.).

По материалам диссертационного исследования опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 20 таблиц, 45 рисунков. Список литературы включает 192 работы отечественных и зарубежных авторов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Виды и ресурсы фосфатного сырья в мире.

Существует всего пять основных источников фосфатных руд в мире. Это: а) морские осадочные запасы; б) магматические запасы; в) метаморфические запасы; г) биогенные отложения; д) фосфатные запасы, сложившиеся в результате выветривания.

Фосфатные руды представлены, главным образом, фторапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, карбонат-гидроксиапатитом ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$), франколитом ($\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0,4z}\text{F}_2$), карбонатапатитом $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$, коллофаном $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{F}_2, \text{O}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17; 18]. Природные фосфатные руды различных месторождений отличаются по своим физико-химическим свойствам в зависимости от структуры, минералогического состава, примесного содержания. Они разделяются на два основных вида руд — апатитовые и фосфоритные. Причем месторождения фосфоритов составляют примерно 95% от мировых ресурсов фосфатного сырья [19].

Для промышленного производства фосфорсодержащих удобрений применяются лишь фосфатные руды, которые классифицируют по содержанию в них P_2O_5 на следующие породы [19]:

1. очень богатые ($> 35\% \text{P}_2\text{O}_5$);
2. богатые (28-35% P_2O_5);
3. среднего качества (18-28% P_2O_5);
4. бедные (10-18% P_2O_5);
5. очень бедные (5-10% P_2O_5);
6. фосфатсодержащие (0,5-5% P_2O_5).

Фосфатная составляющая фосфоритных руд отличается от апатитовых. Помимо фторапатита оно представлено фторкарбонатапатитом, гидроксикарбонатапатитом и фторгидроксикарбонатапатитом. Это связано со специфическими условиями зарождения фосфоритных руд, образовавшимися в результате совместного

осаждения фосфатов с карбонатными и силикатными породами природного и биологического происхождения.

В фосфоритных рудах наблюдается изоморфное замещение части фосфора углеродом и атома кислорода гидроксилем или фтором, часто встречаются замещения на анионы хлора [20-22].

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. По минералогическому составу фосфатная составляющая фосфоритов представлена фторапатитом ($3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$) и фторгидроксил-карбонатапатитом ($\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F},\text{OH})_3$). Кроме того, в фосфоритах содержится франколит ($\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$) и курскит ($\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$) [20]. Между фторапатитом и курскитом стоит изоморфный ряд франколита, с общей формулой $\text{Ca}_{10-n/2}[\text{PO}_4]_{6-n}(\text{CO}_3)_n(\text{F},\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [23,24]. Различают несколько типов фосфоритных руд: желваковые (50,8%), зернисто-ракушечные (44,8%), пластовые (4,4%), отличающиеся друг от друга составом [25].

Фосфориты распространены в мире очень широко, однако промышленные месторождения образуют не так часто. Но, несмотря на это, их 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 [26; 27].

Запасы собственно апатитовых руд известны лишь для 10-12 месторождений. В остальных апатит присутствует в качестве компонента комплексных апатит-магнетитовых, редкоземельных и прочих руд [26].

Согласно справочным данным [28-31], крупнейшими производителями сырья в мире являются Китай, Марокко и Западная Сахара, США, Россия, Бразилия, Египет, Иордания, Тунис. Объемы выработки в млн. тонн крупнейшими производителями в 2012-2016 гг. представлены в табл. 1.

Таблица 1.1.

Мировая добыча фосфатного сырья, млн. тонн

Страна	2012	2013	2014	2015	2016
Китай	95.300	108.000	100.000	120.000	138
Марокко и Западная Сахара	28.000	26.400	30.000	29.000	30.000
США	30.100	31.200	25.300	27.600	27.800
Россия	11.200	10.000	11.000	11.600	11.600
Бразилия	6.750	6.000	6.040	6.100	6.500
Египет	6.240	6.500	5.500	5.500	5.500
Иордания	6.380	5.400	7.140	8.340	8.300
Тунис	2.600	3.500	3.780	2.800	3.500

В некоторых странах (Марокко, Тунис, Иордания) на фосфатную промышленность приходится большая часть ВВП страны [32]. Согласно бюллетеню [31], мировое потребление фосфора в пересчете на P₂O₅ 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 [26].

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 [33].

1.2 Сырьевая база России. Состояние внутреннего рынка.

Россия располагает одним из крупнейших в мире фосфатным ресурсносырьевым потенциалом. Балансовые запасы, оцененные по 20 апатитовым и 32 фосфоритовым месторождениям, в пересчете на P_2O_5 составляют в сумме почти 1,3 млрд. т, что равно приблизительно 7,6% мировых. Из них разведанных запасов — 972 млн. т, предварительно оцененных — 315 млн. т. [34]. Самое крупное месторождение в европейской части – Вятско-Камское (Кировская обл.). Его разведанные запасы составляют около 0,9 млрд. т, а фосфориты содержат 11-15% пентоксида фосфора. Другие важные месторождения – Кингисеппское (Ленинградская обл.), Егорьевское (Московская обл.) и Полпинское (Брянская обл.). Фосфориты известны так же в Курской, Тульской, Калужской и Саратовской областях [26].

В настоящее время основу фосфатной промышленности РФ составляют руды Хибинской группы месторождений (Мурманская обл.). В Хибинском массиве детально разведано десять месторождений высококачественных апатит-нефелиновых руд, суммарные запасы которых оцениваются в почти 550 млн. т P_2O_5 , из которых лишь 10% доступны для открытой добычи.

Резервом для частичного улучшения сырьевой базы ОАО «Ковдорский ГОК» и ОАО «Апатит» в условиях открытой разработки служат соответственно Ковдорское техногенное месторождение — II рудное поле (балансовые запасы кат. А+В+С₁ — 4,8 млн. т P_2O_5 и ресурсы кат. Р₁ — 7,2 млн. т P_2O_5) и Салмагорское проявление апатит-силикатных руд (ресурсы кат. Р₁ — 15,6 млн. т P_2O_5), расположенные вблизи действующих комбинатов. Основные объекты нераспределенного фонда апатитов располагаются в Сибири и на Дальнем Востоке. Это Ошурковское апатитовое, Белозиминское комплексное апатит-редкометалльное коры выветривания и Селигдарское редкоземельно-apatитовое. Для Селигдарского месторождения, отвечающего по запасам P_2O_5 крупному объекту, главным недостатком является низкое качество руд (среднее содержание P_2O_5 – 6,7%) и отсутствие эффективной технологии их комплексного обогащения и передела. Вме-

сте с тем, альтернативой этому месторождению может стать Бирикээнско-Бурный рудный узел, изученный на оценочной и разведочной стадиях (Бирикээнское месторождение, проявления Бурное и Чукурдан с суммарными оцененными запасами и ресурсами 90,6 млн. т P_2O_5). Потенциальным потребителем этого сырья может стать юг Дальнего Востока России и КНР [33]. Всего по Бирикээнскому месторождению запасы и ресурсы составляют 64,2 млн т P_2O_5 [34]. В Средней Сибири запасы апатитовой руды категорий C_1+C_2 317 млн т, прогнозных ресурсов P_1+P_2 1395 млн т, фосфоритовой руды категорий C_1+C_2 3214 млн т [36].

На южном Урале представляет определенный интерес Шигирская площадь (прогнозная; Челяб. обл.), перспективная на ошурковский тип руды легкообогащаемых апатитсиликатных руд с ресурсами – 50 млн. т P_2O_5 .

В разведанном сырьевом потенциале фосфоритов преобладают желваковые руды, относящиеся к труднообогатимым. Легко обогатимые ракушечные и удовлетворительно обогатимые песчаниково-зернистые руды представляют около 10% от разведанных запасов. Среднее содержание P_2O_5 по типам руд лежит в диапазоне от 6,6 до 16% [34].

Структура, качество и размещение минерально-сырьевой базы заметных изменений за последние 20 лет не претерпели. Разведанные запасы фосфоритов ($A+B+C_1$) располагаются: 48,6% - в Кировской области, 14 % - в Московской области, 7 % - в Ленинградской области, 11 % - в Красноярском крае. В разведанном сырьевом потенциале фосфоритов преобладают бедные, труднообогатимые руды (8–14 % P_2O_5). На долю убогих, но легко- и удовлетворительно обогатимых приходится всего 15 % запасов. Богатые руды, сопоставимые лучшими зарубежными месторождениями (28–30% P_2O_5), в России отсутствуют [14].

Таблица 1.2

Химический состав фосфатного сырья некоторых месторождений Российской Федерации

Месторождения					
Содержание, %	Апатиты (концентраты)		Фосфориты конкреционные (первичный концентрат)		
	Хибинское	Ковдорское	Полпинское	Егорьевское	Вятско-Камское
P ₂ O ₅	39,0-39,1	38,0	15,30-18,55	20,4-23,3	21,0-24,0
CaO	50,20-50,35	51,80-52,00	24,87-29,40	32,6-36,0	34,0-38,0
Fe ₂ O ₃	0,40-0,44	0,55-0,60	2,29-2,97	4,5-7,0	3,7-4,8
Al ₂ O ₃	0,90-1,05	0,10-0,30	1,61	4,0-4,6	3,3-4,7
R ₂ O ₃	1,30-1,49	0,65-0,90	3,90-4,58	8,5-11,6	7,0-9,5
MgO	0,56-0,60	2,50-5,00	0,48	1,1-1,4	1,8-2,3
K ₂ O+Na ₂ O	0,8-1,0	-	-	-	1,6
CO ₂	-	2,5-2,7	5,0	4,1-7,4	4,7-5,4
SO ₃	-	-	-	1,0	1,0
F	3,10-3,20	1,10-1,40	0,01	2,4-2,7	2,5-3,0
SrO	2,70-2,80	0,40-0,50	-	-	-
SiO ₂	1,0-1,5	-	28,43-33,6	17-20	11-13
н.о.	1,50-2,10	2,50-3,00	37,9	18-20	13-18

Данные по составу фосфатного сырья основных разведанных месторождений России сведены в табл. 2 по источникам [20; 37-41] (при различии в численных данных преимущество сохранялось за более современными источниками).

Россия занимает 4-е место по объему мировой добычи фосфорных руд. Между тем, внутренний рынок испытывает острый дефицит фосфорных удобрений, поскольку большая часть сырья в виде концентратов или в переработанном виде идет на экспорт. По материалам Государственного доклада, «Сегодня Россия экспортирует не более 20% производимых апатитовых концентратов (в середине 90-х годов на экспорт отправлялось 50% и более); остальные 80% используются в производстве фосфорных и комплексных удобрений, основная часть которых также идет на экспорт. Около 40% выпускаемых в мире фосфорных удобрений

потребляет Китай, еще почти 50% приходится на Индию, США, Бразилию и европейские страны. Доля России в мировом потреблении фосфорных удобрений не превышает 1,5%, а по объемам их экспорта наша страна уступает только США» [42].

Отсутствие в нужном количестве удобрений, в том числе фосфорных, приводит к снижению плодородия почв и урожайности [43]. Регулярное внесение удобрений необходимо для восполнения уноса питательных элементов и поддержания плодородия почв [44]. При этом, по сравнению с восьмидесятыми годами прошлого века использование средств химизации аграриями, в частности, применение минеральных удобрений, снизилось в 8-10 раз [45], а государственная финансовая поддержка, по некоторым данным, уменьшалась приблизительно в 15 раз [46]. Ситуация может быть отчасти изменена в лучшую сторону за счет вовлечения в переработку бедных руд. За счет их близкой локализации к месту потребления, существенная экономия транспортных расходов может сделать производство экономически целесообразным. Это позволит организовать производство средней производительности по месту залегания руды с обеспечением продуктом близлежащих хозяйств со снижением затрат, связанных с транспортировкой продукта, а так же учитывать особенности почв по месту применения продуктов.

Как отмечается в Государственном докладе о состоянии вопроса в 2014 году, «преимущественно экспортная ориентированность промышленности России вкупе с высокими внутренними ценами на фосфорсодержащие туки приводит к тому, что сельское хозяйство страны не обеспечено в достаточной мере этими важнейшими химикатами. В то же время запасы фосфоритов, зачастую пригодные для производства низкосортных, но более дешевых удобрений, осваиваются крайне медленно, хотя многие из них располагаются вблизи сельскохозяйственных районов. На их базе невозможна организация крупного производства, но могут действовать мелкие предприятия, выпускающие продукцию для местного потребления» [47].

Примером может служить Брянская область, где расположено такое месторождение, как Полпинское, и где в настоящее время развиваются крупные агропромышленные холдинги.

Расширение сырьевой базы и освоение новых способов переработки сырья, в том числе бедного, особенно актуально на фоне неуклонного роста спроса на удобрения в целом. Несмотря на кризисные явления в мировой экономике, объем поставок фосфатного концентрата, по прогнозу, вырастет до 250 млн т к 2020 году [48]. В определенной перспективе обращение к бедному сырью неизбежно, поскольку, по промышленным оценкам, содержание целевого компонента в рудах снижается со скоростью примерно 1% за десятилетие [49].

1.3 Способы обогащения низкосортного фосфатного сырья

С ростом потребности в удобрениях с середины прошлого века возникала все большая потребность в методах улучшения и обогащения низкосортных руд и максимально возможного удаления примесей в целях увеличения содержания целевых компонентов и улучшения пригодности к переработке [50].

Минералогический состав фосфатного сырья в значительной мере зависит от происхождения породы. В отличие от апатитовых пород магматического происхождения, фосфориты, являясь осадочными породами, сформированными близко к земной поверхности при низком давлении и температуре, имеют более широкий химический состав и разнообразие примесных пород.

В таблице 3 представлены вторичные минералы, в той или иной мере сопутствующие основному веществу фосфоритов [51-56].

Таблица 1.3

Вторичные минералы фосфоритных руд.

Минерал	Химический состав
Глауконит	$((\text{Na}, \text{K})_2\text{O} + (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}(\text{II})\text{O}) \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Лимонит	$\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

продолжение таблицы 1.3	
Кальцит	CaCO_3
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Магнезиальные силикаты	Mg_2SiO_4
Каолин	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Пирит	FeS_2
Полевые шпаты	$\text{KNa}[\text{AlSi}_3\text{O}_8], \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Халцедон и кварц	SiO_2
Грандалит	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Гоязит	$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Горцеиксит	$(\text{Ba}, \text{Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Вавеллит	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Барисцит	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Штрэнгит	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Дуфренит	$\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бонштедтит	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$
Монтмориллонит	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Диадохит	$\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Тальк	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Серпентин	$\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Дипоксид	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$
Гранит	-
Пустые породы	-
Органические вещества	-

Помимо основных макрокомпонентов (P, Ca, Mg) фосфориты включают вторичные микрокомпоненты – Fe, Mn, Al, Zn, Cu, B, Mo, а так же радиоактивные элементы, редкоземельные (La и др.) и тяжелые (Cd, Pb) металлы, токсичные ве-

щества (As). Вместе с удобрениями эти элементы проникают в почву, загрязняя ее [57-60].

Полуторные оксиды являются наиболее вредными примесями. Фосфаты железа сравнительно плохо усваиваются растениями, повышенное содержание полуторных оксидов и карбонатов приводит к излишней трате кислоты, расходуемой на разложение. Максимальное отношение содержания полуторных оксидов к содержанию пентаоксида фосфора ($C(R_2O_3)/C(P_2O_5)$) не должно быть больше 0,12 [20; 50]. Для карбонатных примесей практически установлено, что сырье, содержащее более 8% CO_2 , требует применения специальных приемов для борьбы с пенообразованием [20].

Присутствие вредных примесей и невысокое содержание P_2O_5 вызывают необходимость обогащения фосфатной руды. Для этого используются различные методы и их комбинации.

Кислотное выщелачивание карбонатных примесей. Карбонаты являются нежелательной примесью, так как вызывает вспенивание при кислотном вскрытии фоссырья. Коммерчески пригодным считается сырье, содержание карбонатов в котором не превышает 8% [61]. Исследовались возможности обогащения фосфатных руд путем удаления карбонатных минералов, главным образом кальцита и доломита, с помощью сильных неорганических и слабых органических кислот. Хотя сильные кислоты активно растворяют карбонаты, вместе с ними затрагивается и фосфат, вызывая потери P_2O_5 . Изучалось влияние слабых кислот. Авторы [61-65] растворяли примеси уксусной кислотой, которая затем регенерируется и может быть возвращена в цикл:



В качестве преимущества отмечается невысокая стоимость кислоты, селективность выщелачивания, возможность рецикла и экологическая безопасность. Используя муравьиную кислоту, авторы [66; 67] довели содержание пентаоксида фосфора до 30-35%.

В целях устранения отрицательного влияния избытка СаО исследовались добавки щавелевой, малоновой, янтарной и муравьиной кислот при обработке фоссырья фосфорной кислотой при различной норме последней [68].

Эксперимент на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева показал, что применительно к отечественным фосфоритам, в частности, к фосфоритной муке Полпинского месторождения, выщелачивание слабыми кислотами не дает желаемого результата.

Обжиг. Обжиг применяется для удаления карбонатных примесей, а так же фторидов, в целях обогащения руд и последующего облегчения их химической переработки. В ходе обжига протекают, главным образом, процессы: осушка при температурах 120-150 °С, пиролиз органических примесей (650-750 °С), термическое разложение карбонатов (850-1000 °С), обесфторивание (выше 1350 °С) [69-71]. К недостаткам обжига относят высокие капитальные затраты заводов; высокую энергоемкость; снижение растворимости и реакционной способности сырья после обжига; ухудшение фильтруемости сырья и некоторые другие.

Микробные технологии. Проводилось изучение фосфат- и карбонат-растворяющих бактерий как средство для обогатительной технологии. В работе [72] докладывается об эффективном выщелачивании фосфата и карбонатов гетеротрофными организмами вида *Thiobacillus* (*T. ferrooxidans*, *T. acidophilis*).

Существуют разработки по иммобилизации с помощью фосфат-растворяющих бактерий (*Pseudomonas*, *Micrococcus* и др.) вредных примесей, в частности, свинца [73; 74]. Отмечается так же, что микроорганизмы увеличивают доступность фосфора при прямом применении фосфатной руды, что связано, видимо, с выделением бактериями органических кислот [75; 76]. По обработке фоссырья микробиологическим методом имеется патент [77]. Методы пока не имеют широкого применения.

Прямое применение. В общем объеме выпускаемых удобрений в России доля фосфоритной муки составляла 0,61% [15], за рубежом 0,5% [78]. Главным ограничением к ее применению является низкая растворимость [79]. Рекомендуемая доза внесения фосмуки составляет 1-2 т/га [12], тогда как суперфосфата вно-

сится в среднем 15 кг/га P_2O_5 [80]. Агрехимическая эффективность растворимых удобрений и фосмуки не равнозначна [9]. Помимо этого, низкосортные фосфориты могут вносить в почву заметные количества оксида кремния, а так же загрязнять ее фтористыми соединениями [81]. В силу этого разрабатываются многообразные приемы активации фосмуки. В фосмуку вносят органические вещества [82; 83] и физиологически кислые добавки [16], применяют механическую и механохимическую активацию [84; 85], так же муку частично подкисляют сильными кислотами в недостатке по отношению к стехиометрическому количеству либо обрабатывают неорганическими солями с кислой реакцией, в частности, нитратом аммония [86-87], а так же перерабатывают муку совместно с торфом или гумусосодержащим сырьем [89]. Показана эффективность механической активации фосмуки перед дальнейшей химической переработкой [81].

Эксперимент на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева показал, что применительно к отечественным фосфоритам, в частности, к фосфоритной муке Полпинского месторождения, последние способы малоэффективны.

Флотация имеет большое значение как вторичный способ обогащения и основывается на различной способности минералов к смачиванию водой. Через водную суспензию размельченной твердой руды продувают снизу воздух мелкими пузырьками. Гидрофобные частицы сырья (апатит) налипают на пузырьки воздуха и выносятся с их помощью на поверхность. Образованную пену собирают в специальные приемники. Флотоконцентрат - полученный после разрушения пены твердый остаток.

Метод давно и успешно используется при обогащении апатитовых руд, однако является значительно менее эффективным при обогащении осадочных пород (фосфоритов) с карбонатными примесями. Это объясняется схожестью физико-химических свойств разделяемых компонентов, что делает их разделение флотацией крайне сложной задачей [90; 91]. В силу привлекательности флотационного метода разделения и его преимуществ по сравнению с обжигом, не прекращаются исследования по разработке способов обогащения осадочных карбонизированных пород флотацией. Во многом этот поиск направлен на подбор эффективных кол-

лекторов и условий проведения процесса. В качестве коллекторов рассматривались жирные кислоты [92], амфотерные производные аминов [93] и прочие. В качестве параметров процесса исследовалось влияние рН, тонины помола, доз коллекторов и депрессантов, температура пульпы [94; 95]. Традиционно используется двухстадийный метод, в котором за анионной флотацией жирной кислотой фосфатного материала следует катионная стадия отделения кремнезема; авторами [96] исследовался одностадийный процесс без обесшламливания породы. Отказ от удаления шламов диктуется большими потерями вместе с ними целевого компонента. Авторы [97] предлагают удалять шлам флотацией вместо его механического отделения, для чего предлагается использование неионогенных ПАВ для тонкоизмельченного фосфорита без операции обесшламливания. Потери со шламом при этом снижаются с 27,8% до 3,2-9,6% P_2O_5 . Показано так же, что степень и способ измельчения руды оказывает влияние на эффективность процесса. Этим способом удается повысить содержание P_2O_5 с 18,8 до 21,8-22,8%.

Эффективность того или иного коллектора может меняться в зависимости от типа руды. Вместе с тем, фосфоритные руды отличаются значительным многообразием. Анализ состояния вопроса позволяет говорить о том, что в текущий момент нет универсального метода обогащения низкоквалифицированных фосфоритов.

1.4. Кислотная переработка фосфатного сырья

Кислотная переработка фосфатного сырья представляет собой основной способ получения фосфорных удобрений. Наиболее широко в этих целях применяются серная и фосфорная кислоты. Так же применяется азотная кислота и в небольшой степени соляная.

В литературе данные по промышленной кислотной переработке бедных фосфоритов представлены, главным образом, в виде разработок. Однако, мировые тенденции стремятся к снижению нагрузки с высокосортного фосфатного сырья путем вовлечения в переработку низкосортного. В настоящее время низкосортное

сырье используется, главным образом, не как самостоятельный компонент, а как добавка к высокосортному сырью при производстве ЭФК или суперфосфата [98; 99]. Существуют исследования, направленные на поиск путей прямой переработки фосфоритов на фосфорсодержащие удобрения, в том числе сложные, и экстракционной фосфорной кислоты [100-102].

Азотнокислотные способы разложения

Азотнокислотная технология позволяет использовать первичное технологическое сырье и полностью переработать его в ликвидные продукты, в том числе, в NPK-удобрения. В некоторых странах азотнокислотный метод переработки фоссырья играет ведущую роль [103]. На основе азотнокислотной технологии переработки работает компания BASF (процесс Odda с гранулированием NPK удобрений), а так же компания Norsk Hydro (приллирование). В КНР вводятся новые мощности с переработкой фоссырья по азотнокислотному методу. Сырье, которое используется в КНР, имеет средние характеристики по отношению примесей к P_2O_5 [33].

Для азотнокислотного разложения перечисляются следующие преимущества: «1. Гибкость перехода с одной марки NPK-удобрений на другую в соответствии с рыночной конъюнктурой; 2. Возможность производства NPK-удобрений с содержанием серы в водорастворимой форме; 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; 4. Отсутствие побочных продуктов производства и необходимости их размещения на спецплощадках или переработки; 5. Содержание азота в аммонийной и нитратной форме, что соответствует агрохимическим требованиям в большинстве стран» [33].

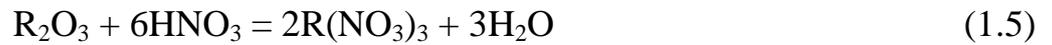
Весьма выгодным обстоятельством является так же то, что в ходе азотнокислотного вскрытия, помимо использования химической энергии кислоты, продукты обогащаются дополнительно питательным компонентом азотом, благодаря

нитрат-аниону. Еще одним важным преимуществом является значительно меньшее значение содержания полуторных оксидов в фосфоритной руде при азотно-кислотной переработке в силу их меньшей растворимости в азотной кислоте [20].

Химизм процессов азотнокислотного вскрытия фосфоритов достаточно сложен ввиду многокомпонентности системы. В ходе процесса имеют место основные химические реакции:



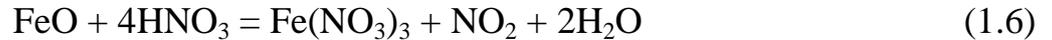
Полуторные оксиды и оксид железа (II) разлагаются с образованием нитратов:



где R – Fe, Al.

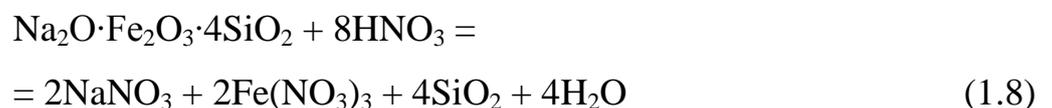
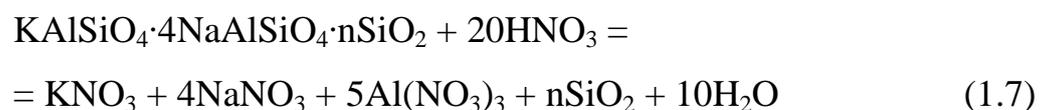
Фосфаты алюминия и железа, образующиеся в ходе реакции, малорастворимы в воде и плохо усваиваются растениями. При этом, оксид алюминия является менее вредной примесью [20; 104].

Оксид железа (II) разлагается с выделением диоксида азота:



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 взаимодействует как с оксидами азота, содержащимися в азотной кислоте, так и с выделяющимися в ходе реакции азотной кислоты с восстанавливающими примесями фосфатного сырья. Оксиды азота при этом разлагаются до элементарного азота [103].

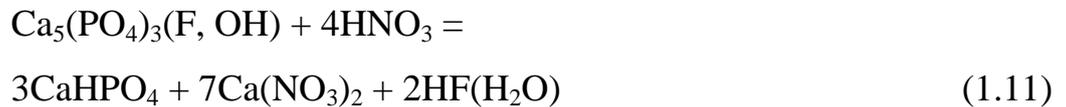
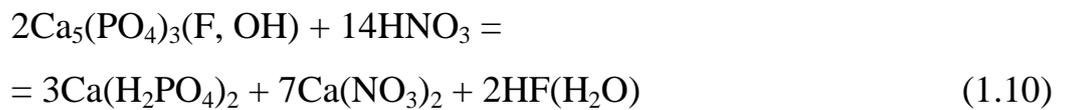
Примеси нефелина, эгирина взаимодействуют с азотной кислотой в соответствии со следующими уравнениями:



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 (1.10, 1.11) не протекают количественно, и в реакционных продуктах, вместе с монокальцийфосфатом, имеет место свободная фосфорная кислота [105].

Авторы [41; 54; 104; 105] 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%.

Оптимальная температура разложения находится в пределах 40 °С [54]. Ниже этой температуры процесс разложения замедляется. Повышение температуры выше 60 °С приводит к увеличению потерь азотной кислоты, а так же снижению степени извлечения P_2O_5 , что объясняется частичным разложением азотной кислоты. Кроме того, при более высоких температурах возрастает коррозия аппаратуры. Оптимальная температура разложения (40-50 °С) поддерживается, главным образом, благодаря тепловому эффекту реакции кислотного разложения.

Концентрация азотной кислоты находится в диапазоне 30-55%. В этих пределах изменение ее концентрации несущественно влияет на скорость процесса. При дальнейшем повышении концентрации степень извлечения P_2O_5 снижается, что объясняется повышением вязкости раствором и ухудшением условий доступа катионов водорода к реакционной поверхности.

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.

Установлено, что в указанном диапазоне температур и концентраций реакция проходит 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 [103].

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.) авторами [106] приводятся следующие показатели процесса.

Минимальная степень разложения, превышающая 98%, достигается за 30 мин. Температура мало влияет на степень извлечения P_2O_5 особенно при нормах кислоты выше стехиометрической и времени разложения около или более 30 мин, оптимальная температура находится в интервале 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 оказывает весьма незначительное влияние на процесс разложения фосфорита [106].

Сернокислотные способы разложения

Основным методом переработки природного фосфатного сырья является экстракция серной кислотой в тех или иных вариантах. Способы сернокислотного разложения апатитов изучены наиболее полно [20; 41]. Широко применяется ди-

гидратный метод, несколько менее распространен полугидратный метод. Ангидритный метод пока в промышленном масштабе не используется [20]. Широкое распространение нашли комбинированные методы разложения апатита – полугидратно-дигидратный и дигидратно-полугидратный. Существуют исследования процесса получения ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным методом [107].

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 [41].

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 [108].

Несмотря на преобладание в промышленном производстве фосфорных удобрений сернокислотного способа экстракции, последнему свойствен ряд недостатков, в частности, образование больших количеств отходов в виде фосфогипса [109]. 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 [110]. Стоимость серной кислоты в сернокислотном процессе полностью входит в цену фосфатного компонента полученного удобрения, что приводит к удорожанию P_2O_5 в конечном продукте [111].

Солянокислотные способы разложения

Разложение фосфатного сырья соляной кислотой протекает с образованием хорошо растворимых веществ [21]: 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% P₂O₅ уже за 1 ч. При этом полуторные оксиды извлекаются в раствор в количестве, не превышающем 27%. [21].

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.

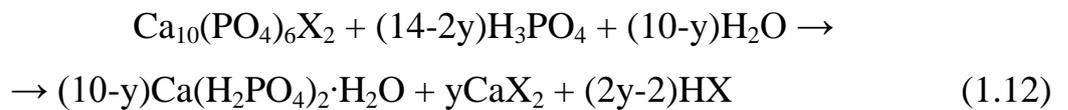
В то же время, дешевизна соляной кислоты и необходимость ее утилизации в качестве побочного продукта тех или иных производств делают ее применение в удобрительных производствах перспективным. Авторы [112] исследовали возможность производства комплексных удобрений различных марок с помощью солянокислотного вскрытия ковдорского апатита и марокканского фосфорита. При общих условиях разложения: стехиометрическая норма кислоты концентрацией 15-20% и температуре 20-30 °C были получены удобрения марок 16:11:20 и 6:16:32. Пульпа в ходе получения дополнительно обогащалась азот- и фосфорсодержащими компонентами и хлоридом калия.

Фосфорнокислотные способы 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.

Посредством фосфорнокислотной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов были получены продукты с содержанием $P_2O_{5(\text{общ})}$ до 42,22% и содержанием усвояемой формы фосфора 89-96% от общей [113-115].

В общем виде реакция взаимодействия в пересчете на полный переход фосфата в монокальцийфосфат может быть представлена уравнением [41]:



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

Полуторные оксиды при этом образуют цитратнорастворимые формы, за счет чего снижается доля водорастворимых форм P_2O_5 [41].

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 [116]. Время разложения составляло 2 ч при температуре 60 °С. Позднее исследовалась возможность ведения процесса разложения при более высоких нормах фосфорита $n = 0,2 \div 0,4$ [117]. Показано, что оптимальными условиями являются: норма фосфатного сырья $n = 0,2$, температура 60 °С, время процесса 60 мин. Согласно другим авторам [118], 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 величиной 0,9958 была достигнута при 368 К [119]. Полученный в ходе процесса суперфосфат содержал $P_2O_{5(\text{общ})} = 50,4-51,0\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 48,7-49,1\%$, $P_2O_{5(\text{вод})} - 46,5-47,0\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} - 0,65-0,72\%$.

В работе [120] 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 [121] 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: $P_2O_{5(\text{общ})} - 32,30-43,9\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 26,70-42,0\%$, $P_2O_{5(\text{вод})} - 10,9-34,4\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} - 2,3-7,1\%$ для егорьевского и $P_2O_{5(\text{общ})} - 33,20-44,9\%$, $P_2O_{5(\text{усв})} - 27,60-42,9\%$, $P_2O_{5(\text{вод})} - 13,7-34,5\%$, $P_2O_{5(\text{своб})} - 0,9-5,7\%$ для верхнекамского, степень разложения составляла 64-85%.

Комбинированные методы

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 [122], но широкого применения не имеет.

В работах [123-125] 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%) [125].

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% [126].

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 фоссырью 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% [128].

Авторы [129] 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% [130]. Исследовалась возможность фосфорно-сернокислотной переработки с дальнейшей аммонизацией при получении удобрений из пылевидной фракции и концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов [131]. 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% [132]. Степень замены серной кислоты на фосфорную составляла 40-45%, температура процесса 90 °С.

Методы с рециклом маточного раствора

Определенный интерес представляют методы с рециклом маточного раствора, преимущество которых заключается в большей эффективности по отношению к полноте разложения сырья и скорости процесса. Согласно [133], «при организации рециркуляционного процесса маточный раствор после отделения продукта монокальцийфосфата, содержащий HCl и в пределах растворимости $Ca(H_2PO_4)_2$, смешивается с вводимой в процесс фосфорной кислотой и в виде так называемого «оборотного раствора» возвращается на стадию разложения» [133]. При обработке таким способом Полпинского фосфорита достигнута степень разложения, превышающая 97% [134]. Полученный после промывки продукт содержал P_2O_5 (общ) = 38,6-39,0 %, P_2O_5 (усв) = 38,1-38,5%, P_2O_5 (водн) = 33,2-33,7 %, P_2O_5 (своб) = 0,3 - 0,5% [135].

Другими авторами [136] исследовалась переработка бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов. Использовалась упаренная ЭФК с концентрациями 41,2 и 44,98 % P_2O_5 , норма кислоты составляла 300–600 % от стехиометрии, температуре 95°С, время процесса 60 мин. В более поздней работе [137] авторы устанавливали оптимальные условия данного процесса при использовании упаренной ЭФК (P_2O_5 40,74%), варьируя ее норму от 300 до 400% и температуру от 70 до 100 °С. Коэффициент разложения при этом лежал в пределах 70,19-90,34%. Максимальное содержание в кислом монокальцийфосфате $P_2O_{5\text{общ}}$ – 33,98% (масс), $P_2O_{5\text{вод}}$ – 32,39%, $P_2O_{5\text{своб}}$ – 24,04%. Оптимальными найдены условия: норма кислоты 350% от стехиометрии, время взаимодействия 60 мин при температуре 80-85 °С.

1.5. Пенообразование при кислотной переработке фосфатного сырья

Пенообразование существенно затрудняет переработку карбонатсодержащих фосфоритов. Пенообразование снижает производительность экстракционного оборудования, увеличивает потери P_2O_5 с кислыми стоками, негативно отражается на коррозионном износе оборудования [138]. В силу указанных причин проблемам пенообразования уделяется заметное внимание.

В работе [139] предлагается изменение технологического режима переработки высококарбонатного сырья, который заключается в предварительном увлажнении пульпы, работе в области низких концентраций P_2O_5 в обратном растворе, а так же изменении конструктивных размеров экстрактора и регулировании нагрузок по сырью.

Так же для борьбы с пенообразованием применяется предварительный обжиг фоссырья, в ходе которого происходит разрушение карбонатов. Обжиг требует существенных энергетических затрат, что снижает рентабельность переработки сырья в целом.

Весьма широко применяются способы, основанные на методах прямого воздействия на пену, которые подразделяются на химические, механические и физические [41].

Химические методы пеногашения заключаются в подавлении пены пеногасителями, в качестве которых предлагаются различные вещества и их композиции, напр., силикон-гликолевый сополимер в сочетании с пропиленгликолем и сополимером гликоля [140], насыщенные жирные кислоты, содержащие 4-18 атомов углерода в сочетании с ненасыщенными кислотами с 16-20 атомами углерода и органическими гидроксиламинами [141], талловое масло, каустическая сода и гудрон [142] и другие. К физическим методам относится воздействие электрического поля, термическое и акустическое воздействие [41]. К механическим способам относят ударное действие движущихся устройств, разрушение струей жидкости или газа.

Предложен метод, сочетающий в себе механическое и химическое воздействие и заключающийся в распылении кислотного реагента (азотно-фосфорнокислотный раствор или азотная кислота) на образующуюся пену при обработке Верхнекамского фосфорита [143; 144]. Фосфорит предварительно обрабатывался неполной нормой кислотного раствора. Метод позволяет снизить высоту реакционной массы в 2 раза.

Исследовалось поведение органических примесей и влияние нормы азотной кислоты на процесс пенообразования при азотнокислотном вскрытии фосфоритов Центральных Кызылкумов [145]. Показано, что на кратность пены влияет норма кислоты, скорость ее подачи и число оборотов мешалки. Установлено снижение кратности пены при окислении органических примесей азотной кислотой.

В работе [146] исследовалось пенообразование в процессе разложения Полпинского фосфорита соляно-фосфорнокислотным раствором. Предложен способ пеногашения в форреакторе, а так же рекомендована уменьшенная норма фосфорной кислоты в приемлемых пределах, загрубленный помол сырья и низкое отношение Ж:Т (1,5-2:1) для реакционной массы.

Наиболее эффективным в ряде случаев является комбинация тех или иных способов. Вследствие многообразия примесного состава фосфоритов различных месторождений подбор способов пеногашения требует индивидуального подхода к каждому виду сырья.

1.6. Аммонизация кислотных вытяжек и реологические характеристики пульп в процессах получения сложных удобрений

Для нейтрализации свободной кислотности широко применяется обработка кислых реакционных масс аммиаком. При этом улучшаются качественные показатели продукта, последний при этом дополнительно обогащается азотом.

Как правило, аммонизацию ведут в несколько этапов. Так, в азотно-фосфорнокислотном способе производства аммофоски аммонизацию ведут в четырех реакторах, установленных последовательно. При этом в них поддержива-

ется значение рН, строго равное 1; 1,8; 2,4; 3,7-4 соответственно [20]. Избыток аммиака ухудшает качество продукта. Фазовый состав систем в зависимости от диапазона рН изучался в ряде работ [147-149].

При азотнокислотном разложении бедного сырья получаемая суспензия представляет собой многокомпонентную систему, содержащую, помимо азотной, фосфорной кислот и катионов кальция, примеси железа, алюминия, магния, кремнефториды и прочие примеси. Ряд примесей оказывает негативное влияние на состав удобрений, приводит к снижению содержания растворимых форм фосфора. Наиболее вредной примесью является железо, которое выделяется в твердую фазу в виде $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH}=0,9-1,3$ [150; 151]. Присутствие алюминия менее вредно.

По мере уменьшения кислотности раствора в твердую фазу начинают выпадать продукты аммонизации – моно- и дикальцийфосфат, малорастворимые соединения примесей и др. При этом образуются дисперсные системы, физико-химические свойства которых, в частности, вязкость, являются важным технологическим параметром.

Вязкость характеризует сопротивление жидкости течению. Идеально вязкая жидкость подчиняется закону Ньютона, согласно которому напряжение сдвига пропорционально скорости деформации сдвига [152; 153]:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (1.13)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; γ – скорость деформации сдвига, c^{-1} ; η – вязкость, Па·с.

Жидкости, для которых характер связи τ и γ нелинеен (вязкость зависит от напряжения сдвига), называют неньютоновскими жидкостями, а раздел гидравлики, описывающий поведение таких жидкостей, входит в состав дисциплины, называемой реологией. Неньютоновские жидкости подразделяются на реологически стационарные, структура которых полностью восстанавливается после снятия приложенных усилий, и реологически нестационарные, структура которых после

снятия усилий может восстанавливаться не полностью или вообще не восстанавливаться [154].

Стационарные неньютоновские жидкости делят на псевдопластичные и дилатантные. В математической модели Оствальда-Вейля вязкость неньютоновской стационарной жидкости описывается уравнением:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (1.14)$$

где k и n – константы данной жидкообразной системы.

При $n=1$ жидкость относится к ньютоновским и $k=\eta$. При $n<1$ говорят о псевдопластичных жидкостях, которые характеризуются снижением вязкости с ростом скорости деформации сдвига, при $n>1$ говорят о дилатантных жидкостях, для которых с ростом скорости деформации сдвига вязкость возрастает.

В случае достаточно высоких скоростей сдвига агрегаты частиц разрушаются и система является суспензией твердых частиц, вязкость которой обуславливается дисперсионной средой и столкновениями частиц [155]. При этой, максимально разрушенной, структуре течение жидкости приобретает ньютоновский (линейный) характер.

В производстве удобрений необходимо обеспечивать текучесть пульп, достаточную для поддержания технологического режима. С этой целью применяются различные приемы, как например, разбавление пульпы [20] или введение добавок, приводящих к улучшению текучести [156].

Наличие в пульпах большого количества инертной твердой фазы полиминерального состава, как в случаях переработки бедных фосфоритов, очевидно, будет оказывать заметное влияние на реологические характеристики реакционных масс. Существующие в настоящее время технологические предложения по переработке бедного сырья включают стадию отделения нерастворимых примесей на том или ином этапе процесса. Реологические характеристики реакционных пульп, содержащих инертную твердую фазу на стадиях аммонизации и последующей переработке аммонизированной пульпы, в литературных данных не представлены.

1.7. Аналитические способы определения компонентов реакционных масс

Определение мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ при аммонизации кислотных пульп

В процессе аммонизации кислотных пульп очень важно контролировать глубину аммонизации, поскольку она сильно отражается на составе и качестве получаемого продукта. Превышение заданного значения рН может приводить к ретроградации и потере усвояемого P_2O_5 , в то же время недостаточно аммонизированная пульпа может обладать кислотностью выше допустимого значения, недостаточным содержанием азота и другими недостатками.

Определение рН пульпы можно вести титриметрическим методом, однако этот метод требует времени. В то же время применение в этих целях ионселективного электрода позволяет получать экспрессную информацию о состоянии системы. Помимо сведений о кислотности пульпы для управления процессом аммонизации, значение рН позволяет сделать оценочное суждение о количественном составе пульпы, в частности, о текущем мольном отношении $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$. Для определения мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ в пульпе и продуктах ее переработки применяется методика [157], основанная на титриметрическом определении фосфатов аммония и свободной фосфорной кислоты. В тех же целях может быть применен ионселективный электрод, поскольку кислотность пульпы зависит от мольного отношения $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$. Зависимость соотношения молярных форм фосфорной кислоты от рН иллюстрируется рисунком 1.1.

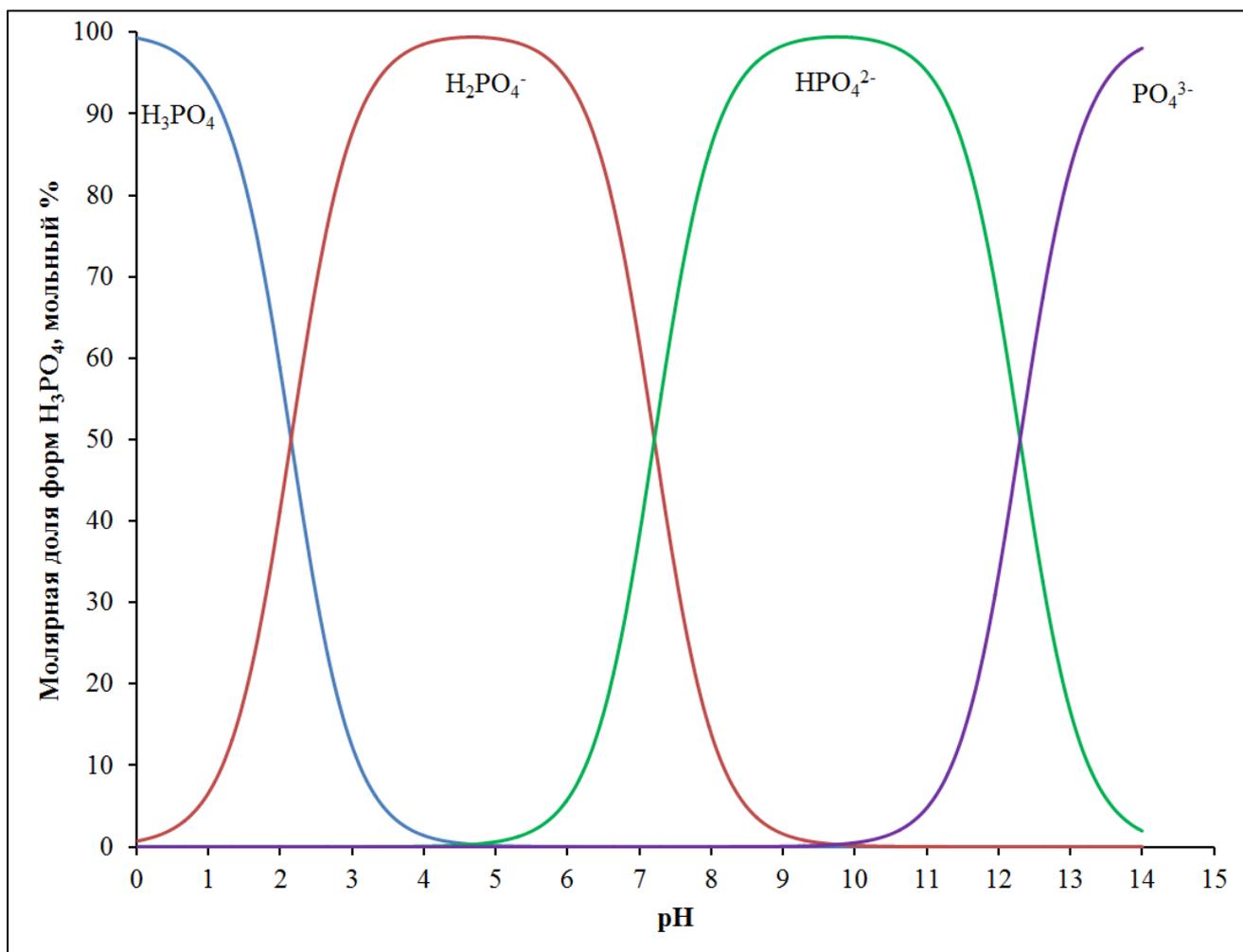


Рисунок 1.1. Распределительная диаграмма мольных соотношений форм фосфорной кислоты в зависимости от pH раствора.

Определение аммонийного и нитратного азота

Для определения аммонийного азота существует хлораминовый метод определения массовой доли азота ГОСТ 30181.8-94 [158]. Для определения азота, находящегося в аммонийной форме в сложных удобрениях, установлен ГОСТ 29313-92 [159]. Метод основан на определении аммонийного азота в удобрениях после отгонки.

Для определения нитратного азота существует ГОСТ 30181.3-94 [160], устанавливающий титриметрический метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме [160], а так же объемная мето-

дика [161], основанная на восстановлении нитратов стандартным раствором соли железа (II) и последующим обратным титрованием.

Определение фтора

Для определения фтора существует ГОСТ 4386-89 [162], устанавливающий методы определения фторидов: фотометрический с лантан-ализаринкомплексом в водной среде и потенциометрический метод определения суммарной концентрации фторидов с использованием фторидного ионселективного электрода [162]. Существуют методики определения фтора в фосфатных минералах и сточных водах [161, 163].

Определение кальция и магния

Для определения катионов кальция, магния и их суммы существует ряд методик, из которых наиболее широко известно комплексометрическое титрование в присутствии металлоиндикаторов и оксалатный метод, которым определяют кальций в фосфоритах и апатитах [161]. Оксалатный метод весьма трудоемок и затратен по времени. В случае комплексометрии сложно получить точный результат при определении кальция в руде и продуктах ее переработки, так как наличие большого количества мешающих примесей весьма затрудняет точную фиксацию точки эквивалентности при титровании. При использовании Са-селективного электрода сильное мешающее влияние оказывают фосфат-анионы, сопутствующие кальцию в фосфатных рудах и удобрениях.

Существуют методики фотометрического определения кальция с мурексидом и хлорфосфоном (III), недостатком которых является мешающее влияние катионов I-III аналитических групп [164, 165]. Интерес представляет фотометрический метод определения кальция и магния с помощью о-крезолфталеинкомплексона. Этот метод разработан, главным образом, для определения катионов в

объектах биологической природы (сыворотка, плазма крови) и почвенных вытяжках [166, 167].

1.8. Цели и задачи исследования

Проведенный литературный обзор и сделанные на его основании выводы позволяют обосновать цель настоящей работы, которая формулируется как «Кислотная переработка бедных природных фосфоритов с получением различных форм комплексных удобрений».

Исследуемые в данной работе способы получения уравновешенных NPK-удобрений из бедного сырья предоставляют возможность вовлечения в переработку альтернативных источников фосфора в целях компенсации существующего дефицита внутреннего рынка и экономии дорогого высокосортного сырья.

Цель настоящей работы: Технологические основы переработки фосфоритной муки Полпинского месторождения на сложные удобрения кислотными методами.

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

1. Изучение процессов азотнокислотного вскрытия фосфоритной муки Полпинского месторождения, аммонизации полученной кислотной пульпы, смешения с калийной солью.
2. Определение условий технологического проведения процесса переработки бедного полпинского фосфорита на всех стадиях.
3. Получение образцов сложных удобрений и изучение их физико-химических и механических характеристик.
4. Разработка рекомендаций по реализации процесса получения сложных удобрений из фосфатного сырья полпинского месторождения.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований, реактивы и приборы

Объекты исследований: бедные фосфориты Полпинского месторождения, реакционные массы на различных стадиях их переработки и конечные продукты в виде готовых удобрений.

Приборы: 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 (РФА) INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», GB), термостат «Julabo F12» (Julabo GmbH, Германия), спектрофотометр КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ), ротационный реометр «BROOKFIELD DV-III+» (Brookfield, США), pH-метр-иономер «Эксперт-001» (Эконик Экспресс).

Реактивы: дистиллированная вода, азотная кислота х.ч. ГОСТ 4461-77, аммиак газообразным марка В, ГОСТ 6221—62, аммиак водный х.ч. ГОСТ 3760-70, хлорид аммония х.ч. ГОСТ 3773-72, соляная кислота ГОСТ 3118, ортофосфорная кислота ч.д.а. ГОСТ 6552-80, калия хлорид ч.д.а. ГОСТ 4234-77, стандарт-титры азотной кислоты ТУ 2642-002-62931140-2014, стандарт-титры соляной кислоты ТУ 2642-001-56278322-2008, стандартные буферные растворы с pH 4,01; 1,68; 1,08; ГОСТ 8.135-2004, государственные стандартные образцы (ГСО) ионов кальция, алюминия, трилон Б по ГОСТ 10652, тетрафенилборат натрия, аммоний ванадиевокислый по ГОСТ 9336, аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х.ч., кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., кислота уксусная ГОСТ 61-75, кислота муравьиная ГОСТ 5848-73, раствор 1 моль/л, стандартный раствор Fe(III) 0,1 мг/см³, кислота сульфосалициловая ГОСТ 4478 ч.д.а., раствор 10%, о-крезолфталеинкомплексон ч.д.а., ТУ 6-89-2455-77, алюминон ч.д.а. ТУ 6-09-5205-85.

2.2. Методы аналитического определения основных стадий получения НРК-удобрений

Важной позицией современного химического производства является контроль процесса на всех его этапах и качества получаемой продукции. Из современных аналитических методов анализа промежуточных и конечных продуктов в производстве удобрений одними из наименее затратных по приборному оформлению и реактивным требованиям являются фотометрический и потенциометрический методы. Комбинирование этих методов, с учетом особенностей конкретного производства, позволяет получать достоверные данные о составе реакционных масс и, таким образом, о ходе процесса.

2.2.1. Потенциометрический контроль

В настоящей работе для определения концентраций ряда интересующих ионов использовались ионоселективные электроды, являющиеся надежным инструментом количественного химического анализа. Одним из достоинств потенциометрии в сравнении с другими методами – экспрессность анализа, простота проведения экспериментов и широкий диапазон определяемых концентраций.

2.2.1.1. Определение кислотности

В целях определения pH реакционных пульп на стадиях кислотного разложения и аммонизации использовалась прямая потенциометрия с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-43-07СР в качестве индикаторного и хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ.1. Электроды подключались к иономеру «Эксперт-001», последний – к персональному компьютеру. Контроль заключался в прямом измерении потенциала электрода, шаг измерения составлял 3 с. Для определения зависимости потенциала электрода от активности строились эмпирические калибровочные графики. Для построения последних 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; 323 К на стандартных растворах с рН 4,01; 1,68; 1,08; 0,004. Растворы во время проведения измерений термостатировались на термостате «Julabo F12» (Julabo GMBH, Германия).

На рис. 2.1 показано семейство калибровочных графиков для указанных температур.

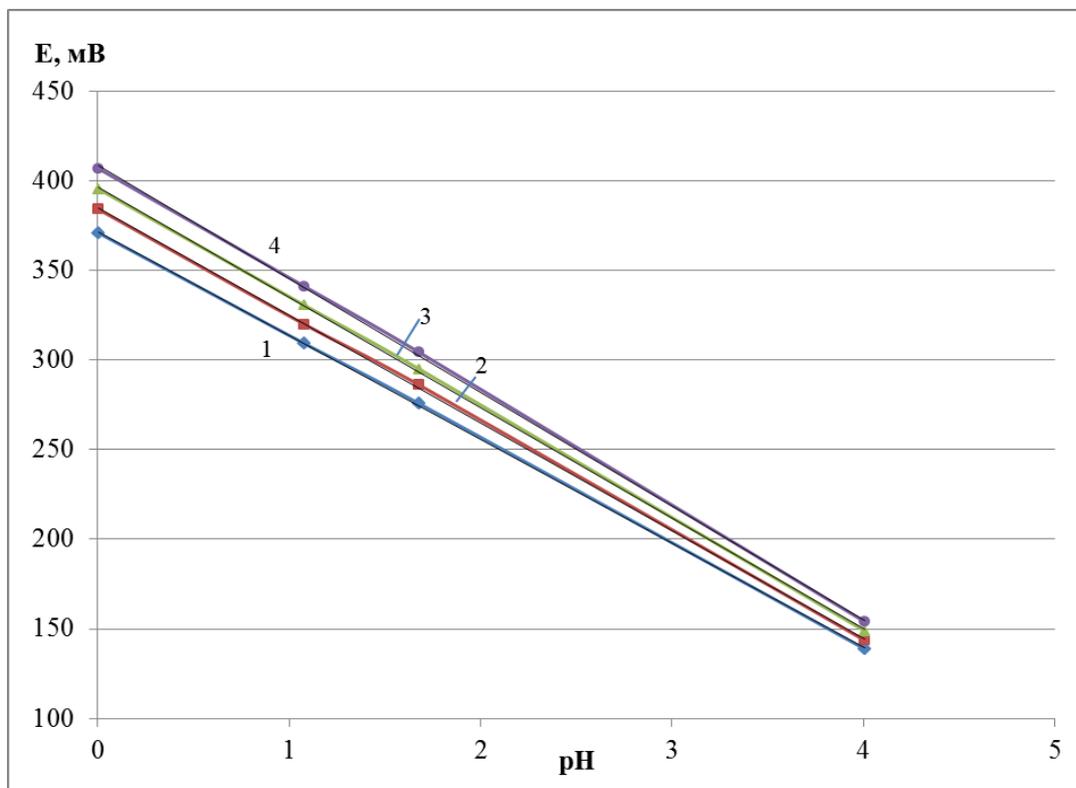


Рис. 2.1. Калибровочные зависимости потенциала (E) стеклянного электрода от рН. 1 – 298 К, 2 – 303 К, 3 – 313 К, 4 – 323 К.

Для каждого значения потенциала проводилось не менее трех параллельных измерений. Полученные зависимости аппроксимированы в программной среде Excel 2010 уравнением прямой $y = kx + b$, где y – значение потенциала, мВ; k и b – коэффициенты аппроксимационного уравнения.

Значения коэффициентов k и b и квадрат коэффициента корреляции представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Температура, К	293	303	313	323
k	-58,007	-60,082	-61,673	-63,294
b	385,03	385,03	396,78	408,62
R^2	0,9999	0,9998	0,9998	0,9998

Расчет химического состава системы на начальной и конечной стадии разложения фосфатного сырья позволяет сделать вывод о небольшом изменении ионной силы раствора в ходе реакции, в ходе которой убыль концентрации сильной (азотной) кислоты компенсируется возрастанием концентраций фосфорной кислоты и нитратов кальция и магния, что, в свою очередь, компенсирует ионную силу. В этом случае изменение активности раствора, фиксируемое электродом, адекватно описывает изменение концентрации $[H^+]$:

$$C_{H^+} = 10^{-pa_{H^+}} \approx 10^{-pH}/\gamma \quad (2.1)$$

где γ – коэффициент активности.

2.2.1.2. Определение аммонийного азота

В настоящей работе применялся ионометрический метод определения аммонийного азота с помощью аммоний-селективного электрода.

Преимущество ионометрического метода заключается в широком диапазоне проведения измерений ($pNH_4^+ = 1,13 \div 5,0$), экспрессности проведения анализа, отсутствии необходимости в реактивах.

Измерения проводились с помощью электрода ионселективного пленочного ЭЛИС-121 NH_4 , ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-015-35918409-2007, в качестве индикаторного и хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ.1.

Градуировочная зависимость, построенная по стандартным растворам, приготовленным в соответствии с паспортом электрода, представлена на рис. 2.2.

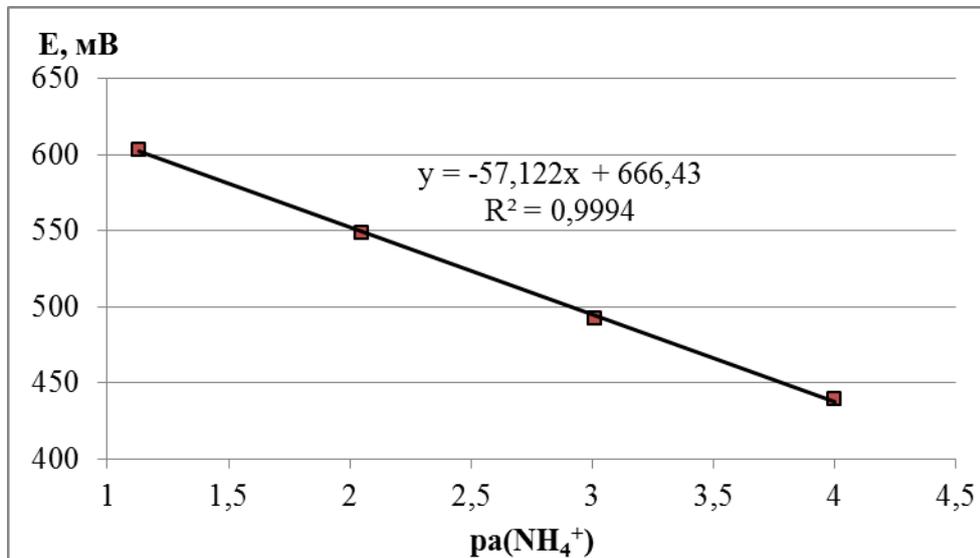


Рисунок 2.2. Градуировочная зависимость потенциала электрода, E, мВ, от активности ионов аммония.

Крутизна градуировочной характеристики электрода в линейной части при 25 °С лежит в интервале, рекомендуемом к электроду.

Катионы натрия, кальция имеют порядок коэффициента селективности 10^{-3} . магния – 10^{-4} . По отношению к катиону K^+ коэффициент селективности равен $1,2 \cdot 10^{-1}$. Ввиду заметного влияния ионов калия, последние удалялись перед определением иона аммония осаднением из раствора с помощью тетрафенилбората натрия.

2.2.1.3. Определение нитратного азота

В настоящей работе применялся ионометрический метод определения нитратного азота с помощью нитрат-селективного электрода. Электрод может работать в областях высоких концентраций нитрат-ионов ($pNO_3^- = 0,35 \div 4,3$), что является дополнительным преимуществом при работе с удобрениями.

Измерения проводились с помощью пленочного ионселективного электрода ЭЛИС-121NO₃, изготовленного в соответствии с ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-015-35918409-2007, в качестве индикаторного и хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ.1.

Градуировочная зависимость, построенная по стандартным растворам, приготовленным в соответствии с паспортом электрода, представлена на рис. 2.3.

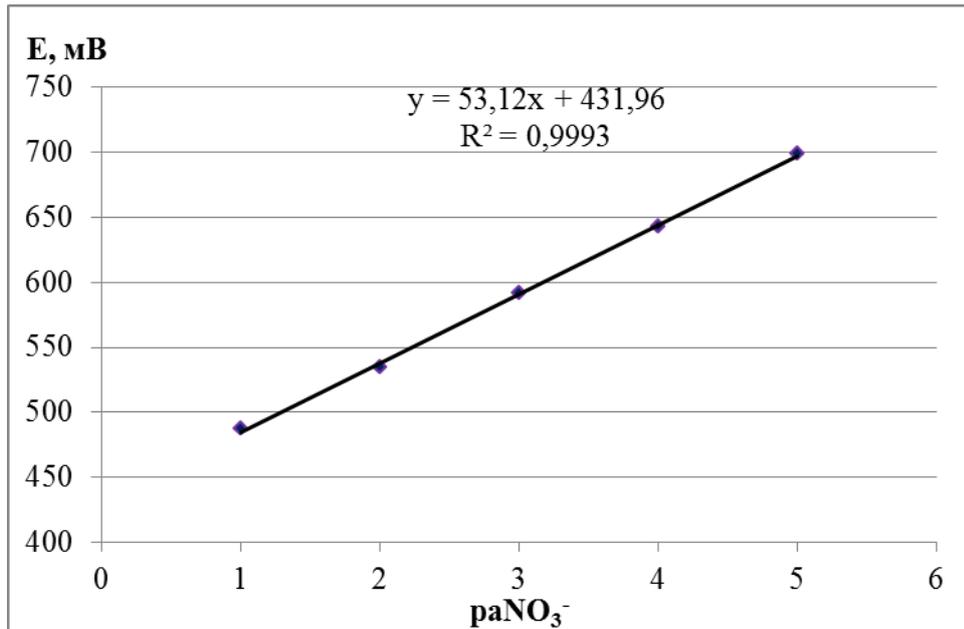


Рисунок 2.3. Градуировочная зависимость потенциала электрода, E, мВ, от активности нитрат-ионов.

Крутизна градуировочной характеристики электрода в линейной части при 25 °С лежит в интервале, рекомендуемом к электроду.

Коэффициенты селективности ионов CH₃COO⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, имеют порядок 10⁻³ и не мешают определению.

2.2.1.4. Определение фтора

В настоящей работе использовались потенциметрический и фотометрический методы.

Измерения проводились с помощью фторид-селективного электрода ХС-F-001 с жидкостным внутренним заполнением. Технические данные электрода соответствуют ТУ ХС.001. В качестве индикаторного использовался хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1.

Градуировочная зависимость, построенная по стандартным растворам, приготовленным в соответствии с паспортом электрода, представлена на рис. 2.4.

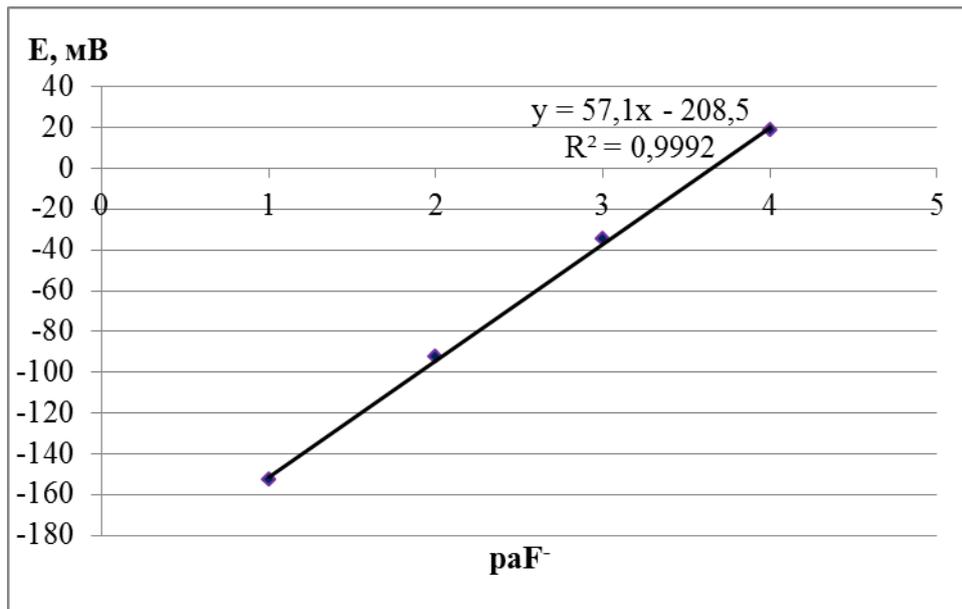


Рисунок 2.4. Градуировочная зависимость потенциала электрода, E , мВ, от активности ионов фтора.

Крутизна градуировочной характеристики электрода в линейной части при $25\text{ }^\circ\text{C}$ лежит в интервале, рекомендуемом к электроду.

Коэффициенты селективности ионов NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- имеют порядок 10^{-5} и не мешают определению фтора. Ионы OH^- оказывают заметное мешающее влияние при $\text{pH} > 10$ и не мешают в слабокислых средах.

2.2.2. Фотометрический контроль

2.2.2.1. Определение катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Поскольку объекты удобрительных производств имеют иную химическую природу, отличаясь по кислотности и содержанию кальция на несколько порядков от таковых в почве, выполнена адаптация существующей методики определения кальция с о-крезолфталеинкомплексом [166] к анализу кислых пульп и продуктов их переработки. Преимуществом данной методики является то, что присутствующие в анализируемой среде примеси не оказывают заметного мешающего влияния на точность определения.

Реактивы

1. Раствор иона кальция концентрацией $0,025 \text{ мг/см}^3 \text{ Ca}^{2+}$ приготовлен из ГСО иона кальция, номер ГСО по Госреестру 7772-2000.
2. Раствор о-крезолфталеинкомплексона в буферном растворе. В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещается 2,5 г хлорида аммония (х.ч., ГОСТ 3773-72), растворяют в дистиллированной воде, добавляют 75 мл аммиака водного (х.ч., ГОСТ 3760-70). Полученный буферный раствор обладает $\text{pH} = 10,6$. Несколько большее значение pH по сравнению с известными методиками ($\text{pH}=10,3$) выбрано исходя из сильнокислой природы определяемых объектов. В буфер добавляется $0,1910 \pm 0,0002 \text{ г}$ о-крезолфталеинкомплексона (ч.д.а., ТУ 6-89-2455-77). Раствор готовится непосредственно перед проведением измерений.

Определение оптимальной длины волны

В различных литературных источниках приводятся величины длин волн от 500 [165] до 580 [168] нм.

Экспериментально установлено, что наибольшей чувствительностью в предложенных условиях метод обладает при 577 нм (рис. 2.5).

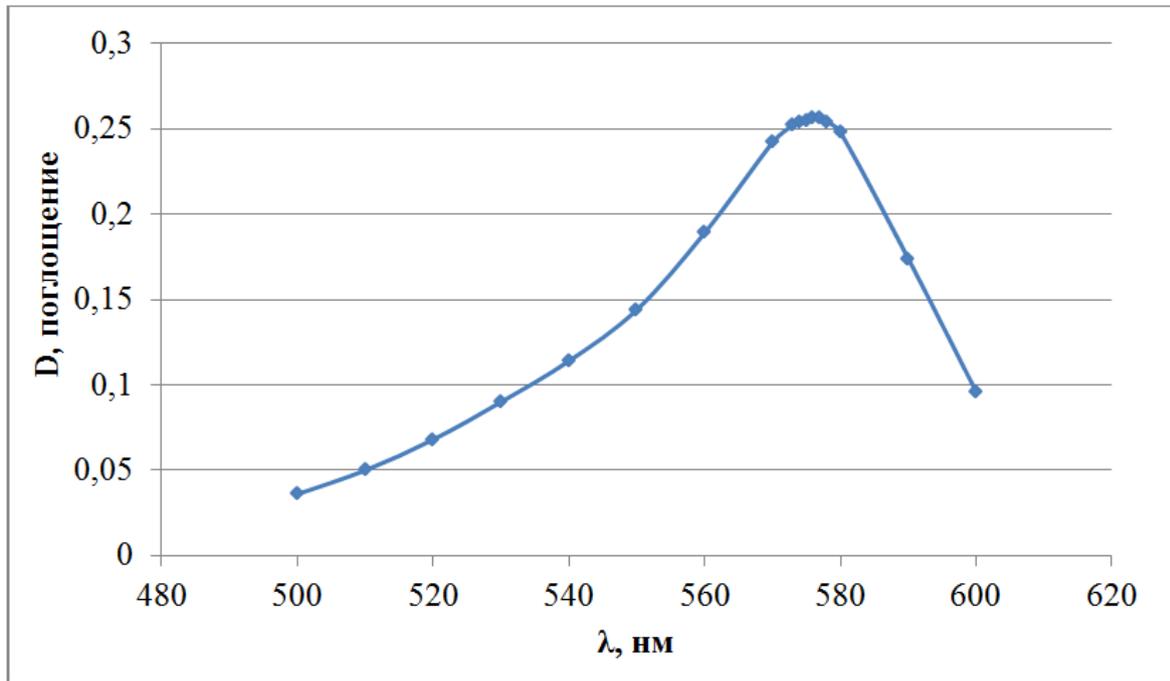


Рисунок 2.5. Зависимость интенсивности поглощения от длины волны.

Определение кальция и магния

Построение калибровочного графика.

В мерные колбы вместимостью 100 мл помещается 30 мл дистиллированной воды и количество стандартного раствора иона кальция согласно таблице 2.2.

Таблица 2.2. Характеристики калибровочных растворов.

Номер калибровочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем добавленного раствора кальция 0,025 мг/мл, мл	0	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
Масса Ca ²⁺ в мерной колбе на 100 мл, мг	0	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400

В условиях промышленного анализа удобнее сразу переходить к массе анализируемого компонента, поэтому калибровочные зависимости строились в координатах поглощение – масса Ca²⁺. В указанном диапазоне концентраций получены линейные зависимости. Полученные калибровочные зависимости представлены на рис. 2.6.

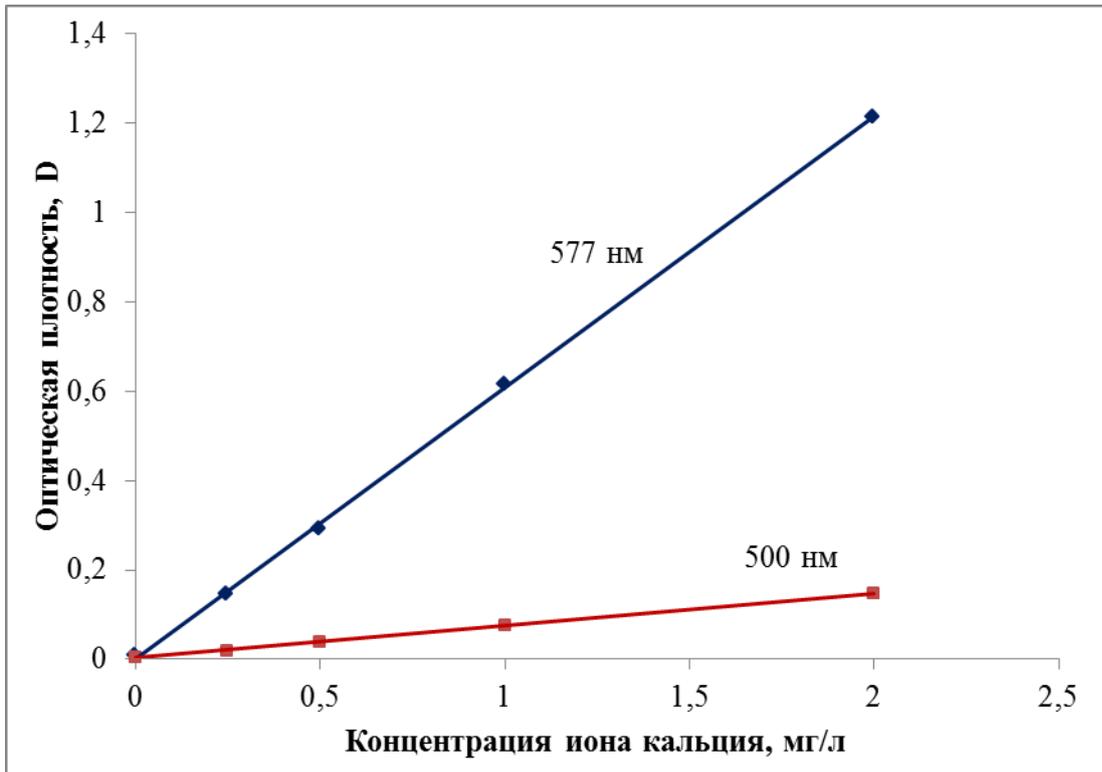


Рис. 2.6. Калибровочные зависимости при 577 и при 500 нм.

В каждую колбу вводится по 10 мл раствора о-крезолфталеинкомплексона, доводится водой до метки, перемешивается и оставляется для развития окраски на 20 мин.

Одновременно с приготовлением калибровочного раствора готовятся анализируемые растворы таким образом, чтобы ориентировочное содержание кальция находилось внутри линейного диапазона концентраций калибровочного графика.

Раствор о-крезолфталеинкомплексона нестойк. Установлено, что через три часа интенсивность сигнала падает в среднем на 6% (рис. 2.8). Поэтому рекомендуется анализировать растворы сразу после приготовления реактива.

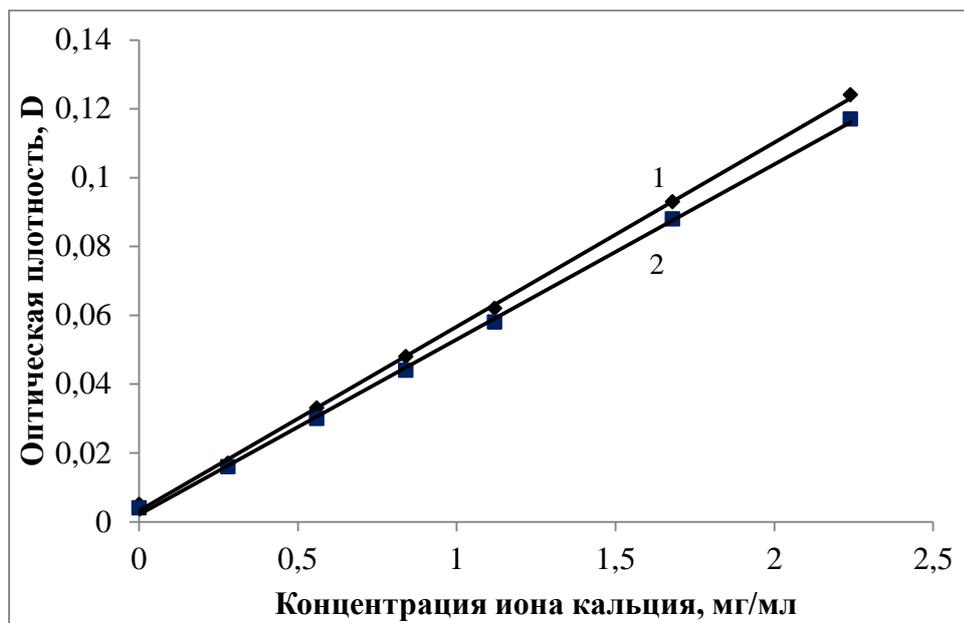


Рис. 2.7. 1 – калибровочная зависимость по раствору о-кфк сразу после приготовления, **2** – через 3 часа при 575 нм.

Измерение проводят относительно раствора индикатора (нулевой раствор).

В выбранных условиях (20 мин; pH = 10,6 при $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ M}$; $\lambda = 577 \text{ нм}$) относительное стандартное отклонение (s_r) не превышает 3%. Относительно высокая концентрация буферного раствора и работа в области низких концентраций определяемых ионов позволяет нивелировать высокую кислотность анализируемых вытяжек. Катионы алюминия, железа, фосфат-анионы и фтор в количествах, сопутствующих кальцию в анализируемых объектах, не мешают определению. Методика позволяет определять суммарное количество кальция и магния. Для маскирования магния в анализируемые растворы вводят 8-оксихинолин. По разности показаний растворов без добавки и с добавкой 8-оксихинолина можно определить количество магния.

2.2.2.2. Определение P_2O_5

Определение P_2O_5 в готовых образцах минеральных удобрений проводилось согласно ГОСТ 20851.2-75 [169], регламентирующим анализ удобрений с содержанием P_2O_5 от 3 до 55% (масс) и устанавливающим методы определения содер-

жания водорастворимых, усвояемых, общих фосфатов с предварительной экстракцией их из удобрений.

Для определения применялся дифференциальный фотометрический метод, раздел 8 ГОСТ 20851.2-75 [169].

Для определения фосфатов в общей форме применялся метод извлечения фосфата раствором соляной кислоты, фосфатов в усвояемой форме – раствором трилона Б, фосфатов 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, трилон Б по ГОСТ 10652, раствор $C = 0,2 \text{ моль/л}$, 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 $\lambda = 440 \text{ нм}$, толщина поглощающего слоя кювет 10 мм.

Градуировочная зависимость представлена на рис. 2.8.

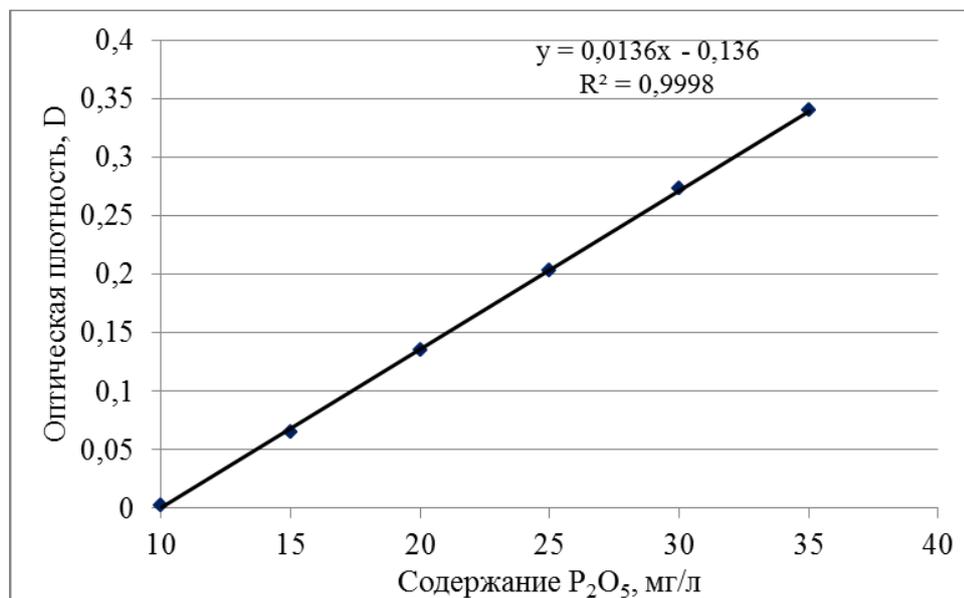


Рисунок 2.8. Градуировочная зависимость оптической плотности, D , от содержания P_2O_5 , мг/л.

2.2.2.3. Определение полуторных оксидов

Определение железа в пересчете на Fe_2O_3 устанавливали сульфосалицилатным методом [163, 170]. Определение проводили в кислой среде при $\text{pH} = 1,8 \div 2,0$ и длине волны $\lambda = 510$ нм. В случае определения общего железа, содержащееся двухвалентное железо предварительно окисляли до трехвалентного.

При проведении определения использовались реактивы: кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., раствор 1 моль/л, стандартный раствор Fe(III) 0,1 мг/см³, кислота сульфосалициловая ГОСТ 4478 ч.д.а., раствор 10%.

Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ) при длине волны $\lambda = 510$ нм, толщина поглощающего слоя кювет 10 мм.

Градуировочная зависимость представлена на рис. 2.9.

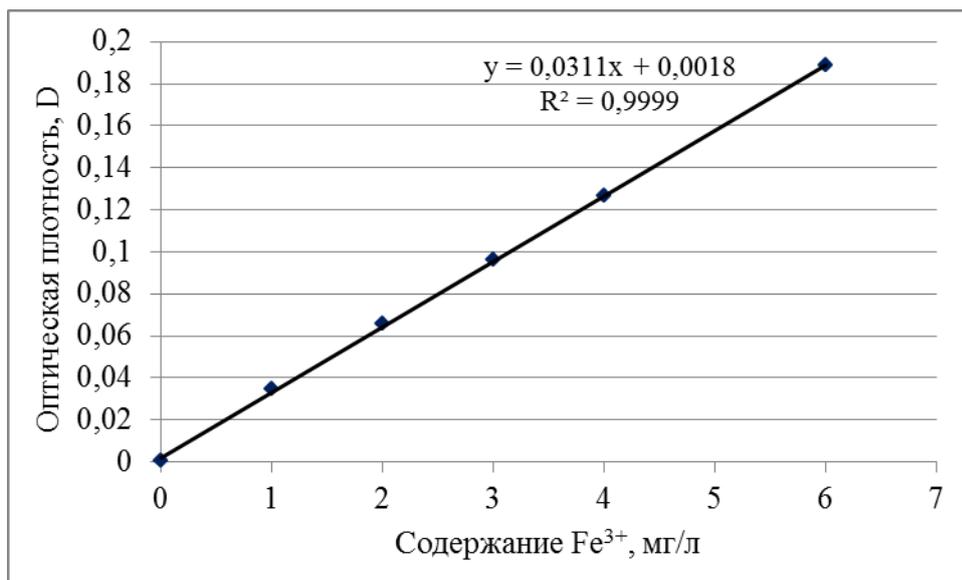


Рисунок 2.9. Градуировочная зависимость оптической плотности, D, от содержания Fe(III) , мг/л.

Определение алюминия в пересчете на Al_2O_3 устанавливали согласно ГОСТ 18165-2014 [171]. Мешающее влияние железа устранялось добавкой аскорбиновой кислоты согласно методике определения.

При проведении определения использовались реактивы: буферные и вспомогательные растворы согласно [171]: стандартный раствор Al(III) 0,01 мг/см³, кислота аскорбиновая фармакопейная, алюминон по ТУ 6-09-5205.

Измерения проводились на спектрофотометре КФК-03-01 (ЗОМЗ, РФ) при длине волны $\lambda = 540$ нм, толщина поглощающего слоя кювет 30 мм.

Градуировочная зависимость представлена на рис. 2.10.

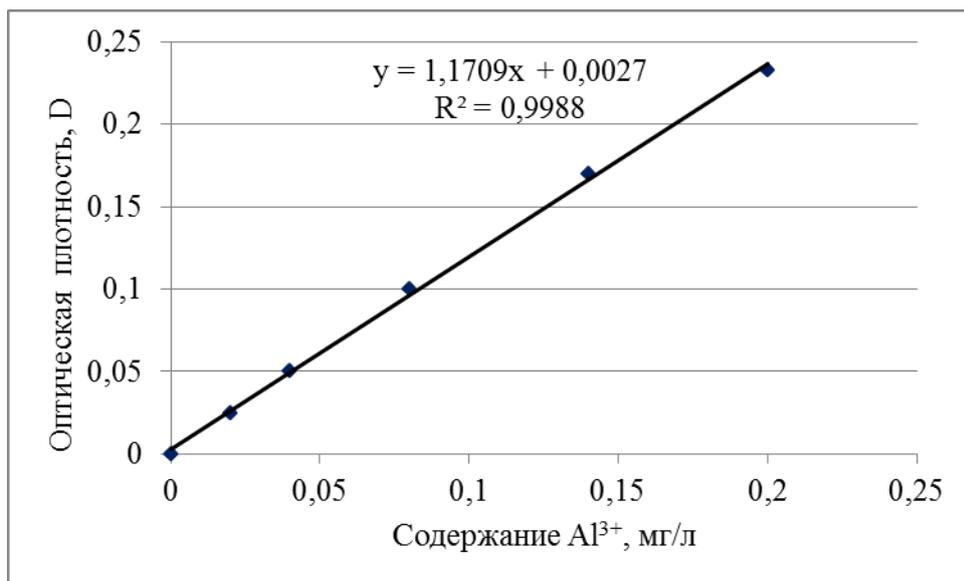


Рисунок 2.10. Градуировочная зависимость оптической плотности, D, от содержания Al(III), мг/л.

Железо образует с сульфосалициловой кислотой очень прочный комплекс, для которого значение логарифма констант устойчивости составляет $\lg K_{1,2,3} = 33,10$ [3], благодаря чему фосфаты не мешают определению. Мешающее влияние фосфатов при определении алюминия (III) устранялось предварительным отделением мешающих анионов от анализируемых растворов на ионообменных колонках с катионитом КУ-2-8.

2.2.3. Определение калия

Для определения калия успешно применяются ионселективные электроды.

Для анализа удобрений, содержащий аммонийный азот, использование калий-селективного электрода встречает ограничения, связанные с сильным мешающим влиянием иона аммония. Помимо этого, калий-селективный электрод не допускается использовать в паре с наиболее распространенным электродом сравнения – хлорид-серебряным электродом, содержащим хлорид калия.

В настоящей работе для определения калия использовался тетрафенилборатный метод [172], распространяющийся на минеральные удобрения с содержанием калия, в пересчете на K_2O , от 3 до 63% (масс).

2.2.4. Влияние температуры

Кинетика кислотного разложения фосфатного сырья исследована достаточно широко. В центре внимания при этом остается фторапатит как один из основных видов фосфатного сырья [173]. Подробно изучено сернокислотное вскрытие фторапатита. Исследовались термодинамические основы его азотнокислотного и фосфорнокислотного разложения [173; 174], кинетика и механизм реакций [175; 176], влияние ПАВ [177]. В этих целях успешно применяется ионометрический метод контроля [178].

Кислотное вскрытие бедных фосфоритов изучено менее широко. Проводились исследования по кинетике сернокислотного разложения Кызылкумского фосфатного сырья [179], солянокислотного [180] и азотнофосфорнокислотного [181] разложения полпинского фосфорита. В работе [182] изучалась, в числе прочего, кинетика азотнокислотного разложения ФМПМ в интервале температур 10÷40 °С.

2.3. Схема лабораторной установки

Изучение процессов получения НРК-удобрений из бедного фосфатного сырья и их лабораторный синтез проводился на установке (рис. 2.12) периодического действия, установленной в вытяжном шкафу.

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 из делительной воронки (2). Температура процесса контролировалась термометром (5). Для отсечения возможного выброса пены и улавливания капель установка снабжена брызгоотбойником (6). Улавливание технологических паров осуществлялось в склянке Дрекселя (7), склянка Дрекселя (8) служила для доочистки газа. Постоянный принудительный поток газа через установку осуществлялся насосом (11), соединенный через кран (10) с расходомером (реометром) (9). Постоянство температуры процесса поддерживалось термостатом (12). В реакторе предусмотрен дополнительный штуцер (на схеме не показан) в верхней части реактора для погружного электрода при контроле рН либо отбора проб.

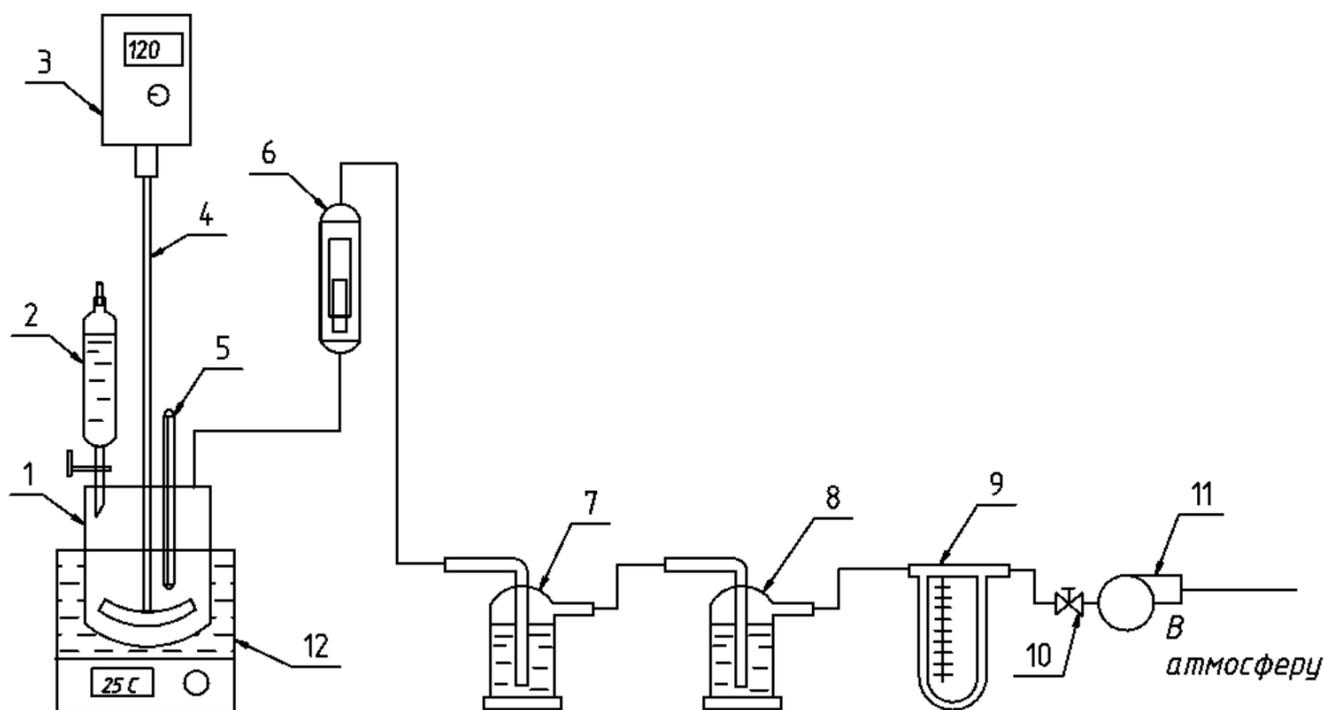


Рисунок 2.11. Лабораторная установка. 1 – реактор; 2 – делительная воронка; 3 – привод мешалки; 4 – мешалка; 5 – термометр; 6 – брызгоотбойник; 7, 8 – склянки Дрекселя; 9 – расходомер; 10 – кран; 11 – насос; 12 – термостат.

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.

2.4. Получение сложных NPK-удобрений различных марок.

При организации производства удобрений целесообразно принимать во внимание не только агрохимическую эффективность удобрения, но и экономические возможности конечного потребителя. Существование компромиссного варианта между содержанием питательных веществ в удобрении и его стоимостью позволит производителю охватить более широкий сегмент рынка.

Получение концентрированных удобрений при использовании в качестве источника фосфора только фосфоритной муки ограничено низким содержанием P_2O_5 в руде. Достижение заданной марки состава возможно при дополнительном обогащении удобрения питательными компонентами в процессе его получения. При этом целесообразно использовать химический ресурс исходной руды путем конверсии избыточного кальция в целевой продукт, моно- и дикальцийфосфат. Одновременно этот прием позволяет освободить продукт от балластного нитрата кальция, присутствие которого отрицательно сказывается на физико-механических свойствах удобрения. Конверсия нитрата кальция, образовавшегося в ходе кислотного вскрытия сырья (реакция 1.3) в удобрительный продукт описывается уравнением:



В целях моделирования состава удобрения написана компьютерная программа, позволяющая рассчитать исходные соотношения сырья и реагентов в за-

висимости от требуемой марки удобрения. На основании программы были получены расходные коэффициенты для различных марок удобрений.

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-механических свойств.

2.4.1. Марки синтезируемых удобрений.

Процесс получения заданных марок удобрений осуществлялся по схемам, приближенным к их промышленному производству (рис. 2.13, 2.14).



Рисунок 2.12. Схема получения NPK-удобрения без стадии отделения нерастворимого остатка.



Рисунок 2.13. Схема получения NPK-удобрения с отделением нерастворимого остатка.

По приведенным схемам может быть реализовано получение NPK-удобрений в изучаемом диапазоне суммы питательных веществ.

1. Марка 12:8:8. При использовании в качестве разлагающего агента только азотной кислоты без добавок фосфорной кислоты можно получить некачественный продукт марки 12:8:8. Количество хлорида калия рассчитано для выравнивания баланса по фосфору до 1:1. При этом остается несбалансированным отношение $N:P_2O_5$. Избыток кальция в удобрении находится в виде нитрата кальция.

Выровнять баланс и повысить сумму питательных компонентов можно введением дополнительного количества фосфорной кислоты. При этом пропорци-

онально меняются количества других компонентов до соотношения $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1$. Так было получено удобрение с отношением питательных веществ 10:10:10.

2. Марка 13:13:13. Получение удобрения такой марки достигается введением фосфорной кислоты до отношения $CaO/P_2O_5 = 0,79$. Это позволяет связать весь избыточный кальций в дикальцийфосфат. Фосфор при этом находится, главным образом, в усвояемой форме. Получаемое при этом удобрение обладает пролонгированным действием.

3. Марка 14:14:14 и 15:15:15. Получение удобрения таких марок достигается введением фосфорной кислоты в определенном избытке по отношению к кальцию, при этом отношение $CaO/P_2O_5 < 0,79$. Избыток фосфорной кислоты нейтрализуется аммиаком до моноаммонийфосфата, наличие которого обеспечивает водорастворимую форму P_2O_5 в удобрении.

Таким образом, химически осуществимым и экономически оправданным выглядит получение удобрений с содержанием суммы питательных веществ в интервале 28÷48 % масс. Балансовые коэффициенты для обозначенных марок, тонн на тонну продукта, приведены в таблице 4.1.

Таблица 2.3. Балансовые коэффициенты сырья для получения NPK-удобрений, тонн на тонну продукта.

Марка удобрения	Фосфорит	HNO_3	H_3PO_4	NH_3	KCl
12:8:8	0,477	0,361	0,000	0,046	0,116
10:10:10	0,470	0,261	0,048	0,057	0,164
13:13:13	0,335	0,282	0,110	0,077	0,196
14:14:14	0,274	0,291	0,131	0,088	0,216
15:15:15	0,208	0,300	0,159	0,099	0,233

В лабораторных условиях экспериментально получены удобрения марок 12:8:8, 10:10:10, 14:14:14, 15:15:15.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Анализ химического состава и минералогическое исследование фосфоритной муки полпинского месторождения

Исследования химического и минералогического состава ФМПМ проводились в предыдущих работах [146; 183; 184]. В целях получения дополнительных сведений о составе руды проведен химический анализ на содержание ряда компонентов и микроскопические исследования на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss SMT AG Oberkochen, Germany), сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JSM-6510 LV (Japan), энергодисперсионном анализаторе (РФЛА) INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», GB), объемно-метрической установке Nova 1200e (Quantachrome, USA).

3.1.1. Просвечивающая электронная микроскопия

На рис. 3.1 (а, б) показаны микроснимки образцов ФМПМ при различном разрешении. Свечение граней частицы (рис. 1, в) показывает, что в целом руда имеет кристаллическую структуру, состоящую из частиц альфа-кварца, на которых формируются слои фосфорной породы. Дифракционная картина (рис. 1, г) подтверждает кристаллическую структуру.

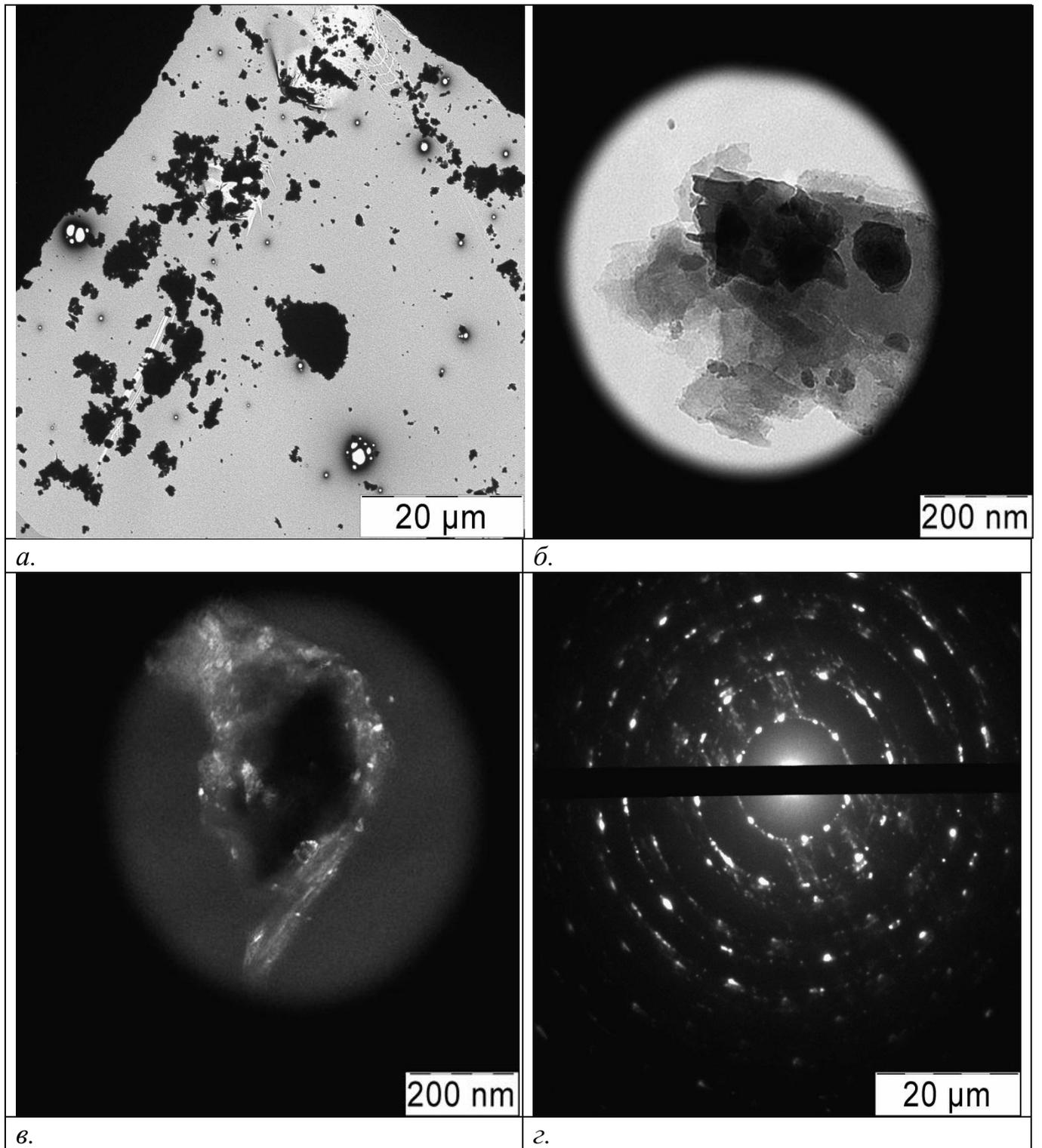
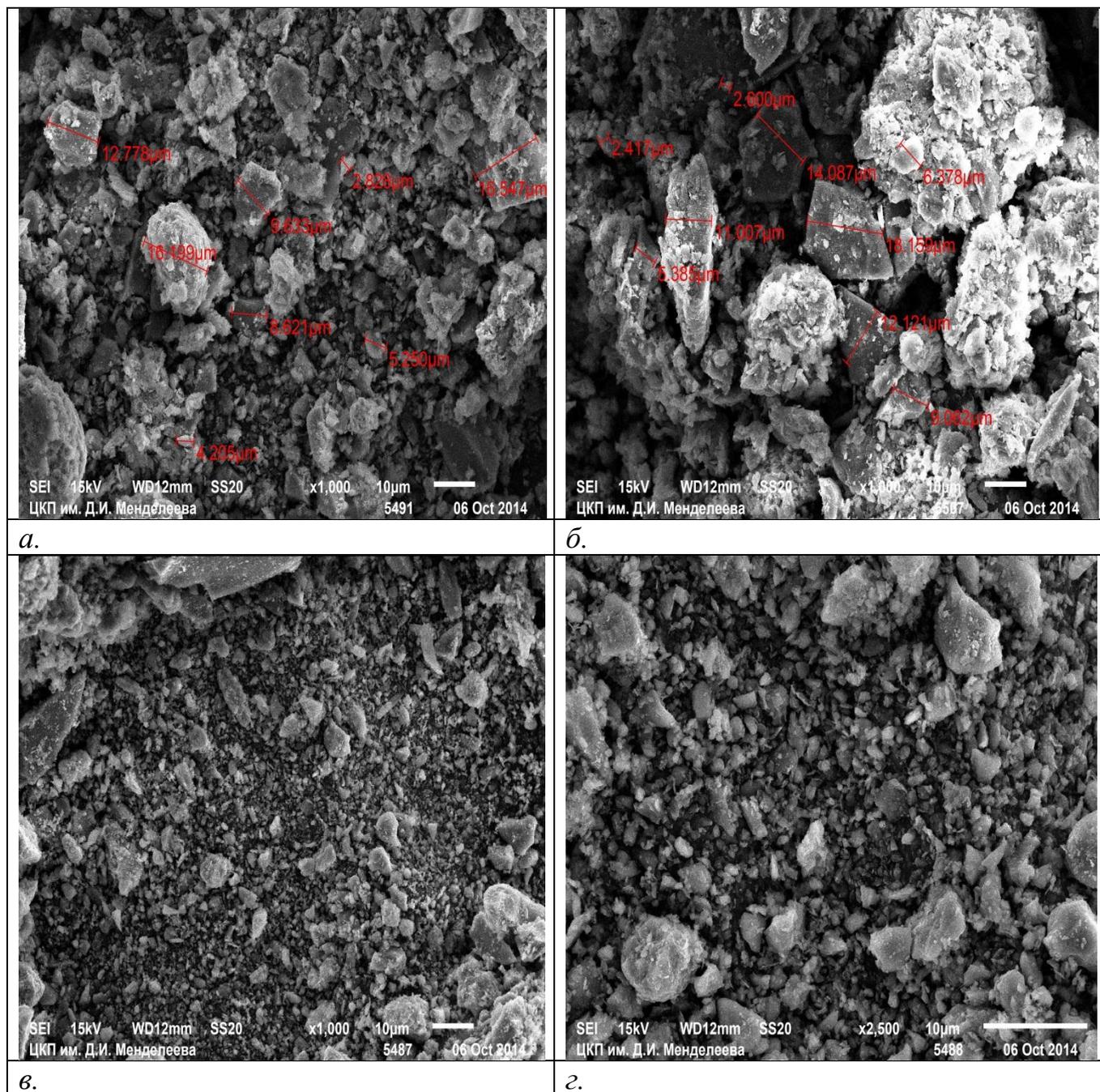


Рис. 3.1. а, б, в – микрофотографии сырья, г – дифракционная картина. ПЭМ LEO 912 AB OMEGA

3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 3.2 представлены микрофотографии образца ФМПМ при увеличении от 1000 до 25 000 крат.



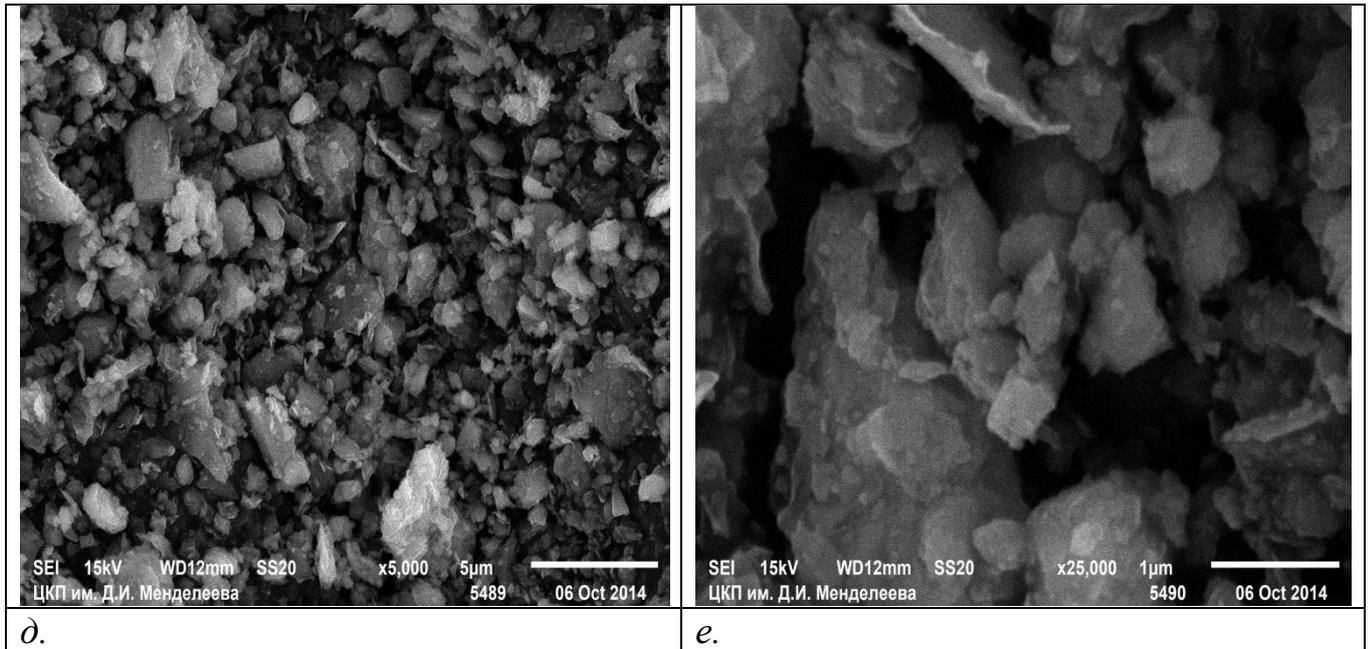


Рис. 3.2. Микрофотографии сырья. JEOL JSM-6510 LV

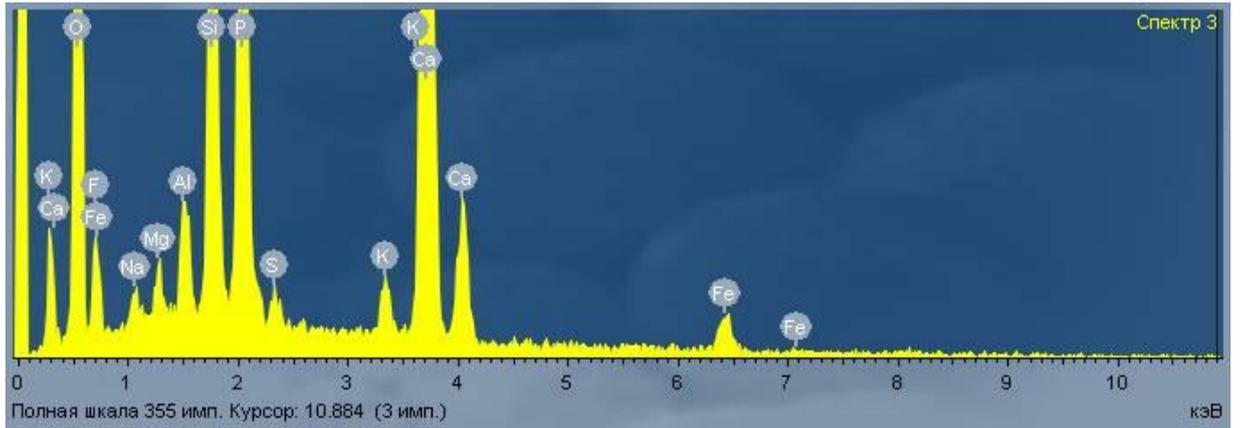
Для фосфоритных пород, в отличие от апатитов, характерна мелкокристаллическая структура, высокая пористость и полидисперсность частиц. При этом макроструктуры природных матриц фосфоритных руд и микроструктуры фосфатной составляющей различных фосфоритов отличаются большим разнообразием.

3.1.3. Элементный анализ

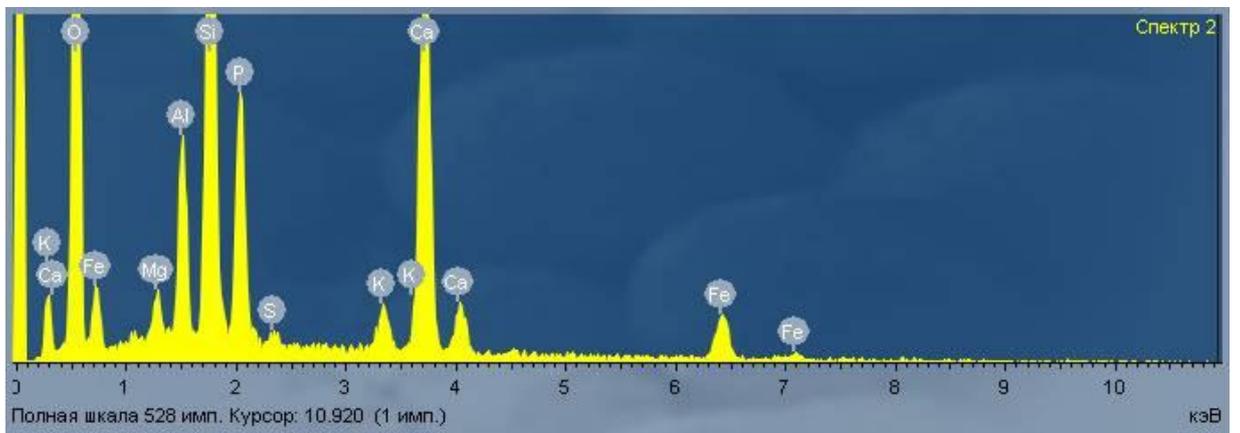
Элементный состав образца определяли с помощью энергодисперсионного анализатора (РФЛА) INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», GB).

На рис. 3.3 Представлены результаты элементного анализа твердой фазы до разложения (а), в процессе кислотного разложения через 60 с (б) и после разложения (в).

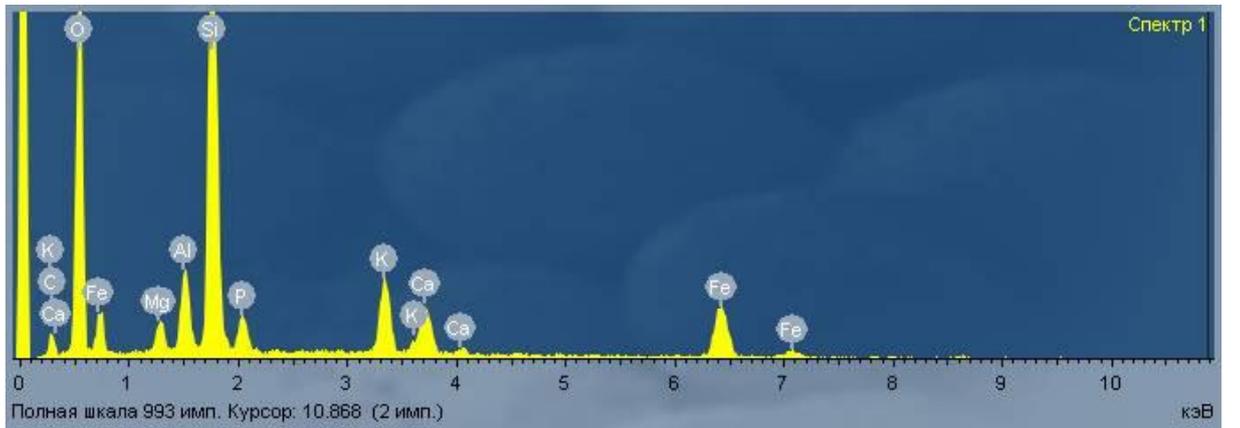
На рис. 3.4. представлена микрофотография крупной (> 0,18 мм) фракции сырья после разложения и удаления растворимой фазы. Разрешение 1x100.



а)



б)



в)

Рис. 3.3. Электронный анализ твердой фазы до (а), в процессе через 60 с (б) и после (в) разложения.

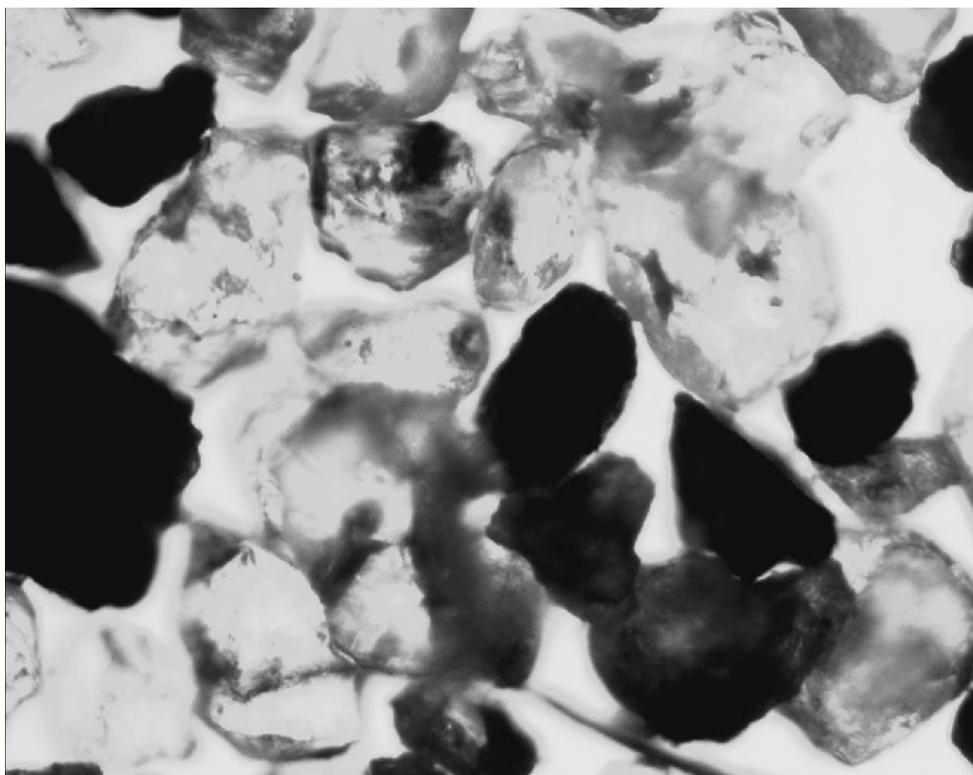


Рис. 3.4. Микрофотография сырья после разложения и удаления растворимой фазы. Разрешение 1x100.

3.1.4. Химический анализ

Присутствие двухвалентного железа приводит к дополнительному расходу азотной кислоты в соответствии с уравнением (1.6), поэтому содержание Fe(II) в руде представляет определенный интерес. Определение железа (II) проводили параллельно фотометрически с 1,10-фенантролином [161; 165] и титриметрически [185]. Преимущество последнего метода заключается в том, что перманганатометрическому определению не мешают фосфаты и фториды и операции по их удалению или маскированию не требуются.

Общее содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 проведено фотометрически с сульфосалициловой кислотой и перманганатометрически после предварительного восстановления Fe(III) гранулированным цинком.

Результаты определений по трем параллельным опытам приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Определение железа (II), (III) в полпинском фосфорите

Вещество	Содержание, % (масс)	Мольное отношение FeO:Fe ₂ O ₃
FeO	0,72 ± 0,01	1:1,16
Fe ₂ O ₃ общее	2,58 ± 0,04	

Мольное отношение оксидов, близкое к 1:1, говорит о возможном содержании части железа в руде в виде магнетита, Fe₃O₄.

Содержание алюминия в пересчете на Al₂O₃ определялось с алюминоном и люмогаллионом [170].

Усредненный химический состав образца Полпинского фосфорита приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Усредненный химический состав полпинского фосфорита

P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O _{3(общ)}	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C _{орг}	Cl	CO ₂	Н.о.
15,30	27,42	0,95	2,54	0,72	3,65	36,40	2,10	>0,01	5,00	43,03

Таким образом, фосфоритная мука полпинского месторождения представлена полиминеральным и полифракционным составом с преобладанием α-кварца. По содержанию P₂O₅ руда относится к бедным.

Результаты химического анализа образца показывают сравнительно равномерное распределение фосфора и кальция в руде.

Результаты изучения текстурно-структурных характеристик показывают достаточно пористую природу минерала, что говорит в пользу его реакционной способности за счет более развитой по сравнению с апатитовыми породами поверхности и вероятных дефектов кристаллической структуры.

3.1.5. Исследование возможности вторичного обогащения ФМПМ методом кислотного выщелачивания карбонатных примесей

Карбонаты являются нежелательной примесью, вызывая пенообразование в ходе кислотной переработки сырья. В ряде работ [61-67] говорится об успешном применении слабых органических кислот с целью выщелачивания карбонатов из фосфоритных руд.

Соответствующее исследование было проведено применительно к фосфоритной муке полпинского месторождения. Для выщелачивания применялись уксусная и муравьиная кислоты ($K_{\text{дисс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ соотв. [186]) с концентрациями 1М и 3 М и временем реакции до 120 мин. Отношение Ж:Т составляло 10:1 и 3:1 соответственно. Для анализа отбирались пробы через 15, 30, 60 и 120 мин и анализировались на содержание основных компонентов. Степень удаления карбонатных примесей определяли по количеству кальция и магния (CaO+MgO), перешедших в экстракт. Одновременно определяли степень перехода в экстракт P_2O_5 в процессе выщелачивания. Результаты определения приведены на рис. 2-3. В таблице 3.3 представлен анализ проб на содержание полуторных оксидов в конечной точке (120 мин).

Трехкратное изменение концентрации как муравьиной, так и уксусной, не оказывает существенного влияния на степень извлечения соответствующего компонента, что объясняется, по всей видимости, меньшей зависимостью рН от концентрации для слабых кислот. При этом, для более концентрированных кислот (3М) степень извлечения несколько меньше, чем для менее концентрированных (1М). Так, степень извлечения P_2O_5 3М уксусной кислотой меньше на 50% по сравнению с 1М, муравьиной – на 67%. Вероятно, это объясняется повышением вязкости пульпы при снижении отношения Ж:Т от 10:1 до 3:1 и, как следствие, увеличением влияния диффузионных ограничений.

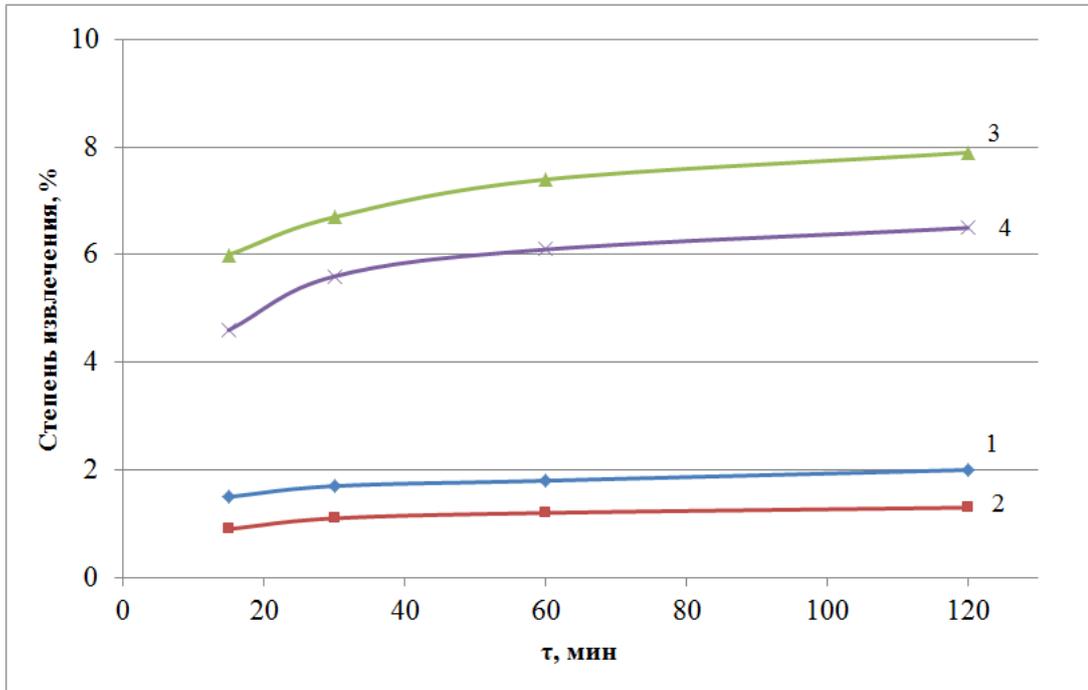


Рис. 3.7. Зависимость степени извлечения P_2O_5 в жидкую фазу от времени и концентрации кислот. 1 – уксусная кислота 1М, 2 – уксусная кислота 3М, 3 – муравьиная кислота 1М, 4 – муравьиная кислота 3М. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, норма кислоты 120%.

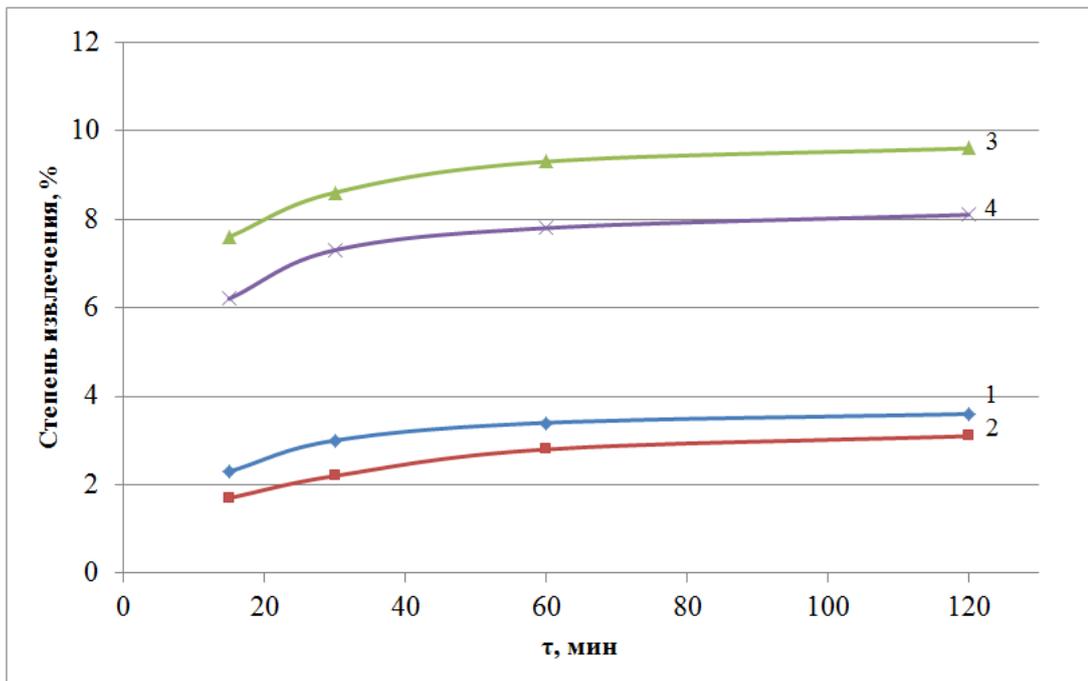


Рис. 3.8. Зависимость степени извлечения MeO ($Me = Ca, Mg$) в жидкую фазу от времени и концентрации кислот. 1 – уксусная кислота 1М, 2 – уксусная

кислота 3М, 3 – муравьиная кислота 1М, 4 – муравьиная кислота 3М. Т = 25 °С, норма кислоты 120%.

Таблица 3.3. Степень извлечения в жидкую фазу полупторных оксидов

Разлагающий агент	Концентрация		Время разложения, мин	Степень Извлечения R ₂ O ₃ , %
	М	%масс		
CH ₃ COOH	1,0	6,0	120	0,015
	3,0	17,4		< 0,01
НСООН	1,0	5,0		0,52
	3,0	13,2		0,31

В ходе взаимодействия кислот с сырьем по визуальной оценке не наблюдалось газовыделения или пенообразования, как в случае разложения сырья сильными неорганическими кислотами. Таким образом, применение наиболее слабой кислоты (уксусная) неэффективно. С ростом силы кислоты от уксусной до муравьиной и концентрации от 1 до 3М, увеличивается степень извлечения кальция от 3,1% для 3М до 3,5 % для 1М для уксусной и от 8,2% для 3М до 9,5% для 1М для муравьиной, однако при этом затрагивается как карбонатная, так и фосфатная составляющая сырья и селективное выщелачивание полупторных оксидов, карбонатов кальция и магния не достигается. Это подтверждает сделанные ранее выводы о том, что карбонатная примесь представлена не отдельной фазой сырья, а входит в структуру кристаллической решетки фосфорноносной породы, либо находится в виде тонкого взаимного прорастания с фосфатным веществом.

Таким образом, исследование возможности химического обогащения показало неэффективность обогащения руды способом химического выщелачивания примесей.

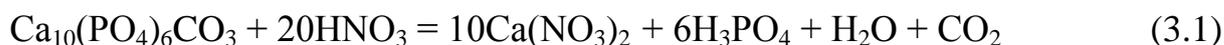
3.2. Азотнокислотное разложение ФМПМ

3.2.1. Кинетические закономерности кислотного разложения. Зависимость скорости разложения от температуры и концентрации

3.2.1.1. Влияние температуры

В настоящей работе исследован процесс азотнокислотного разложения ФМПМ. В ходе процесса изучали влияние температуры в интервале 20÷50 °С и концентрации HNO_3 в интервале 0,01÷9,6 М.

Для изучения влияния температуры навески ФМПМ массой 2,3570 г, взвешенные с точностью до 0,0002 г, разлагали азотной кислотой концентрацией 0,1 моль/л объемом 250 мл в соответствии с уравнением (3.1):



Выбор указанной концентрации кислоты обусловлен эксплуатационными характеристиками электродов и высокой реакционной способностью фосфорита. Разложение проводили в термостатированном реакторе объемом 250 мл. Смоченную навеску сырья массой $2,3570 \pm 0,0002$ г. Навеску быстро помещали в перемешиваемую кислоту с заранее заданной и достигнутой температурой. Развитый гидродинамический режим перемешивания ($\text{Re} = 10^4$) в системе обеспечивался пропеллерной мешалкой (скорость вращения 180 об/мин). Через определенные промежутки времени (5; 15; 25; 35; 60; 120; 300; 600 с.) из реакционного сосуда отбирали аликвоты реакционных масс объемом 2 мл, тормозили реакцию нейтрализацией раствора слабым (0,02М р-м КОН), фильтровали от нерастворенных примесей, промывали фильтр смывая

промывные воды в мерную колбу и анализировали состав аликвоты согласно методикам определения. Общее время эксперимента составляло 600 с.¹

Кинетические кривые представлены на рис. 3.5.

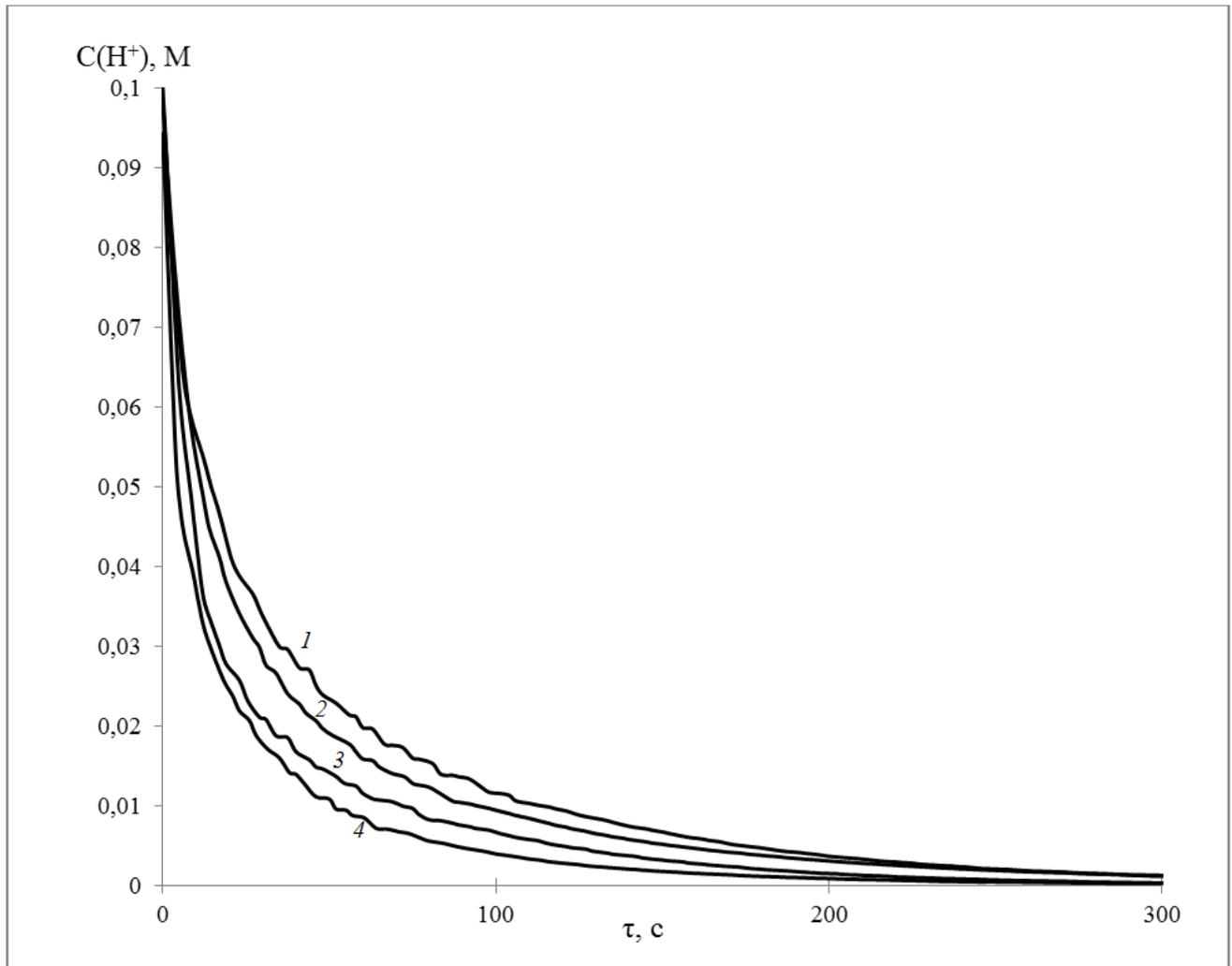


Рис. 3.9. Зависимость концентрации (H^+) от времени при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 °C (4).

Кинетический эксперимент включал пять параллельных опытов, выборка из полученного массива данных азотнокислотного разложения ФМ приведена в таблице 3.4.

¹ Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокореактивного фосфатного сырья // ХПС

Таблица 3.4.

Статистическая обработка данных ионометрического контроля процесса азотнокислотного разложения ФМПМ ($P = 0,95, n = 5$)

Время, с	Показатель рН в параллельных опытах (1-5)					Дисперсия	Ср.кв. отклонение
	1	2	3	4	5		
0	1,080	1,085	1,079	1,076	1,071	0,000027	0,00517
5	1,392	1,398	1,390	1,409	1,391	0,000063	0,00791
15	1,556	1,551	1,547	1,559	1,558	0,000026	0,00507
25	1,636	1,639	1,627	1,637	1,645	0,000042	0,00650
35	1,692	1,689	1,699	1,709	1,695	0,000060	0,00776
60	1,764	1,755	1,769	1,773	1,752	0,000080	0,00896
120	1,836	1,830	1,828	1,839	1,842	0,000035	0,00592
180	1,857	1,867	1,851	1,852	1,850	0,000049	0,00702
300	1,870	1,873	1,879	1,867	1,882	0,000039	0,00622
600	1,869	1,874	1,871	1,865	1,868	0,000011	0,00336

Участки кривых в интервале 0÷20 с описываются кинетическим уравнением нулевого порядка. Участки в интервале 20÷600 с описываются кинетическим уравнением первого порядка.

Кинетические параметры процесса: порядок, константу скорости реакции (на втором участке) определяли графическим методом, величину наблюдаемой энергии активации определяли по уравнению Аррениуса (таблица 3.5). Сравнительно низкое значение энергии активации (29,6 кДж/моль) говорит о диффузионной области протекания процесса.²

² Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Влияние температуры на кинетику азотнокислотного разложения высокорективного фосфатного сырья // ХПС

Таблица 3.5. Кинетические параметры кислотного разложения фосфорита (30°C)

Параметр	Значение	
	0-20 с	20-600 с
Порядок реакции, n	0	1
Константа скорости реакции, k	0,0022 моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	0,007 с ⁻¹
Энергия активации E_a , кДж/моль	9,35	29,6

Представленные на рис. 3.9 зависимости в области значений $\tau = 10 \div 600$ с аппроксимированы уравнением (3.2):

$$y = k \exp\left(-\frac{p}{\tau}\right) + m \quad (3.2)$$

для которого в изученном диапазоне температур определены значения коэффициентов k , p и m (таблица 3.6).³

Таблица 3.6.

Значения коэффициентов k , p и m для различных температур.

Температура, К	Коэффициенты			Квадрат коэффициента корреляции R^2
	k	p	m	
293	-0,049	28,63	0,047	0,998
303	-0,063	15,33	0,060	0,999
313	-0,082	8,88	0,079	0,999
323	-0,118	5,60	0,114	0,997

³ ХПС, Филенко И.А, Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Кекин П.А. Математическое описание процессов кислотного разложения фосфатного сырья. Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований. 2015. North Charleston, USA, Том 1, с. 138-141.

Зависимость коэффициентов k , p и m от температуры описывается уравнением третьего порядка вида

$$y = k_1 T^3 + k_2 T^2 + k_3 T + b \quad (3.3)$$

где y – соответствующий коэффициент, T – температура К, k_1 , k_2 , k_3 , b – константы уравнения (3.2). Значения констант приведены в таблице 3.7.⁴

Таблица 3.7.

Константы уравнения (3.3) зависимости коэффициентов k , p и m от температуры.

Коэффициент уравнения (3.2)	Константы уравнения (3.3)			
	k_1	k_2	k_3	b
k	$-1,97 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$-0,53$	$52,73$
p	$-6,13 \cdot 10^{-4}$	$0,59$	$-190,61$	$20502,20$
m	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$-1,41 \cdot 10^{-3}$	$0,42$	$-41,55$

Преобразованием уравнений (3.2) и (3.3) с подстановкой значений коэффициентов получено общее эмпирическое уравнение зависимости концентрации кислоты от времени и температуры:

$$y = (-1,97 \cdot 10^{-6} T^3 + 1,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,53 T + 52,73) \cdot \exp\left(-\frac{-6,13 \cdot 10^{-4} T^3 + 0,59 T^2 - 190,61 T + 20502,20}{\tau}\right) + 1,58 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,41 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,42 T - 41,55 \quad (3.4)$$

где y – концентрация $[H^+]$, моль/л

τ – время, с

T – температура, К.

На основании значений констант скорости реакции при различных температурах графическим способом в Аррениусовых координатах определены предэкспоненциальный множитель и выражение для константы скорости, которая определяется уравнением:

⁴ Филенко И.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Кекин П.А. Математическое описание процессов кислотного разложения фосфатного сырья. Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований. 2015. North Charleston, USA, Том 1, с. 138-141.

$$k = 118,68e^{-\frac{2857,7}{T}} \quad (3.5)$$

где T – температура, К.

3.2.1.2. Влияние концентрации

В целях изучения влияния исходной концентрации кислоты на процесс азотнокислотного разложения фосфорита, проведено разложение ФМПМ азотной кислотой в интервале концентраций 0,01÷9,6 М. При концентрациях HNO₃: 0,01; 0,02; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0М контроль процесса осуществлялся ионометрическим методом. Массы навесок руды составляли соответственно 0,2357; 0,4714; 2,3570; 4,7140; 11,7850; 23,5700 г. Верхняя граница выбранного концентрационного интервала обусловлена эксплуатационными требованиями к электродам. Разложение проводили в стеклянном реакторе объемом 250 мл в изотермических условиях (25 °С) при перемешивании, обеспечивающем развитой гидродинамический режим. Контроль процесса в области промышленно применимых концентраций: 30% (5,6М) и 47% (9,6М) осуществляли фотометрическим методом путем отбора проб и их анализа на содержание P₂O₅, экстрагированного в жидкую фазу. Массы навесок руды составляли соответственно 131,992 и 226,272 г.

Кинетические зависимости азотнокислотного разложения в интервале концентраций 0,01÷1М в координатах C(H⁺)-τ и в полулогарифмических координатах ln($\frac{C_0}{C}$)-τ показаны на таб. 3.8 и 3.9.

Таб. 3.8.

Кинетические зависимости C(H⁺)-τ разложения фосфоритной муки азотной кислотой концентрацией 0,01÷1М.

τ, с	C [H ⁺], моль/л					
	0,01	0,02	0,1	0,2	0,5	1
0	0,01	0,02	0,1	0,2	0,5	1

3	0,0089	0,0181	0,0852	0,1437	0,2900	0,3501
6	0,0079	0,0175	0,0674	0,0845	0,1880	0,2339
8	0,0074	0,0151	0,0586	0,0688	0,0866	0,1878
15	0,0058	0,0135	0,0406	0,0428	0,0602	0,1335
40	0,0037	0,0108	0,0231	0,0245	0,0293	0,0478
60	0,0021	0,0089	0,0137	0,0142	0,0217	0,0351
120	0,0018	0,0057	0,0092	0,0098	0,0101	0,0161
300	0,0009	0,0038	0,0056	0,0059	0,0061	0,0891
600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Таб 3.9.

Кинетические зависимости разложения фосфоритной муки азотной кислотой концентрацией 0,01÷1М в полулогарифмических координатах.

τ, c	$\ln(C_0/C)$					
	0,01	0,02	0,1	0,2	0,5	1
0	0	0	0	0	0	0
3	0,11653	0,09982	0,16017	0,33059	0,5447	1,04954
6	0,23572	0,13353	0,39453	0,86157	0,9782	1,45286
8	0,30111	0,28104	0,53444	1,06711	1,7533	1,67238
15	0,54473	0,39304	0,9014	1,54178	2,1169	2,01365
40	0,99425	0,61619	1,46534	2,09964	2,8370	3,04073
60	1,56065	0,80968	1,98777	2,64508	3,1373	3,34955
120	1,7148	1,25527	2,38597	3,01593	3,9021	4,12894
300	2,40795	1,66073	2,8824	3,52337	4,4063	4,26158

По полученным полулогарифмическим зависимостям были графически выделены линейные участки, отвечающие уравнения реакции 1-го порядка и описываемые функцией:

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau \quad (3.6)$$

Линейные участки представленных зависимостей (таб 3.9) аппроксимированы уравнением вида $y = kx + b$ ($R^2=0,9993$). Коэффициент k при переменной соответствует константе скорости реакции, которая в интервале концентраций азотной кислоты от 0,01 до 0,2 моль/л находится в пределах $(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, с повышением концентрации до 1,0 М ее значение составляет $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Изменение значения константы скорости в условиях постоянной температуры, на наш взгляд, связано с изменением гетерогенности процесса, т.к. повышение концентрации азотной кислоты на два порядка сопровождается адекватным увеличением соотношения твердой и жидкой фаз (от 1:1000 до 1:10).

Потенцирование уравнения (3.6) приводит к уравнению (3.7):

$$C = C_0 e^{-k\tau} \quad (3.7)$$

где C – текущая концентрация азотной кислоты, моль/л, в момент времени τ , с; C_0 – начальная концентрация HNO_3 , моль/л; k – установленная экспериментально константа скорости, с^{-1} . Подстановка уравнения для константы скорости (3.5) в уравнение (3.7) дает уравнение вида:

$$C = C_0 e^{-118,68 \exp\left(-\frac{2857,7}{T}\right)\tau} \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) позволяет определять концентрацию азотной кислоты в процессе кислотного разложения фосфоритной муки в указанном временном диапазоне.⁵

При разложении ФМПМ азотной кислотой концентрацией 30% отношение Ж:Т составляло 2,5:1, концентрацией 47% - 1,6:1. Избыток кислоты от стехиометрического составлял 20%. Для контроля степени извлечения целевого

⁵ Filenko I.A., Pochitalkina I.A., Petropavlovskiy I.A. Исследование влияния концентрации кислоты на процесс разложения фосфоритной муки // Science in the modern information society IX. 2016, Vol I – North Charleston, SC, USA: CreateSpace, p. 122-124 p.

компонента из реактора через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые фотометрировались согласно методике определения P_2O_5 .

В указанной области концентраций существенное влияние оказывает возрастающая вязкость пульпы, которая накладывает дополнительные диффузионные ограничения на ход процесса. В силу этого изменение концентрации кислоты в интервале 30÷47% оказывает значительно меньшее влияние на скорость, чем в области низких концентраций, причем в случае 47%-й кислоты скорость даже несколько ниже, чем в случае 30% (рис. 3.13).

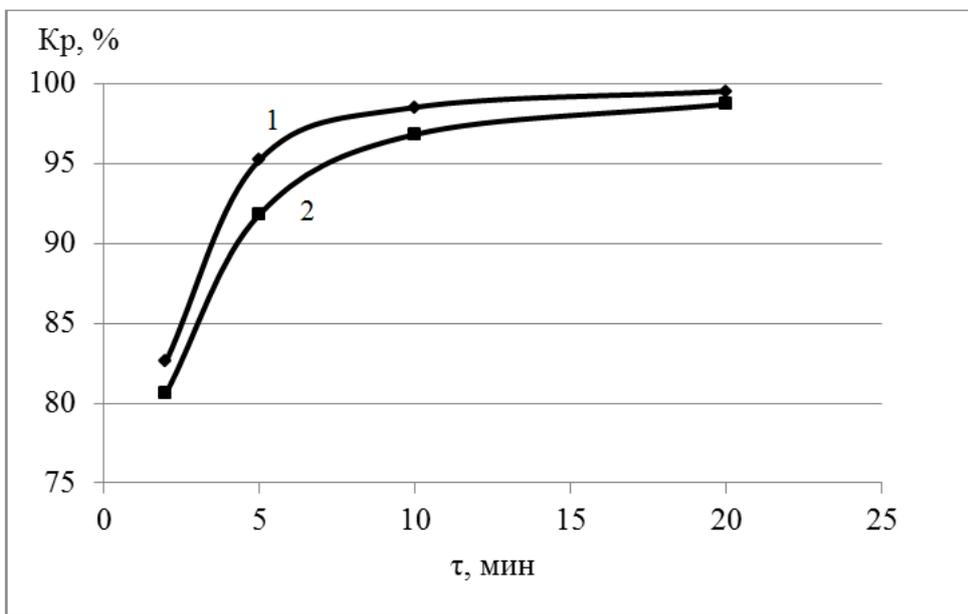


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента разложения K_p , %, от времени τ , мин. 1 – 30% азотная кислота, 2 – 47%. $T = 25^\circ C$, норма кислоты 120%, $w = 180$ об/мин, где w – обороты мешалки.

Тем не менее, в обоих случаях через 10-15 минут достигалась степень разложения, равная 97-99%. Проведение разложения ФМПМ азотной кислотой концентрацией выше 47% приводит к образованию очень плотной пены, трудно поддающейся подавлению, помимо этого сильно возрастает вязкость пульпы, делая затруднительной ее дальнейшую переработку.

3.2.2. Исследование кинетики выщелачивания полуторных оксидов в процессе азотнокислотного разложения

Переход полуторных оксидов в кислотную вытяжку оказывает существенное влияние на качество получаемых удобрений. В производстве суперфосфата сернокислотным разложением максимальное количество полуторных оксидов и магния в исходном сырье жестко регламентировано. Пригодным к переработке считается сырье с массовым отношением $100 \cdot C(\text{Fe}_2\text{O}_3)/C(\text{P}_2\text{O}_5) < 11,5-12,0$, $100 \cdot C(\text{MgO})/C(\text{P}_2\text{O}_5) < 7-8$ [20]. Содержание оксида алюминия менее вредно. При азотнокислотном разложении количество MgO не имеет существенного значения, так же меньшее значение имеет содержание полуторных оксидов в силу их меньшей растворимости в азотной кислоте [20].

Для определения степени экстракции R_2O_3 и MgO в кислотную вытяжку в зависимости от нормы кислоты, взятой на разложение, и содержание усвояемой формы P_2O_5 в готовом продукте исследована кинетика перехода примесей в кислотную вытяжку при разложении ФМПМ азотной кислотой.

В целях поиска надежного и достоверного метода определения R_2O_3 наряду с фотометрическим методом рассмотрена возможность применения капиллярного электрофореза и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА).

В силу значительного матричного эффекта, обусловленного присутствием фосфатов кальция, мешающих определению полуторных оксидов в пробе, метод ААС ЭТА позволяет получить лишь качественную оценку.

Капиллярный электрофорез позволяет определять катионы щелочных и щелочноземельных металлов, но не позволяет определять полуторные оксиды.

Таблица 3.10.

№	Компонент	% масс в руде
1	K_2O	0,26
2	Na_2O	0,63

3	CaO	28,67
4	MgO	0,98

Результаты анализа (таблица 3.10) согласуются с данными химического анализа (таблица 3.2, стр 67).

Таким образом, для решения поставленной задачи был выбран метод фотоколориметрии.

После смешения реагентов из реакционной среды отбирались пробы через определенные промежутки времени: 0,5; 1; 3; 10; 20 мин и анализировались на содержание CaO+MgO; P₂O₅; Al₂O₃; Fe₂O₃ фотометрическим методом согласно главе 2.2.2.

Результаты определений представлены на рис. 3.14-3.16.

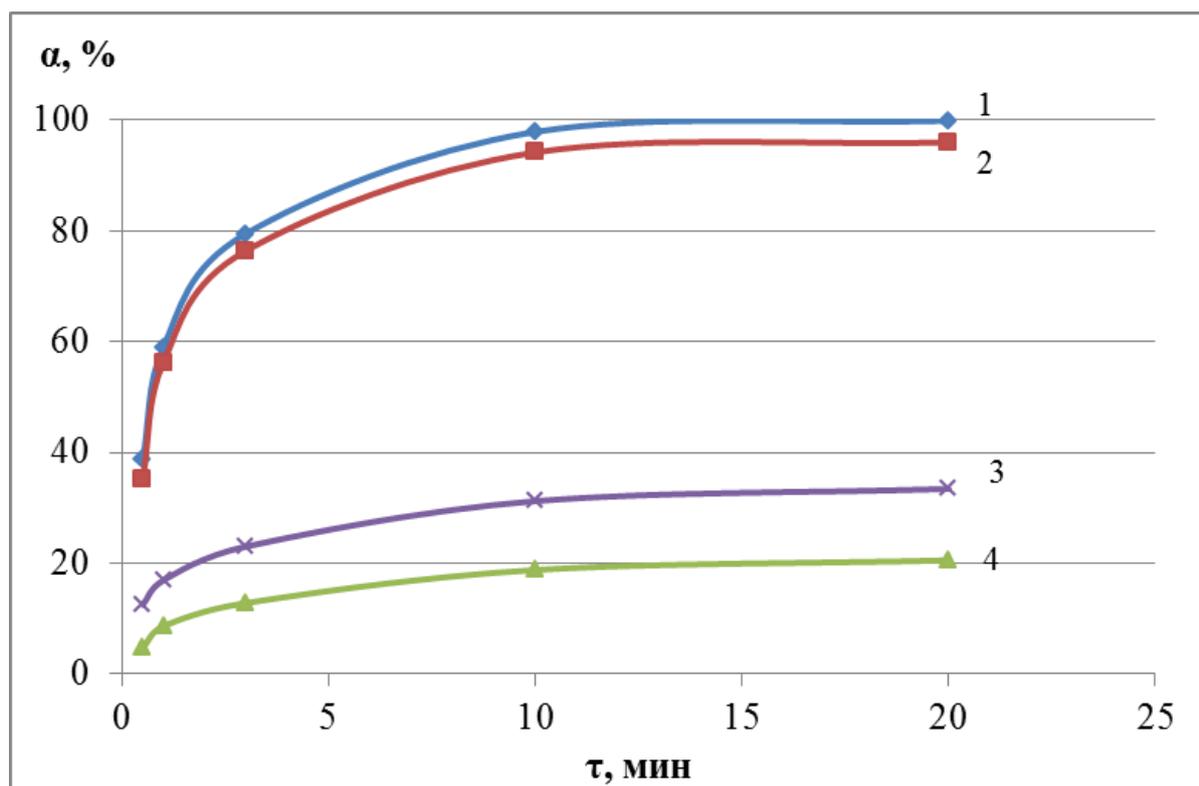


Рис. 3.14. Экстракция основных компонентов сырья 0,2 М HNO₃. 1 – сумма CaO и MgO, 2 – P₂O₅, 3 – Al₂O₃, 4 – Fe₂O₃. T = 25°C, норма кислоты 120%.

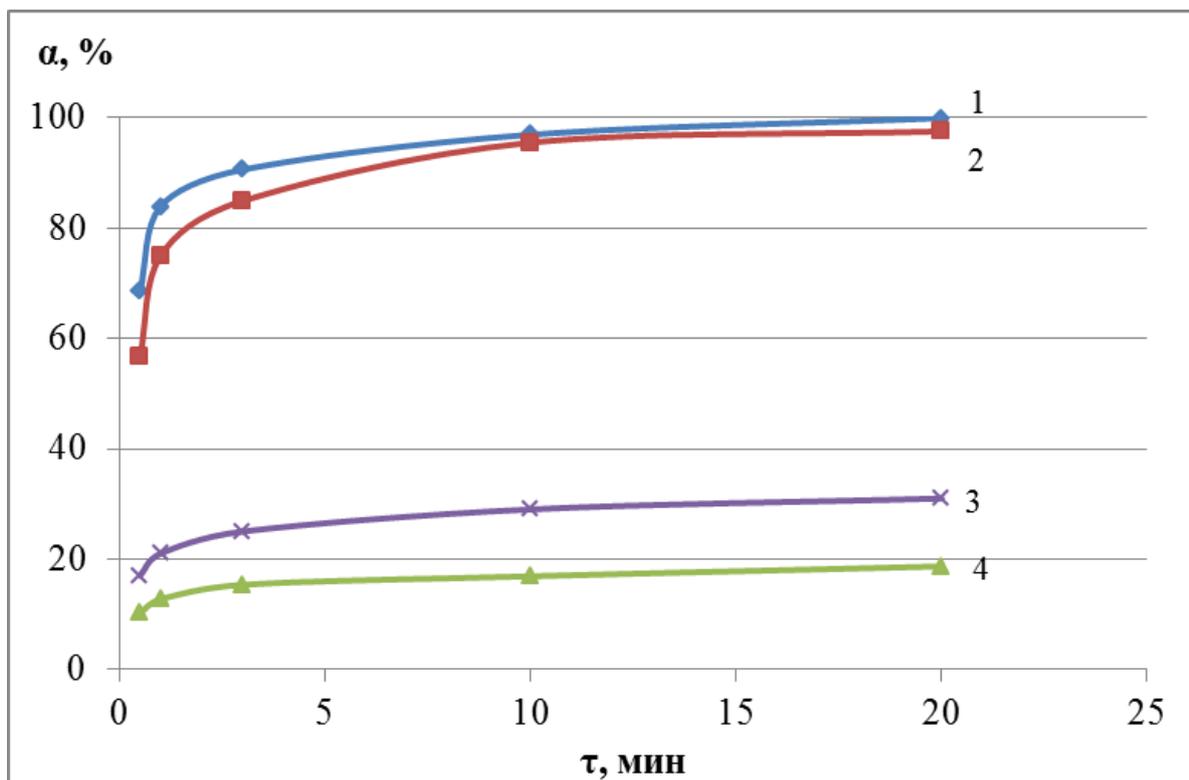


Рис. 3.15. Экстракция основных компонентов сырья 1,0 М HNO₃. 1 – сумма CaO и MgO, 2 – P₂O₅, 3 – Al₂O₃, 4 – Fe₂O₃. T = 25°C, норма кислоты 120%.

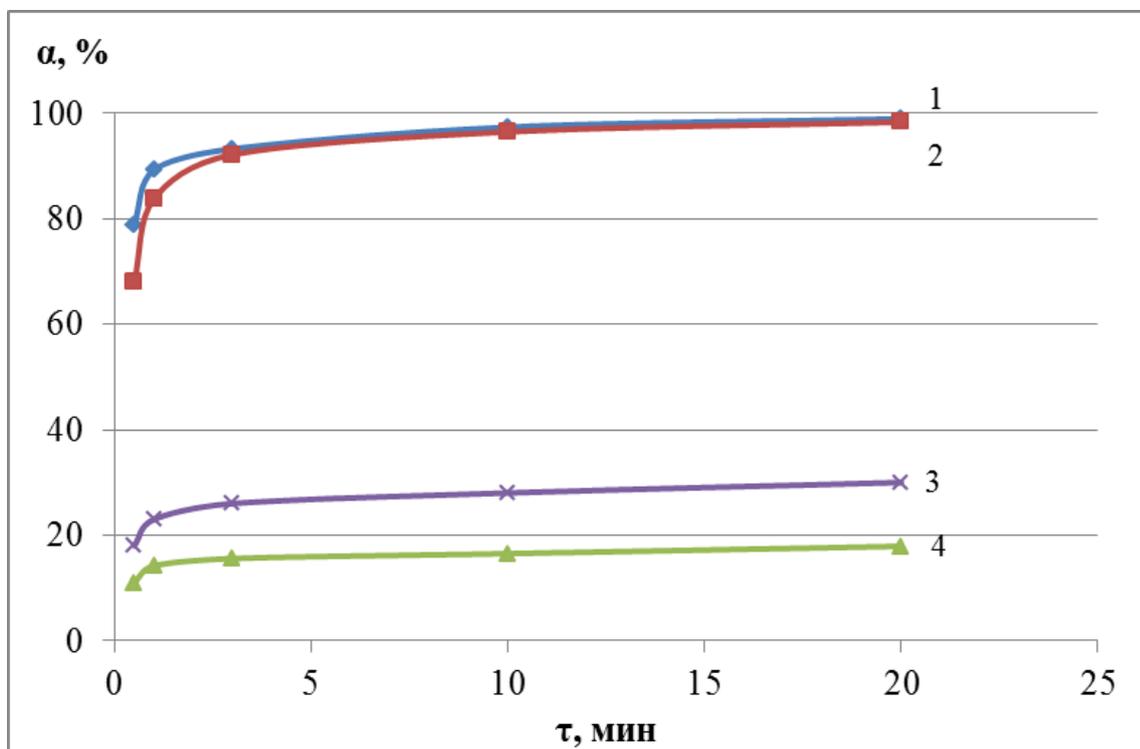


Рис. 3.16. Экстракция основных компонентов сырья 5,0 М HNO₃. 1 – сумма CaO и MgO, 2 – P₂O₅, 3 – Al₂O₃, 4 – Fe₂O₃. T = 25°C, норма кислоты 120%.

Численные значения степени экстракции основных компонентов сырья на 20-й минуте разложения представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Степень экстракции основных компонентов сырья

Концентрация HNO_3 , М	Компонент сырья			
	$\text{CaO}+\text{MgO}$	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3
	Степень извлечения, %			
0,2	99,8	99,1	20,5	32,4
1,0	99,8	98,8	18,7	31,0
5,0	99,0	98,3	17,9	31,5

Для азотнокислотной пульпы с начальной концентрацией кислоты 5М измерены степени перехода Fe_2O_3 в вытяжку через 250 мин и 3 суток, составившие 23% и 57% соотв.

На рис. 3.17, 3.18 показаны кинетические зависимости степени экстракции оксидов железа и алюминия от концентрации азотной кислоты.

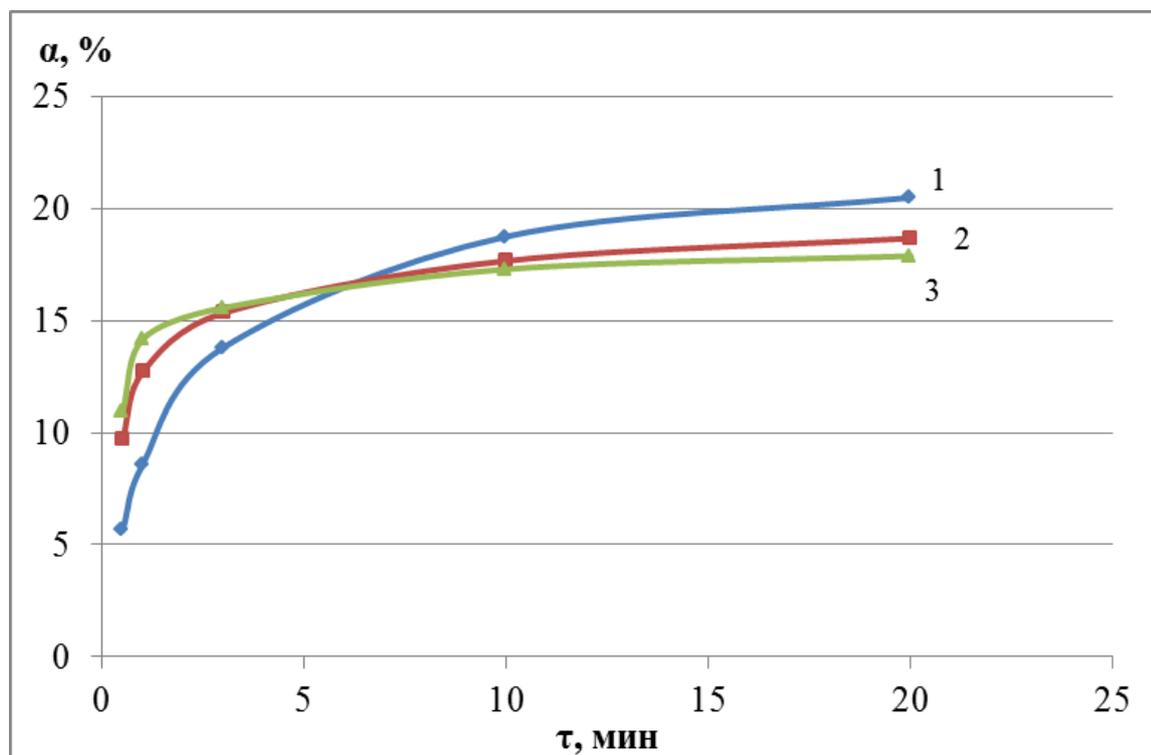
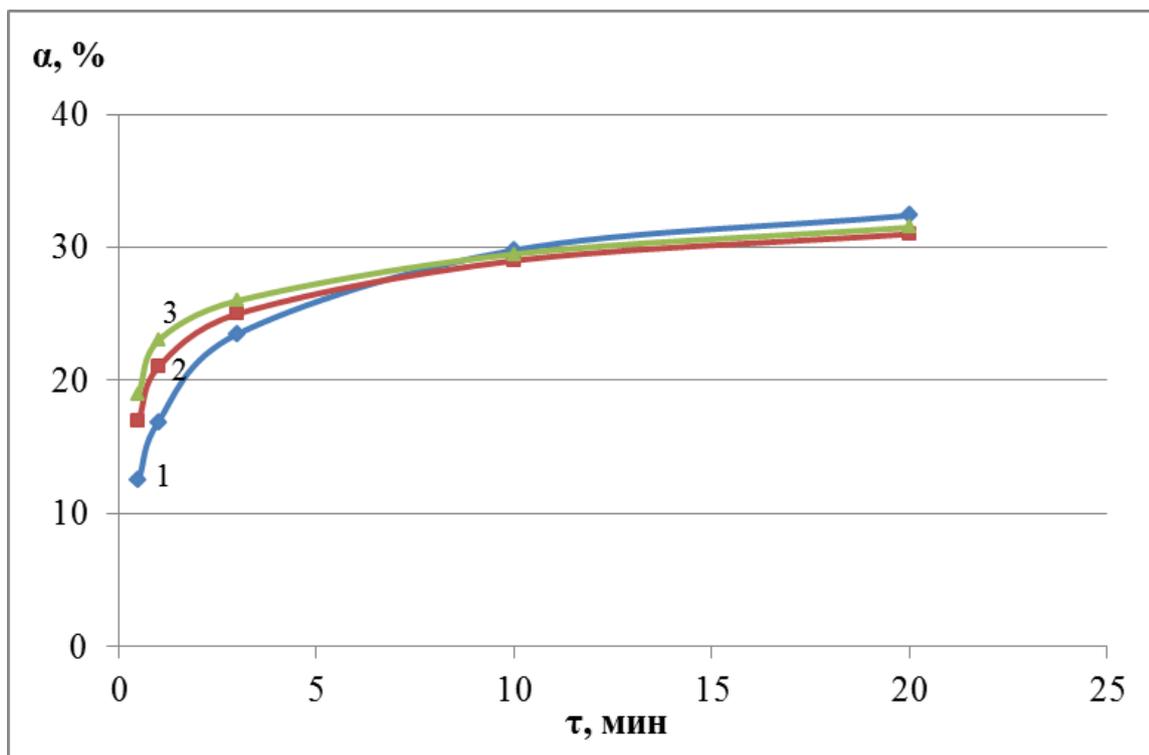


Рис. 3.17. Экстракция Fe_2O_3 . 1 – 0,2 М, 2 – 1,0 м, 3 – 5,0 М HNO_3 .

$T = 25^\circ\text{C}$, норма кислоты 120%.



**Рис. 3.18. Экстракция Al_2O_3 . 1 – 0,2 М, 2 – 1,0 м, 3 – 5,0 М HNO_3 .
 $T = 25^\circ\text{C}$, норма кислоты 120%.**

Разложения сырья на 97-99% по целевому компоненту достигается за 10-15 минут, при этом полуторные оксиды экстрагируются значительно медленнее, чем CaO и P_2O_5 (степень извлечения Fe_2O_3 и Al_2O_3 составляет к этому времени около 30 и 20% соотв.). С течением времени (от 20 мин до 3-х сут.) экстракция полуторных оксидов в жидкую фазу увеличивается примерно на 100 %, что отрицательно сказывается на составе кислотной вытяжки. Концентрация кислоты от 1М и выше не оказывает значительного влияния на степень извлечения полуторных оксидов.

3.2.3. Подавление пенообразования при азотнокислотном разложении ФМПМ

Наличие карбонатов в разлагаемом сырье вызывает обильное пенообразование на стадии смешения сырья с кислотой. Последнее обстоятельство оказывает негативное влияние на процесс кислотного вскрытия. В целях снижения негатив-

ных последствий вспенивания кислой реакционной массы, исследовались способы подавления пенообразования. В качестве одного из таких способов предлагается дозированная (порционная) подача кислоты в реактор разложения⁶.

В градуированный стеклянный цилиндр ($V = 250$ мл, $H = 200$ мм, $d = 50$ мм) содержащий навеску сырья массой 26,40 г, добавляли 50 мл 30% (5,6 М) азотной кислоты. Общее количество добавленной кислоты составляло 20%-й избыток от стехиометрии. В первом случае кислоту добавляли сразу в полном объеме, после чего фиксировали высоту столба пены через определенные промежутки времени. Во втором случае кислоту вводили десятью равными порциями по 5 мл через определенные промежутки времени, равные 1 минуте, и измеряли высоту столба пены после каждой добавки кислоты. При этом фиксировалось максимальное значение высоты, которое уменьшалось со временем. Контроль pH и содержания P_2O_5 в жидкой фазе устанавливали путем отбора проб из реакционной массы с последующим их анализом. Отбор каждой пробы осуществлялся перед добавкой следующей порции кислоты.

Зависимость высоты столба пены от времени и от добавки кислоты представлена на рис. 3.19.

⁶ Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А. Разложение высокореактивного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты // Химическая технология. 2015. Т.16. №3. С. 136-138.

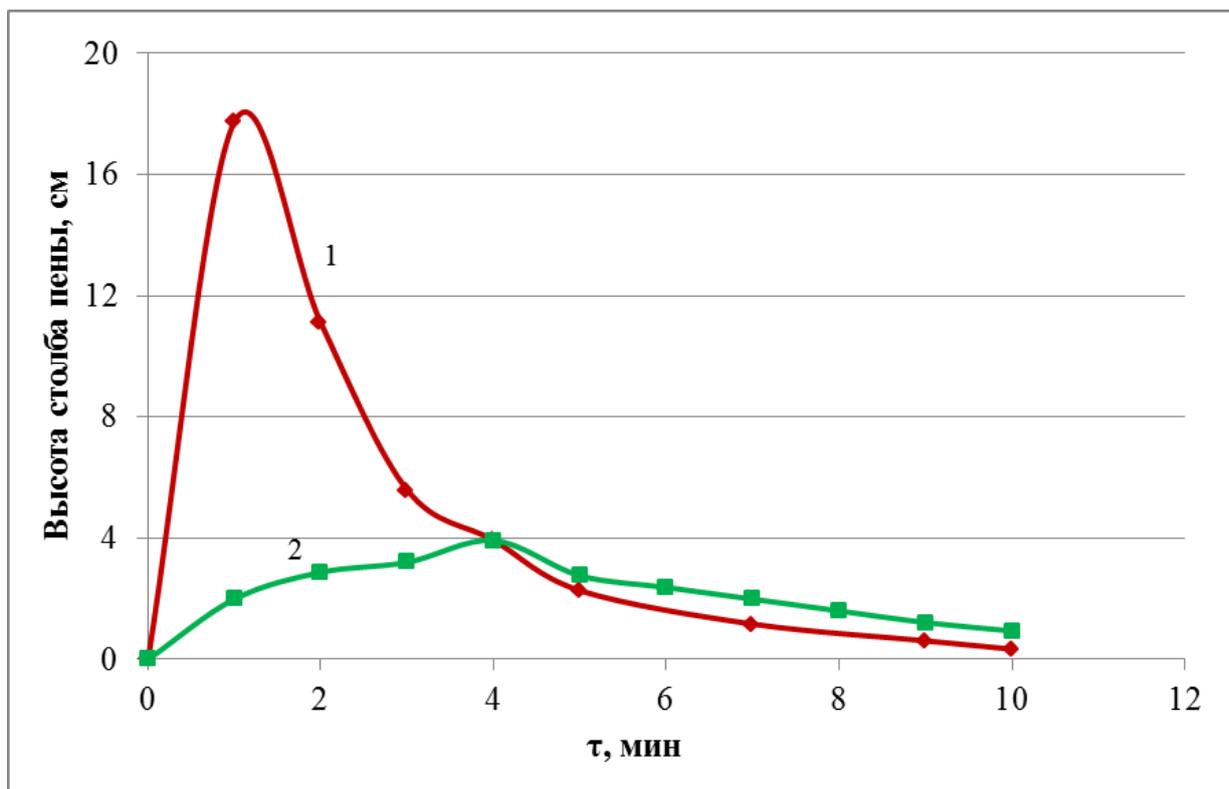


Рис. 3.19. Зависимость высоты столба пены при разовой (1) и ступенчатой (2) подаче кислоты.

Максимальное значение кратности пены составило 6,5 и 1,9 соответственно при разовой и ступенчатой подаче.

В целях разработки щадящего режима эксплуатации оборудования исследовано влияние способа ступенчатой подачи кислоты на кислотность образующейся пульпы по сравнению со способом ввода фосфатного сырья в раствор кислоты. В стеклянный реактор, содержащий увлажненную до состояния подвижной пульпы (в целях определения начального рН. влагосод. 40%) рассчитанную навеску сырья, добавляли 30%-ю азотную кислоту. Кислоту вводили десятью равными порциями по 5 мл через промежутки времени 1 мин.

Контроль кислотности реакционной пульпы контролировали потенциометрически. В целях сопоставления результатов, во втором опыте навеска сырья вводилась в раствор кислоты.

Зависимости рН пульп от способа организации процесса показаны на рис. 3.20.

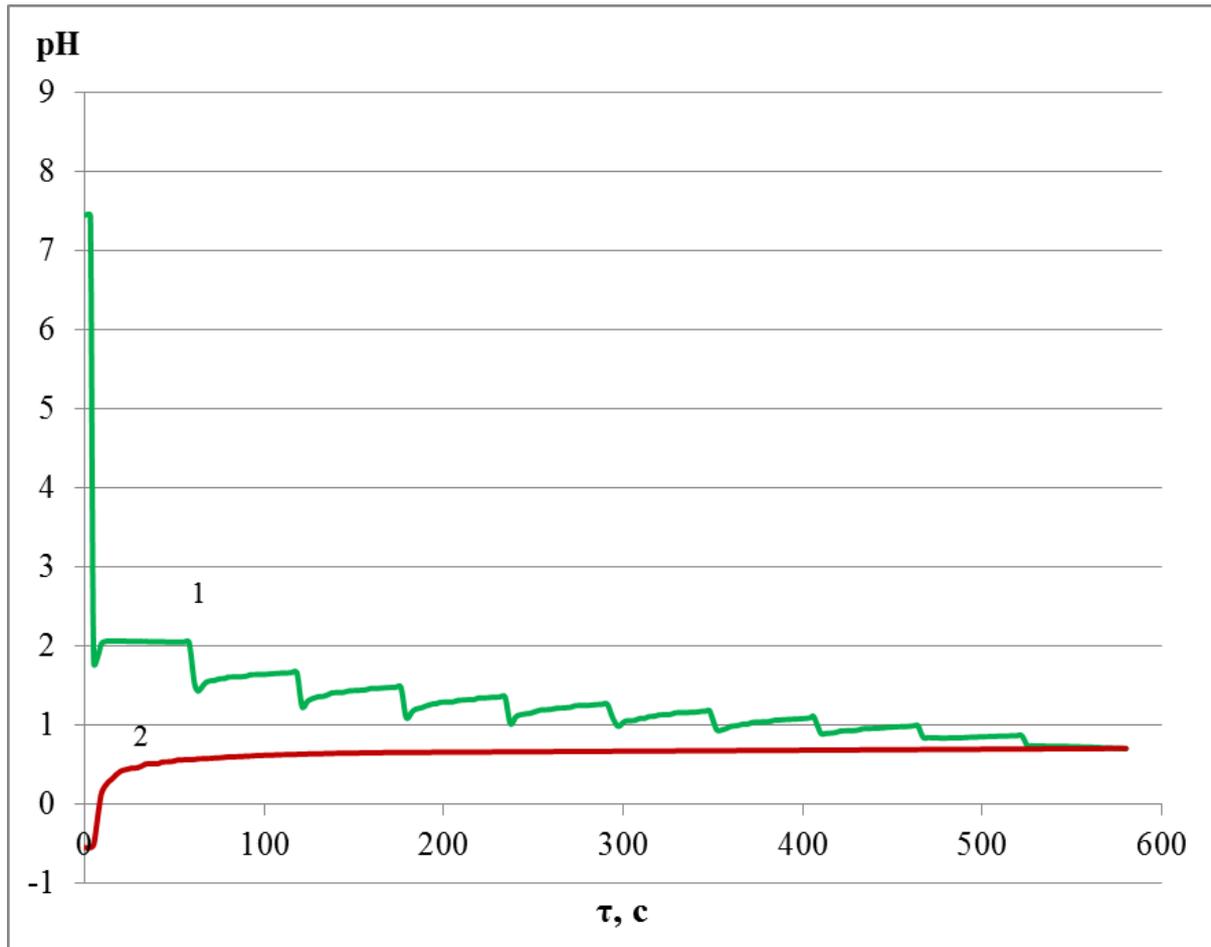


Рис. 3.20. Зависимость pH пульпы от времени при ступенчатом вводе кислоты в пульпу (1) и введении сырья в раствор кислоты (2).

Степень разложения сырья в обоих случаях была практически одинакова и составила после ввода всей нормы кислоты $98,3 \pm 0,8\%$ на одиннадцатой минуте разложения. При этом, способ разложения сырья в условиях порционной подачи кислоты при сопоставимой эффективности разложения позволяет снизить пенообразование (высота столба пены в условиях опыта снижена в 4,5 раза) и вести процесс в более высоких областях кислотности (от нейтрального значения pH до $\text{pH} \approx 1$ на завершающем этапе процесса), обеспечивая тем самым щадящий режим работы для оборудования участка кислотного разложения.

3.2.4. Исследование газовой выделения на стадии кислотного разложения

В ходе переработки сырья происходят потери летучих компонентов в газовую фазу. В целях определения величины потерь азотной кислоты и аммиака в ходе кислотного вскрытия сырья и аммонизации пульпы анализировались составы абсорбатов, полученных при улавливании паров азотной кислоты и аммиака из газовой фазы, отсасываемой в процессе. Схема лабораторной установки представлена на рис. 2.12 методической части.

Отходящие из реактора газы после брызгоотбойника пропускались через склянки Дрекселя (7; 8). Содержимое склянок количественно переносилось в мерную посуду и анализировалось на содержание азотной кислоты.

После кислотного вскрытия из дозатора (2) в кислую пульпу капельно подавался водный раствор аммиака (25% масс), пары которого пропускались через склянки с новыми порциями поглотителя. Время аммонизации составляло 2,5 часа, аммонизация велась до достижения рН пульпы 4,0.

Азотнокислотные растворы анализировались на содержание азотной кислоты титриметрически раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Согласно результатам трех параллельных определений, потери азотной кислоты в газовую фазу составляют $0,320 \pm 0,024\%$ масс. Сравнительно небольшой процент потерь объясняется ведением процесса кислотного вскрытия при низкой (25 °С) температуре, а так же понижением концентрации кислоты при реакции с предварительно увлажненной пульпой.

В результате анализа абсорбатов после поглощения газов со стадии аммонизации 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. Абсорбированный аммиак в виде иона аммония анализировался с помощью NH_4^+ -селективного электрода.

Согласно результатам трех параллельных определений, потери аммиака с уносом в газовую фазу составляют $0,552 \pm 0,019\%$ масс.

3.2.5. Реологические характеристики кислых пульп

Реологические характеристики реакционных пульп должны обеспечивать достаточную подвижность в целях сохранения пригодности реакционных масс к транспортировке по технологической цепочке оборудования. Особенную актуальность изучение реологических характеристик приобретает при использовании альтернативных источников сырья, поскольку содержащиеся в них примеси оказывают значительное влияние на вязкость систем, образующихся в ходе химической переработки сырья на удобрения. Вязкость является важным параметром реакционных пульп, влияющим на расчет и подбор транспортирующего, коммуникационного и реакционного оборудования, его производительность и энергозатраты. Основное влияние на вязкость оказывают соотношение жидкой и твердой фаз, влагосодержание, температура и химическая природа веществ.

В состав исходного фосфатного сырья Полпинского месторождения входит сравнительно большое количество нерастворимых примесей, вызывающих сопротивление течению пульп. Помимо изначально содержащихся нерастворимых примесей, пульпа обогащается твердой фазой в ходе химической переработки. Образующаяся твердая фаза представлена кристаллами солей, растворимость которых ниже их содержания в реакционной массе, главным образом, монокальцийфосфатом и дикальцийфосфатом. Помимо этого, в пульпу вносится твердая фаза на стадии введения третьего питательного компонента (KCl). Растворимость солей, входящих в состав пульп, оказывает влияние на ее вязкость, со снижением значения растворимости соли вязкость пульпы повышается, что объясняется природой взаимодействия частиц твердой фазы между собой и изменением соотношения жидкой и твердой фазы.

В ходе исследования влияния состава, влагосодержания и температуры на реологические свойства пульп был установлен неньютоновский, псевдопластичный характер течения, для которого характерно снижение вязкости по мере увеличения скорости сдвига, или степени разрушения структуры потока.

Пределы параметров, влияющих на вязкость пульпы, выбирались исходя из характеристик процесса переработки сырья, установленных ранее.

Температура кислотного разложения, в силу высокой реакционной способности сырья, устанавливалась в 25 °С.

В ходе кислотного разложения в условиях избытка разлагающей кислоты твердая фаза представлена, главным образом, только нерастворимым остатком, присутствующим в сырье. В жидкой фазе, в соответствии с реакциями (1-2), в качестве основных компонентов присутствуют фосфорная кислота, избыток азотной кислоты и растворенные нитраты кальция и магния, поэтому влияние на реологические характеристики оказывает, главным образом, отношение жидкой и твердой фаз, зависящее от концентрации кислоты, взятой на разложение. Поскольку растворимость нитратов присутствующих металлов увеличивается с ростом температуры и они не выделяются в твердую фазу, повышение температуры для кислой пульпы не может приводить к увеличению вязкости. В силу этого обстоятельства достаточно изучение вязкости кислой пульпы при минимальном выбранном значении температуры.

Концентрация кислоты варьировалась в пределах 30-47%. Нижний предел концентрации обусловлен ограничениями по влагосодержанию пульпы. Высокое влагосодержание пульп обеспечивает их хорошую текучесть и снижает нагрузку на насосное оборудование, но вместе с тем необходимость испарения большого количества влаги на стадии выпаривания и гранулирования существенно повышает энергозатраты. При концентрации кислоты выше 47% возрастает коррозия аппаратуры, затрудняется подавление пенообразования и увеличивается количество образующегося диоксида азота.

Азотнокислотное разложение ФМПМ проводилось в стеклянном термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой, при температуре 25 °С. Избыток кислоты составлял 20%. Концентрация кислоты, взятой на разложение, составляла 30; 40; 47% (масс). Это соответствовало отношению Т:Ж = 1:2,5; 1:1,9 и 1:1,6 и влагосодержанию 50%, 39%, 33% (масс).

Для поддержания постоянной температуры процесса использовался термостат «Julabo F12» (Julabo GMBH, Германия)⁷. Вязкость полученных реакционных пульп проводили в стандартной ячейке ротационного реометра «BROOKFIELD DV-III+» (Brookfield, США) с входящими в комплект реометра стандартными коаксиальными цилиндрами объемом 100 мл.

Измерение значений вязкости проводилось при различных скоростях вращения ротора в интервале от 5 до 250 об·мин⁻¹, что для стандартной ячейки реометра соответствовало диапазону скоростей сдвига 1,4÷71,1 с⁻¹.

Для каждой исследуемой системы проводилось не менее трех параллельных измерений, по результатам которых строились графические зависимости усредненных значений вязкости от скорости деформации сдвига в указанном диапазоне деформаций для различных исходных концентраций азотной кислоты, взятой на разложение.

Графические зависимости представлены на рис. 3.21.

⁷ Почиталкина И.А., Филенко И.А., Петропавловский И.А., Кондаков Д.Ф. Реологические характеристики суспензий в процессах кислотной переработки фосфорита Полпинского месторождения // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 41-46.

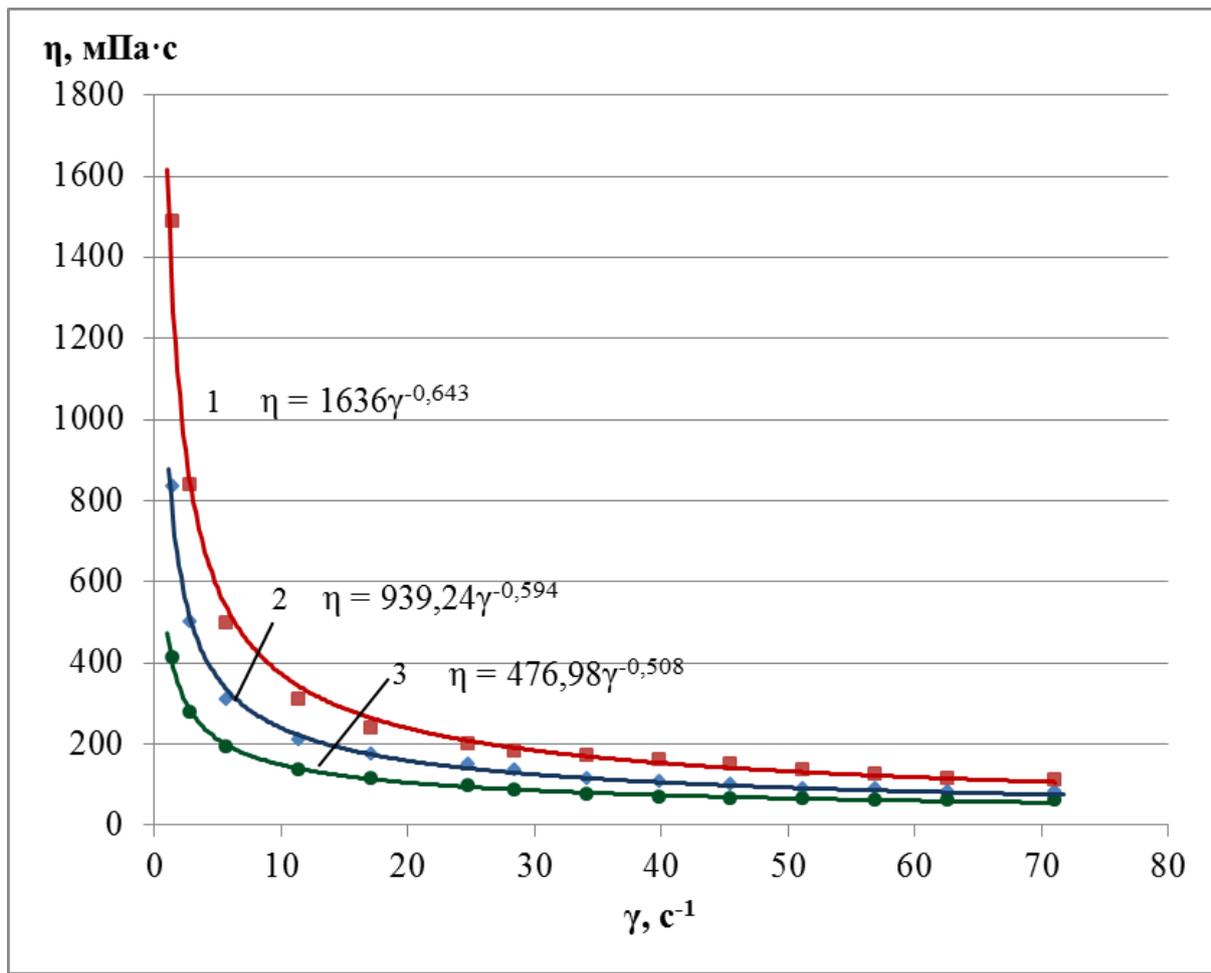


Рис. 3.21. Зависимость вязкости кислых пульп от скорости деформации сдвига при различных начальных концентрациях азотной кислоты. 1 – 47%(масс) HNO_3 , влагосодержание 33% (масс). 2 – 40% HNO_3 , влагосодержание 39%. 3 – 30% HNO_3 , влагосодержание 50%. $T = 25^\circ\text{C}$, норма кислоты 120%.

В случае получения удобрений с более высоким содержанием питательных веществ без стадии фильтрации, в реакциюную массу вместе с азотной кислотой вводится фосфорная кислота в количестве, зависящем от заданного содержания P_2O_5 в конечном продукте.

Введение фосфорной кислоты на стадии кислотного разложения оказывает положительное влияние на реологические характеристики реакционных пульп, снижая их вязкость. На рис. 3.22 представлены реологические характеристики азотнокислотных пульп при разложении сырья 47% азотной кислотой и пульп при

разложении сырья кислотой той же концентрации с добавкой фосфорной кислоты концентрацией 85% масс.

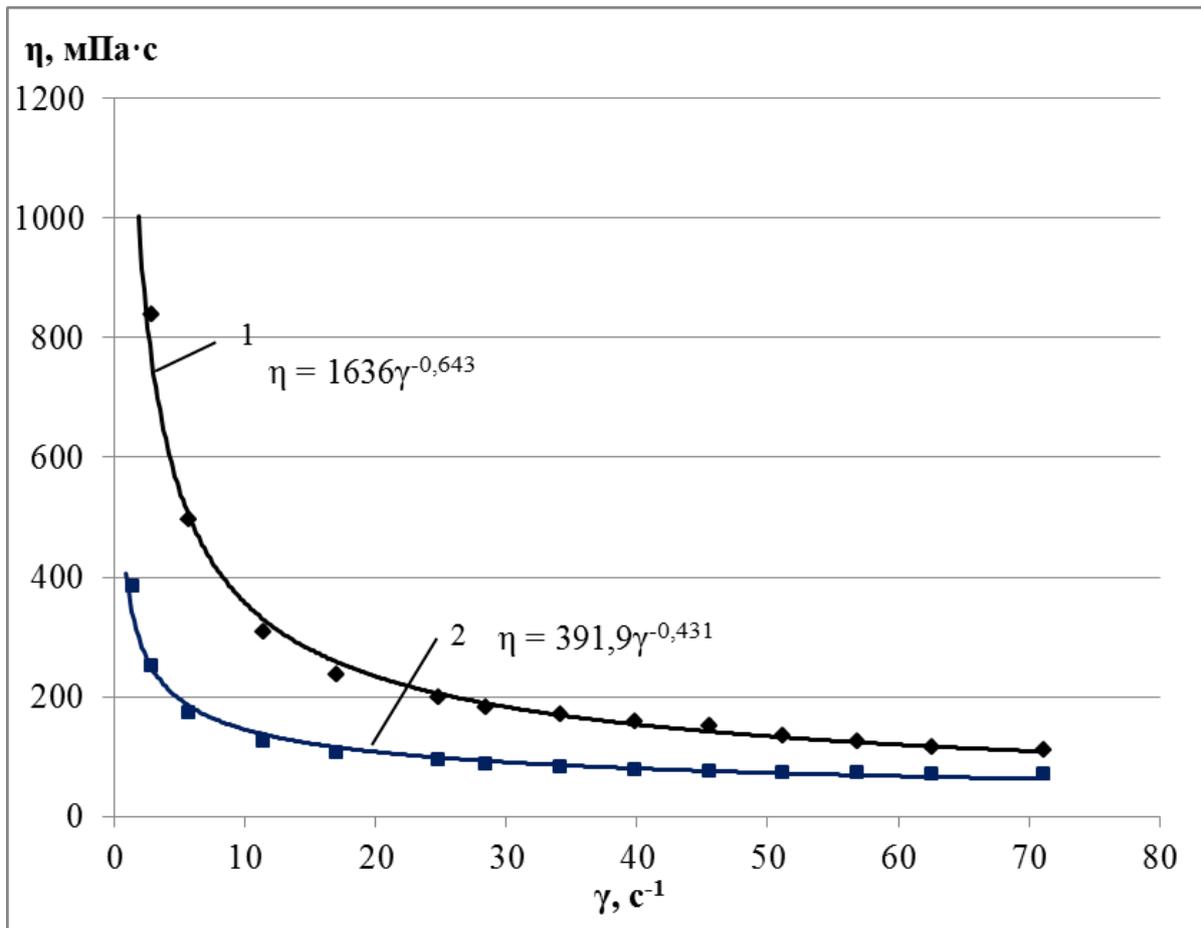


Рисунок 3.22. Зависимость вязкости кислых пульп от скорости деформации сдвига при разложении азотной кислотой (47%, изб. 120%, влагосодержание пульпы $w = 33\%$) и смесью азотной (47%, изб. 120%) и фосфорной (85%) кислот. 1 – азотная кислота, 2 – смесь азотной и фосфорной кислот.

Снижение вязкости при разложении АФК-смесью объясняется увеличением отношения Ж:Т при добавлении фосфорной кислоты от 1,6:1 до 2,5:1. В случае азотнофосфорной смеси суммарное влагосодержание составило 28%.

Полученные зависимости описываются уравнением вида $\eta = k \cdot \gamma^{n-1}$ (1.13, гл.1, п.1.6), при этом значение $n < 1$, что говорит о неньютоновском, псевдопластичном характере течения реакционных пульп.

На полученных зависимостях можно условно выделить две области: первую, с ярко выраженной зависимостью вязкости от скорости сдвига, наблюда-

емой при скоростях сдвига $\gamma < 35 \text{ с}^{-1}$, и вторую, на которой указанная зависимость принимает вид, близкий к линейному. Пульпа на этом участке приближается по своему характеру течения к ньютоновским жидкостям. Второму участку соответствуем максимально разрушенная структура, для которой характерно минимальное взаимодействие между частицами твердой фазы и, таким образом, слабое влияние на вязкость степени интенсивности воздействия на структуру.

В реакторных отделениях производства комплексных удобрений обеспечивается интенсивное перемешивание, которое, в зависимости от вязкости пульп, создается при оборотах мешалки в диапазоне $120\text{-}240 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Поток в таком режиме обладает практически полностью разрушенной структурой

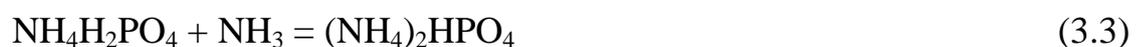
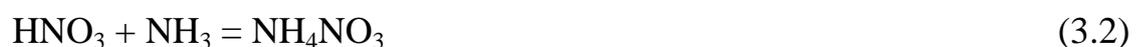
Таким образом, оценивать вязкость потока в промышленных условиях целесообразно по тем значениям, которые отвечают максимально разрушенной структуре. Литературные данные [155] в качестве критерия пригодности пульп к переработке регламентируют предельно допустимое значение вязкости $\eta = 1000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при $\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$.

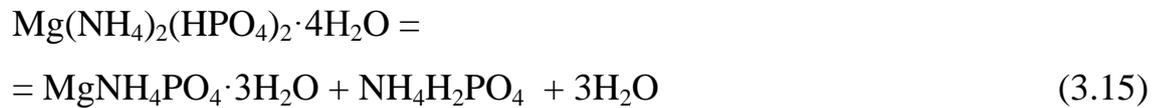
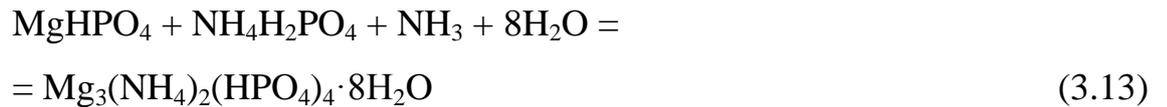
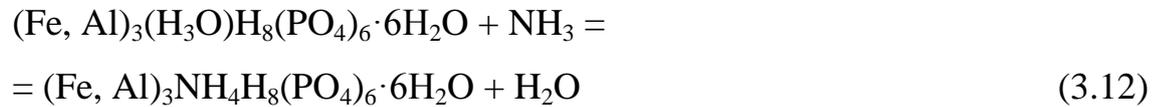
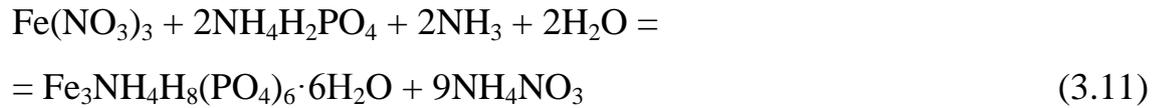
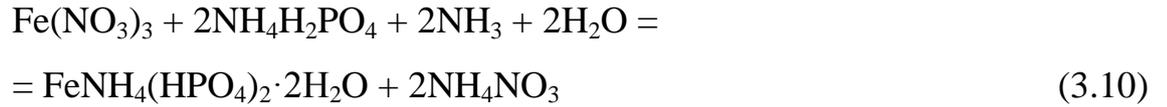
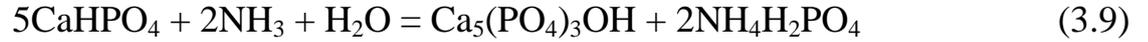
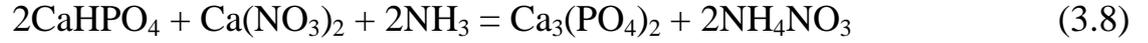
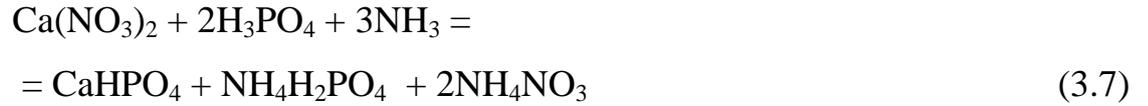
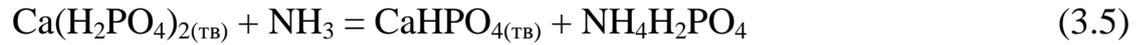
При выбранных параметрах проведения процесса, значения вязкости кислых пульп при соответствующей скорости сдвига значительно ниже предельно допустимого значения.

3.3. Аммонизация кислотных вытяжек и введение калийной добавки

3.3.1. Изменение химического состава реакционной пульпы

В ходе аммонизации пульп, полученных в процессе кислотного разложения фосфорита, протекает ряд химических реакций:





Уравнения (3.1) – (3.15) описывают процессы, протекающие в той или иной степени при взаимодействии кислых пульп с аммиаком, при этом степень протекания реакций (3.3-3.13) зависит от глубины аммонизации и от состава исходной пульпы.

Аммонизацию ведут последовательно в нескольких реакторах [20].

На первом этапе нейтрализуются свободные кислоты по реакциям (3.1) – (3.2). Параллельно образуются монокальцийфосфат и моноаммонийфосфат. Помимо нерастворимого осадка и примесей, в системе присутствуют H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Непосредственно такая система не подходит для прямой переработки на гранулированный продукт. Последний получается очень кислым, фильтрат раствора удобрения имеет $\text{pH} < 3$, гранулы гигроско-

пичны и не обладают достаточной статической прочностью, которая составляет $< 1 \text{ МПа/м}^2$ при норме 1,2-3,0 МПа [182] или выше. Это связано с равновесием в растворе МКФ:



Несмотря на наличие в системе МАФ, в реакционной массе идет связывание МКФ. Это объясняется сдвигом равновесия реакции (3.16) вправо благодаря связыванию выделяющейся фосфорной кислоты новыми порциями аммиака и выпадением в осадок ДКФ, который обладает меньшей растворимостью. Так, ПР МКФ и ДКФ составляют $1 \cdot 10^{-3}$ и $2,7 \cdot 10^{-7}$ соответственно [186].

Формирование в пульпе сопряженной системы $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, обладающей буферными свойствами, стабилизирует рН на определенном участке процесса, соответствующем $\text{pH} \approx 3$. Рост рН наблюдается в области, соответствующей практически полному исчерпанию дигидрофосфата кальция и вступлению в реакцию дигидрофосфата аммония (реакции 3.3-3.7).

Поскольку весь фосфат в форме $[\text{HPO}_4^{2-}]$ связан в малорастворимый ДКФ, состав жидкой фазы представлен, главным образом, неизрасходованным нитратом кальция и нитратом аммония. Дальнейшая нейтрализация такой пульпы приводит к ретроградации фосфора по реакции (3.8-3.9).

Избыточный нитрат кальция является нежелательным компонентом удобрений, ухудшая их физические и механические свойства [20]. 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 (реакция 3.4) позволяет связать весь избыточный кальций в ДКФ, однако фосфор в удобрении получается только в усвояемой форме. Добавка избытка фосфорной кислоты (реакция 3.7) позволяет получить удобрение с содержанием фосфора так же в водорастворимой форме.

Зависимость кислотности пульпы от глубины аммонизации на конечной стадии аммонизации изучалась при введении в реакционную смесь рассчитанных количеств аммиака с потенциометрическим контролем рН.

Вид зависимости рН раствора от соотношения форм фосфатов в процессе аммонизации для систем с добавкой дополнительного количества фосфорной кислоты до массового отношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,56$ (такое отношение позволяет получить сбалансированный продукт с содержанием NPK 14:14:14) (реакция 3.5) представлен на рис. 3.1. На конечной стадии аммонизации фазовый состав системы представлен, главным образом, ДКФ, МАФ, нитратом аммония. В состав жидкой фазы входят МАФ и аммиачная селитра. Характерный для такого состава рН соответствует распределительной диаграмме (рис. 3.23).

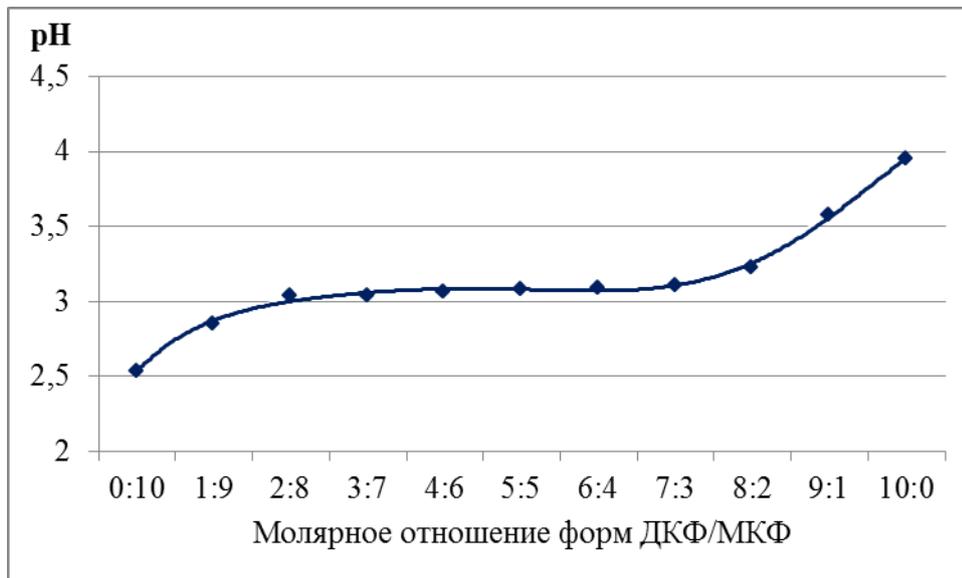


Рисунок 3.23. Зависимость рН пульпы от соотношения форм фосфатов.

Реакция (3.16) является гетерогенной и протекает не мгновенно. При добавлении в реакционную массу аликвоты аммиака наблюдается скачкообразный рост рН, обусловленный связыванием растворенных дигидрофосфатов в гидрофосфаты, после чего рН плавно снижается по мере протекания реакции (3.16) (рис. 3.19). Процесс, идущий на участке снижения рН можно представить уравнением:



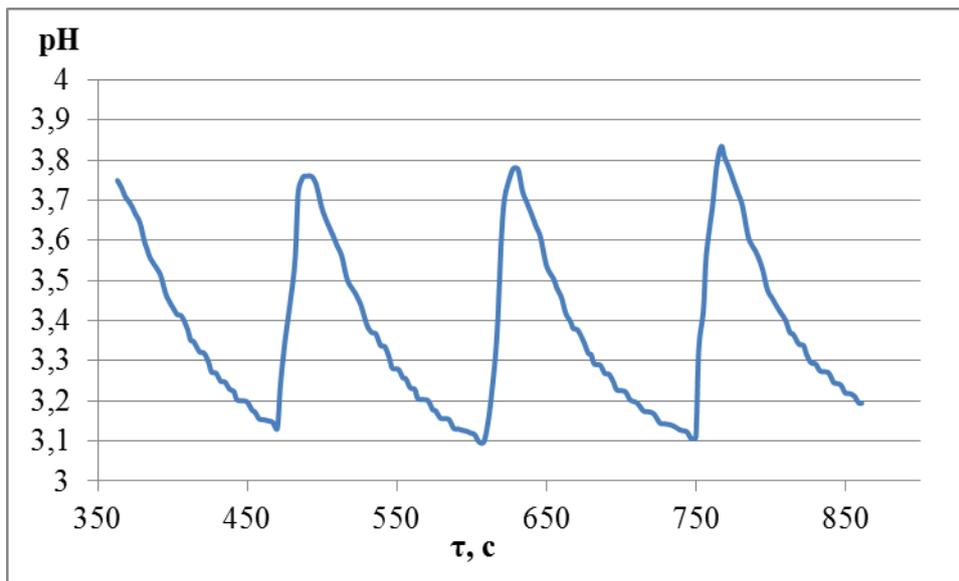


Рисунок 3.24. Изменение pH пульпы при ступенчатой подаче аммиака.

Резкое увеличение pH нежелательно, так как может привести к потере усвояемой части фосфора по реакциям (3.8-3.9), поэтому аммонизацию кислых пульп проводили при равномерной и медленной подаче аммиака в реакционную массу.

3.3.2. Реологические характеристики аммонизированных пульп

В процессе аммонизации происходит связывание водорастворимых соединений кальция в малорастворимый ДКФ, а так же фосфорной кислоты в МАФ и ДАФ, что сопровождается появлением новой твердой фазы. Помимо основных солей, формирующих состав удобрения, в твердую фазу выделяются комплексные фосфаты железа и алюминия (реакции 3.10-3.12), причем их образование начинается в более кислых областях pH, лежащих в пределах $pH = 1,5 \div 2$. Образование ДКФ начинается со значений $pH = 2,5$ и более. Вследствие появления дополнительной твердой фазы меняется отношение Ж:Т, что оказывает существенное влияние на реологические характеристики реакционной массы. При этом, с выделением кристаллической фазы пульпа приобретает более ярко выраженные тиксотропные свойства, что говорит о развитой поверхности образующихся кристаллов и структурировании дисперсной системы.

В целях приближения условий ведения процесса к промышленным и поддержания определенной влажности пульпы на протяжении все стадии аммонизации, аммонизацию проводили газообразным аммиаком, барботируемым через пульпу. Подача аммиака контролировалась расходомером. Периодический контроль значения рН осуществляли путем потенциометрического измерения кислотности пробы, отобранной из реакционной массы и разведенной в отношении 1:10.

С практической точки зрения интерес представляют собой те участки переработки пульпы, где ее реологические характеристики могут вызвать наибольшие затруднения в процессе ее переработки.

Для исследования реологических характеристик были выбраны две «крайние» системы. а) Пульпа, полученная азотнокислотным разложением без введения дополнительных компонентов, дальнейшая переработка которой дает удобрение с минимальной суммой питательных веществ ($\Sigma \approx 28\%$, NPK = 12:8:8). б) Пульпа, полученная азотнофосфорнокислотным разложением без стадии фильтрации, при котором добавка фосфорной кислоты соответствовала получению удобрения с максимальной суммой питательных веществ ($\Sigma \approx 45\%$, NPK = 15:15:15) согласно гл. 2.3 расчетная часть. Получение еще более концентрированных удобрений ($\Sigma \approx 48\%$, NPK = 16:16:16; $\Sigma \approx 51\%$, NPK = 17:17:17) достигается удалением нерастворимого остатка после стадии азотнокислотного разложения, однако вследствие удаления инертной твердой фазы реологические свойства такой системы улучшаются, и значения ее вязкости во всех точках не превышают таковых в выбранном интервале исследуемых систем.

Аммонизацию вели до значения рН = 4,5, при этом отмечалось значительное и резкое загустевание пульпы при достижении интервала мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,5-0,7$, что соответствовало интервалу рН = 2,5-3,0. После прохождения этого «порогового» значения, при дальнейшей аммонизации до значения рН = 4,5 не наблюдалось дальнейшего увеличения вязкости пульпы. Увеличение числа оборотов мешалки способствовало разжижению пульпы, что подтверждается реологическими кривыми течения.

Для изучения реологических характеристик выбирались практически значимые участки процесса аммонизации: начальная стадия процесса, область резкого роста вязкости и конец процесса при достижении заданного значения рН. С этой целью при достижении пульпой заданного параметра необходимый объем пульпы отбирали, термостатировали в измерительной ячейке и измеряли вязкость при различных скоростях деформации сдвига.

На рис. 3.25 представлены зависимости вязкости от скорости деформации сдвига при различных значениях рН для пульпы без введения дополнительных компонентов.

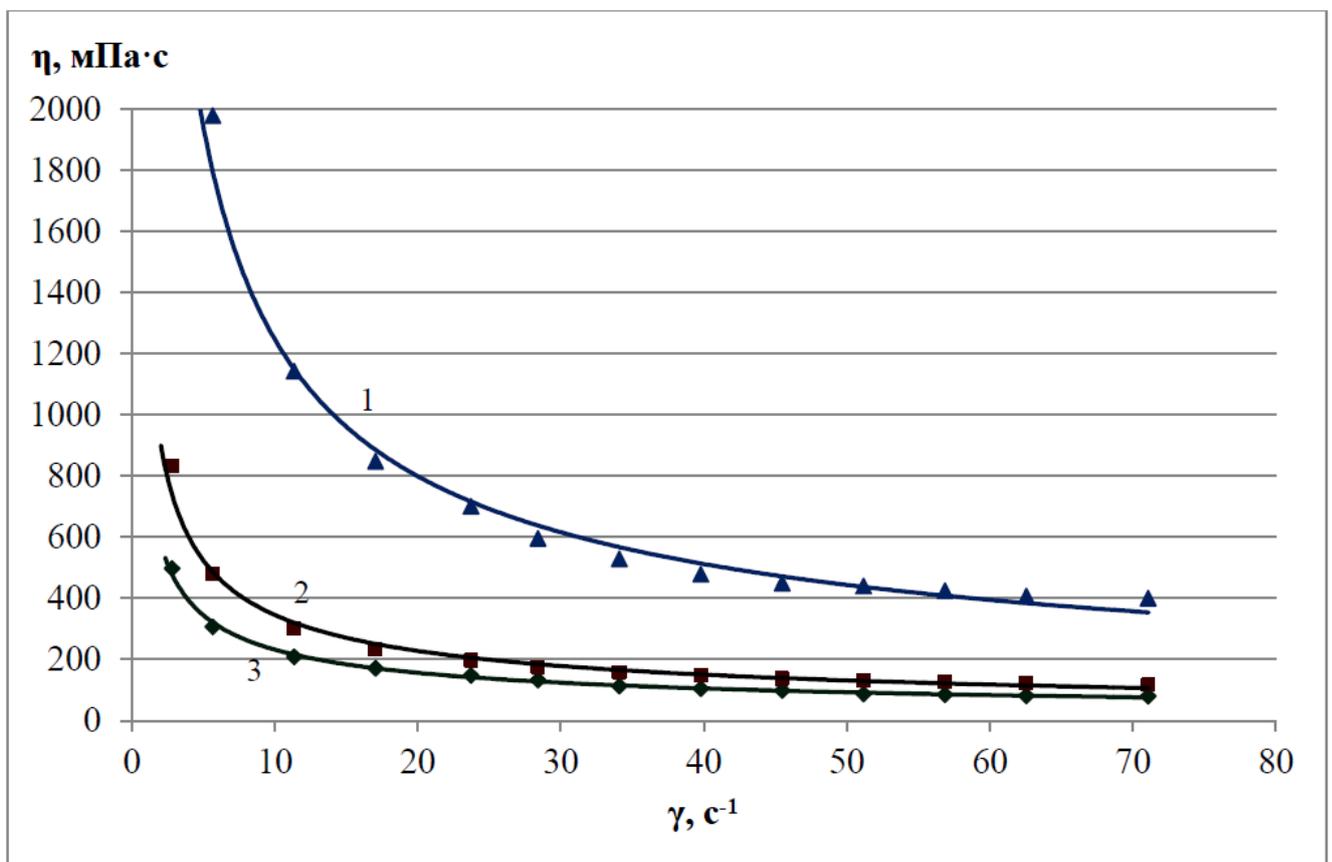


Рисунок 3.25. Зависимость вязкости азотнокислотной пульпы от скорости деформации сдвига при различных рН. 1 – пульпа при рН = 3,0; 2 – пульпа при рН=1,8; 3 – исходная кислая пульпа. Влагосодержание 40%.

Для исходной кислой пульпы рН не указывается ввиду недостоверности его определения. В пульпе присутствует 20% избыток сильной кислоты, что само по себе делает значение рН < 0, в дополнение к этому пульпа представляет собой

систему, содержащую, помимо нерастворимого осадка, концентрированный вплоть до насыщенного раствор различных солей, что создает значительную ионную силу, оказывающую сильное влияние на активность $[H^+]$.

Загустевание, а в отдельных случаях «схватывание» пульпы служит причиной нарушения режима работы перемешивающего и перекачивающего оборудования. Одним из наиболее эффективных способов снижения вязкости пульпы является ее увлажнение. Практически значимым является то компромиссное значение влажности, которое позволяет обеспечить необходимую текучесть пульпы при сохранении допустимых энергозатрат на последующих стадиях удаления влаги. Таким ориентировочным значением может служить величина влажности, при которой значение вязкости пульпы $\eta \leq 1000$ мПа·с при скорости сдвига $\gamma = 10$ с⁻¹.

В целях установления зависимости вязкости пульпы от влажности снимались кривые течения пульп с различным влагосодержанием. Объектом измерения была нейтрализованная пульпа, как имеющая максимальные значения вязкости. Нейтрализованная пульпа увлажнялась до определенного содержания влаги, тщательно перемешивалась и помещалась в измерительную ячейку реометра для съема реологических характеристик.

На рис. 3.26 представлены зависимости вязкости от скорости деформации сдвига при различных значениях влажности для пульпы без введения дополнительных компонентов (марка 12:8:8).

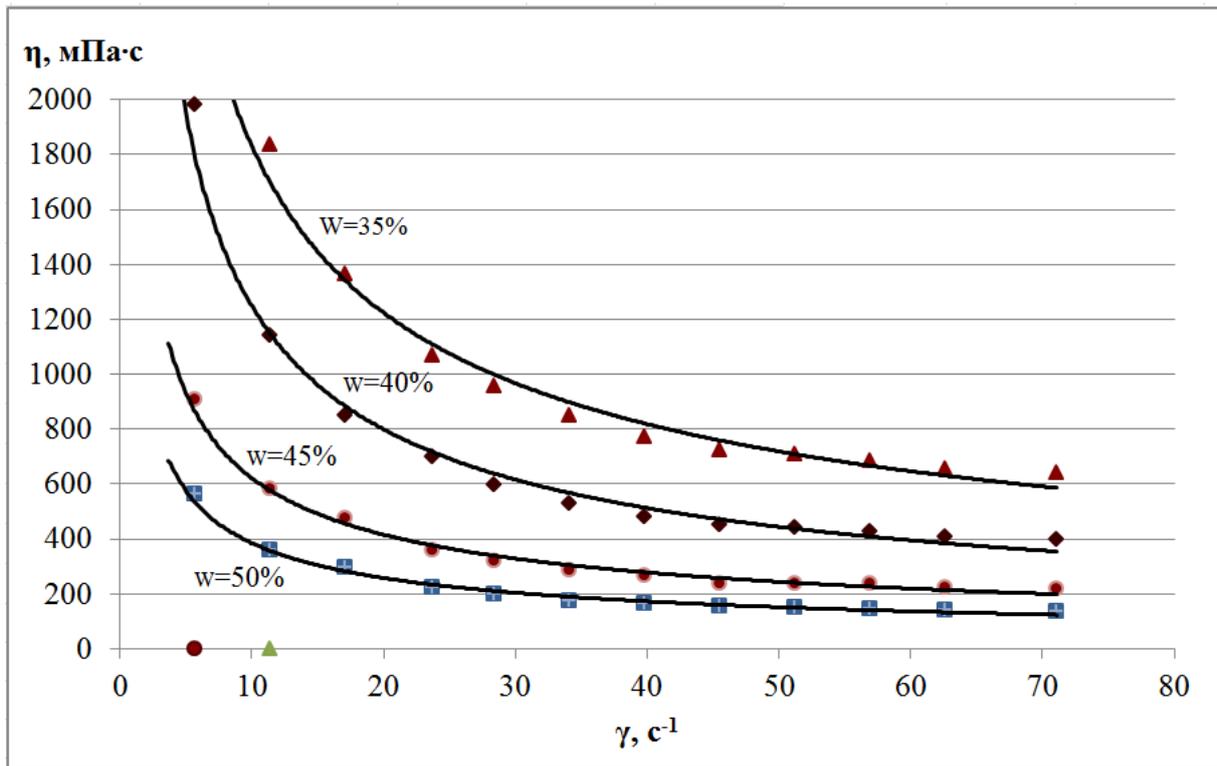


Рисунок 3.26. Зависимость вязкости азотнокислотной нефильтрованной пульпы без добавок при $\text{pH} = 3$ от скорости деформации сдвига для различных значений влагосодержания, w , %масс.

На рис. 3.27 представлены зависимости вязкости от скорости деформации сдвига при различных значениях влажности для предварительно отфильтрованной азотнокислотной вытяжки с добавкой фосфорной кислоты, соответствующей получению удобрения марки 15:15:15.

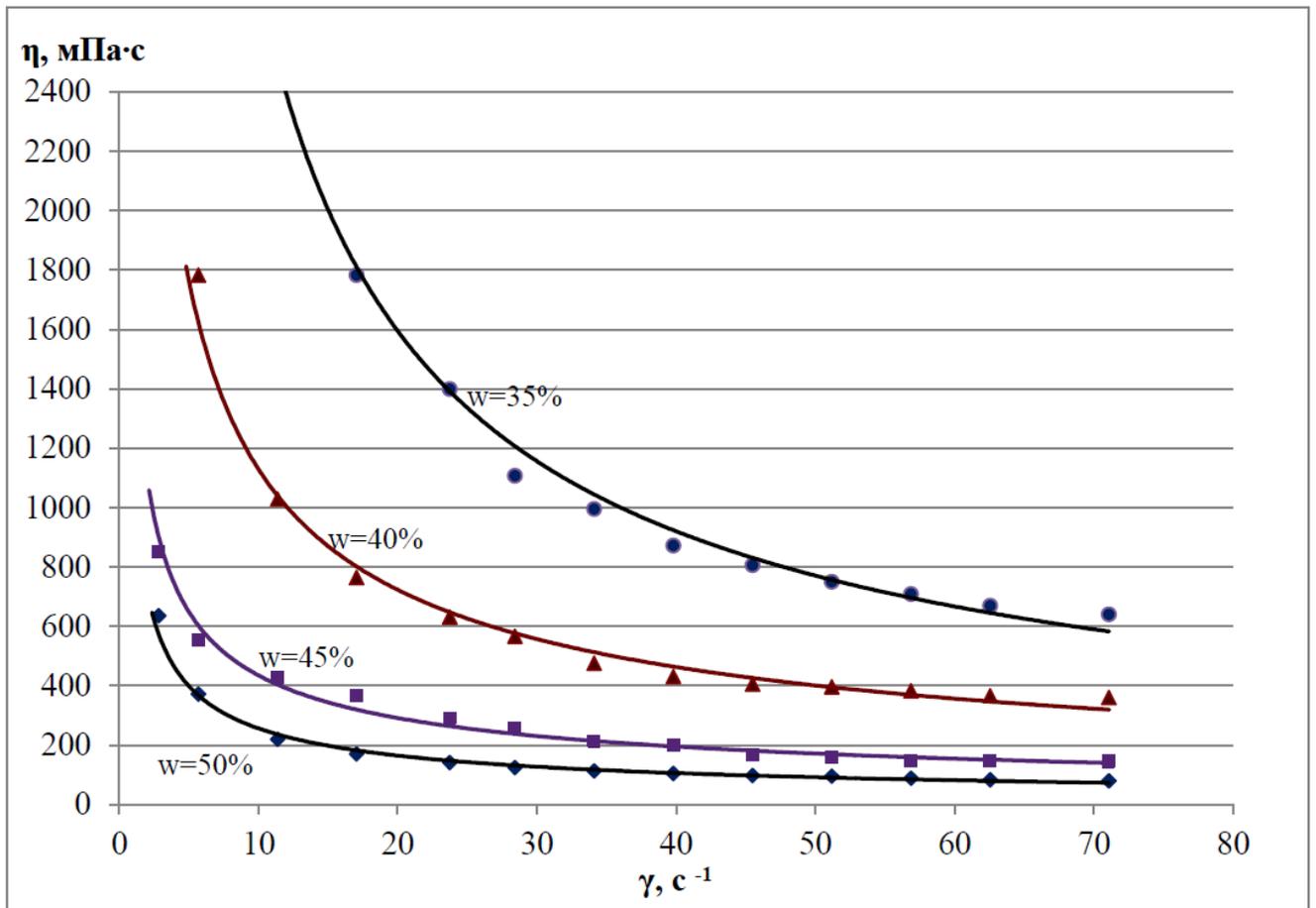


Рисунок 3.27. Зависимость вязкости фильтрованной аммонизированной пульпы с добавкой фосфорной кислоты от скорости деформации сдвига для различных значений влагосодержания, w , %масс, $pH = 3,0$.

Зависимость вязкости пульпы от влажности носит нелинейный характер, и за определенным пороговым значением влажности пульпа «схватывается». Так, пульпа с указанной выше добавкой фосфорной кислоты схватывалась в интервале $pH = 2,5-3,0$ при влажности 28-30%.

Целесообразно получить зависимость вязкости пульпы от влажности при предельно возможно низкой скорости деформации сдвига. Такой величиной считается скорость сдвига $\gamma = 10$ с⁻¹. Эта зависимость показана на рис. 3.28.

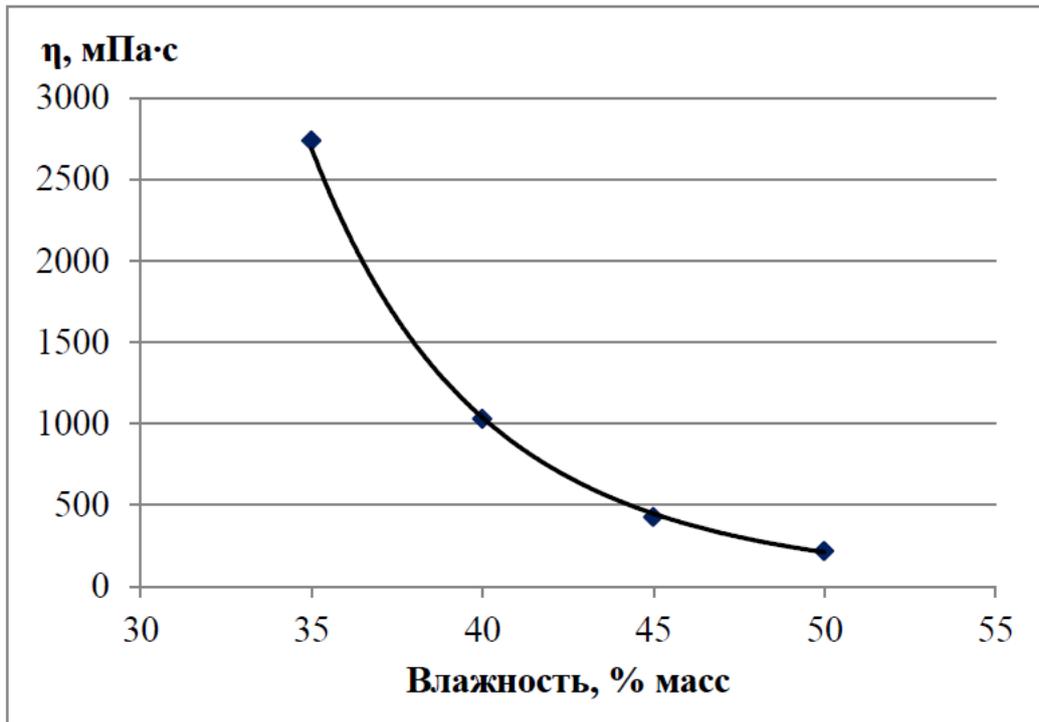


Рисунок 3.28. Зависимость вязкости фильтрованной пульпы с добавкой фосфорной кислоты при $\text{pH} = 3,0$ от влажности при скорости деформации сдвига $\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$.

На основании полученных данных выведены уравнения зависимости вязкости η , мПа·с, от влагосодержания w , % (масс), при скорости деформации сдвига $\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$ в полулогарифмических координатах $\ln \eta = f(w)$. По полученным уравнениям определены ориентировочные минимальные значения влажности w_{min} , % (масс), таб. 3.12, обеспечивающие минимально допустимую текучесть пульп.

Таблица 3.12. Зависимости вязкости пульп от влагосодержания

Пульпа	Уравнение	R^2	w_{min} , %
Не фильтрованная, без добавок	$y = -0,1113x + 11,432$	0,9998	40,6
Фильтрованная с добавкой H_3PO_4	$y = -0,1691x + 13,763$	0,9931	40,5

где $y = \ln \eta$, $x = w$, % масс.

При аварийной остановке насосов или мешалок в ходе перекачки или перемешивания суспензий необходимо учитывать возможность затвердевания пульпы

для систем, обладающих тиксотропными свойствами. Явление тиксотропии нередко свойственно поведению псевдопластичных тел. На предмет оценки тиксотропных свойств целесообразно рассматривать систему, обладающую самыми неблагоприятными реологическими характеристиками, т.е. минимальной влажностью и максимальной вязкостью. Такой выбор обусловлен тем, что по мере разбавления (увеличения влажности) структурированность суспензии ослабевает и тиксотропные свойства проявляются в меньшей степени.

На рис. 3.29. представлены кривые течения неполно аммонизированной пульпы с добавкой фосфорной кислоты при $\text{pH} = 3,0$ и влажностью 40%. Кривая (1) получена при увеличении скорости деформации сдвига пульпы, находившейся до приложения напряжения сдвига в состоянии покоя. Кривая (2) получена при снижении нагрузки, когда система находится в неравновесном состоянии. Различие значений вязкости между кривыми при одинаковых значениях скоростей сдвига говорит о наличии у системы тиксотропных свойств.

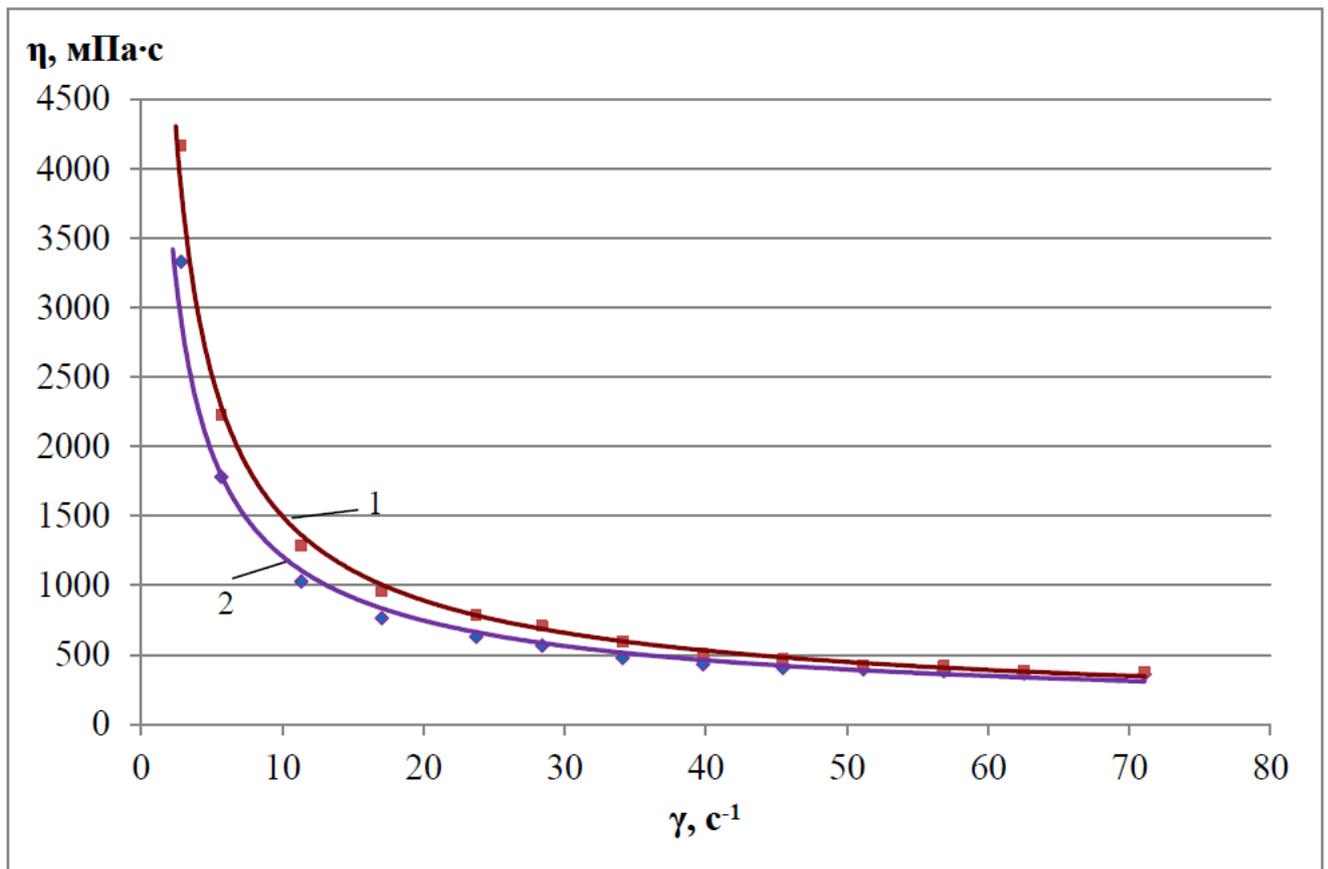
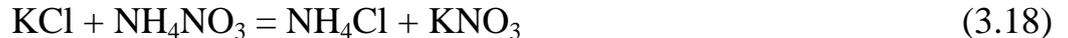


Рисунок 3.29. Обнаружение тиксотропии по петле гистерезиса кривых течения пульпы. Влагосодержание 40%, $\text{pH} = 3,0$.

По мере возрастания скоростей сдвига, в области максимально разрушенной структуры, кривые практически совпадают, поскольку система находится в состоянии, максимально удаленном от равновесия, и ее структура не успевает восстановиться. В области малых скоростей сдвига ($\dot{\gamma} < 10 \text{ с}^{-1}$) разница значений вязкости достигает 20-25%. Для систем с большим влагосодержанием явление тиксотропии, как и предполагалось ранее, ослабевает. Так, для системы с влажностью 45% и выше разница значений вязкости составляет менее 5% и лежит в пределах погрешности эксперимента.

3.3.3. Реологические характеристики аммонизированных пульп с добавкой хлорида калия

После завершения аммонизации в пульпу вводился дополнительный питательный компонент, хлорид калия. При этом частично происходит обменная реакция:



Количество добавки регулируется таким образом, чтобы выровнять отношение $\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ до 1:1. Влияние добавки хлорида калия на реологические характеристики пульп изучалось применительно к ранее выбранным системам.

Несмотря на введение твердофазного компонента и снижение влажности пульп в изучаемых системах наблюдалось снижение вязкости. Это объясняется совокупным влиянием различных факторов: эффектом увеличения растворимости малорастворимых веществ в присутствии постороннего электролита, известном как солевой эффект [188]. В качестве твердых фаз на момент ввода KCl в системах присутствуют нерастворимый остаток, являющийся инертным в отношении введенных добавок, и дикальцийфосфат, растворимость которого зависит от солевого состава пульпы. Таким образом, введение хлорида калия увеличивает растворимость дикальцийфосфата, уменьшая его содержание в твердой фазе и тем самым снижая вязкость. Низкая смачиваемость хлорида калия, содержащего

примеси флотореагентов [189] обеспечивает «скольжение» среды относительно внесенного компонента и, таким образом, положительно влияет на вязкость.

На рис. 3.30. представлены зависимости вязкости реакционных пульп от скорости сдвига до введения добавки KCl и после его введения.

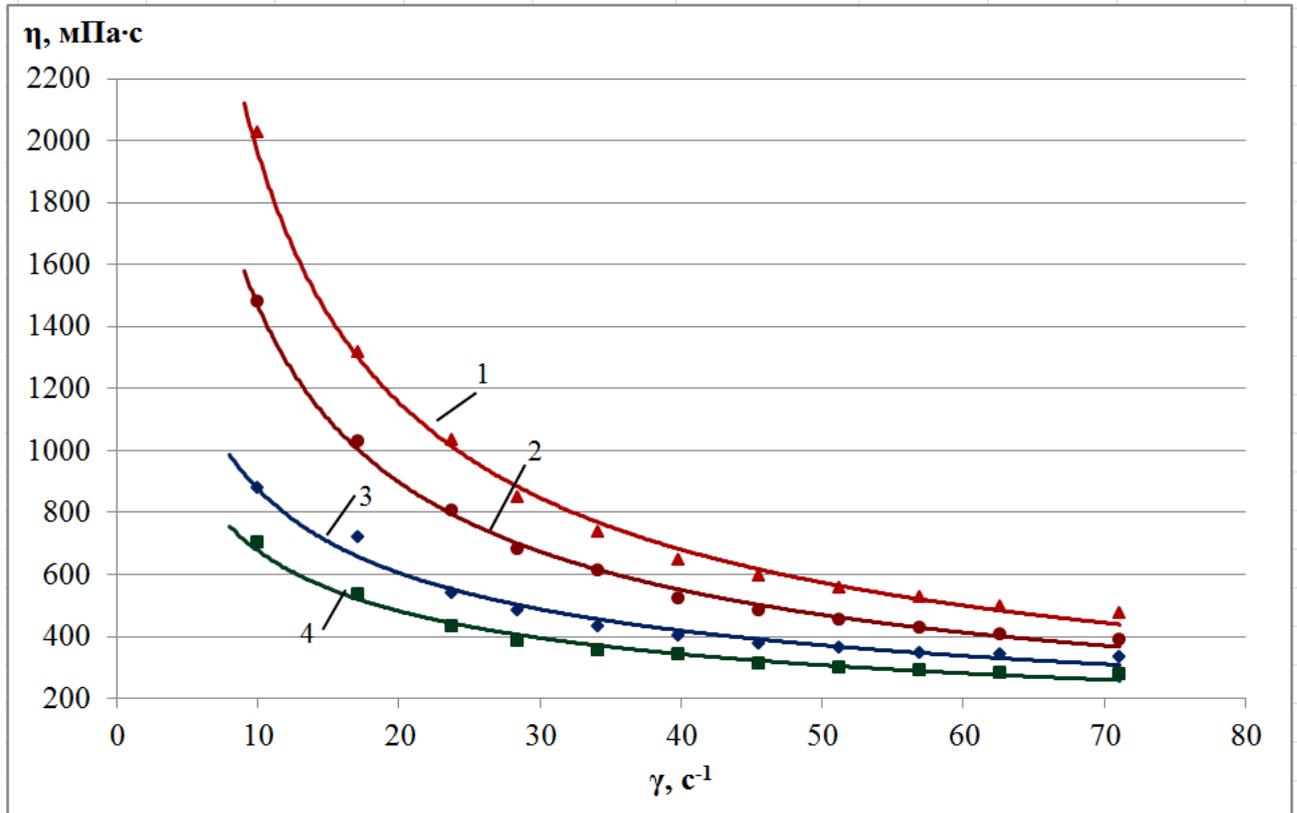


Рисунок 3.30. Зависимости вязкости реакционных пульп от скорости сдвига до и после введения добавки KCl. pH = 4,5. 1 и 2 – нейтрализованная фильтрованная NP-пульпа, обогащенная фосфорной кислотой, до и после добавления KCl, соответственно. 3 и 4 – нейтрализованная нефилтрованная NP-пульпа без добавок фосфорной кислоты до и после добавления KCl, соответственно.

Представленные зависимости соответствуют пульпам с исходной влажностью 35%. Тот же эффект снижения вязкости при добавлении хлорида калия наблюдался для пульп обоих типов во всем выбранном диапазоне влажности (35-50%). Таким образом, реологические характеристики реакционных пульп определяются, главным образом, стадией аммонизации, на которой значения вязкости достигают максимальной величины. Последующая добавка хлорида калия не

ухудшает реологические характеристики нейтрализованных пульп во всем выбранном диапазоне содержания целевых компонентов и влаги.

3.3.4. Зависимость реологических характеристик аммонизированной пульпы от температуры

В ходе аммонизации происходит разогревание реакционной массы. Влияние температуры на реологические характеристики пульп изучалось на примере пульпы, аммонизированной до $\text{pH} = 4,5$ с добавлением фосфорной кислоты и влажностью 40%. Вязкости пульп измерялись при температурах 25, 50, 70 °С. Интервал температур выбран исходя из приближения к реальным условиям ведения процесса.

С ростом температуры вязкость пульп снижается, при этом для области малых скоростей сдвига характерна более выраженное влияние температуры на вязкость, чем в области максимально разрушенной структуры. При этом, влияние температуры на вязкость сравнительно невелико (рис. 3.31). Это может быть объяснено снижением отношения Ж:Т , которое происходит в силу снижения растворимости дикальцийфосфата с ростом температуры и, таким образом, расширению поля его кристаллизации в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Отрицательный температурный коэффициент растворимости дикальцийфосфата оказывает нивелирующее действие на понижение с ростом температуры вязкости жидкой фазы.

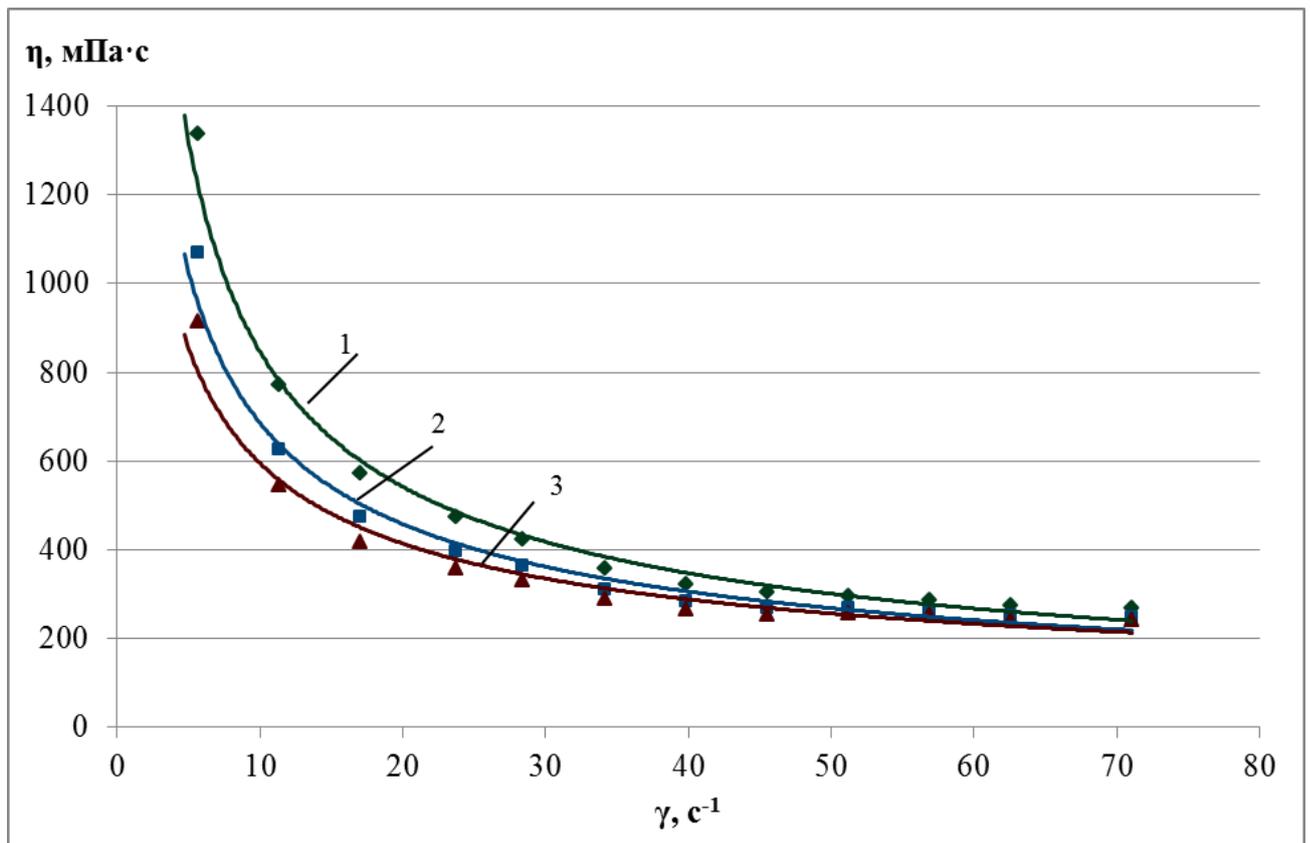


Рисунок 3.31. Зависимость вязкости аммонизированной пульпы с отношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$ от температуры. 1 – 25; 2 – 50; 3 – 70 °С.

Содержание дикальцийфосфата в пульпе при указанном значении pH в пульпе, обогащенной фосфорной кислотой до масс. отношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$ [105] (стехиометрическое отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1$), является максимальным, таким образом, в данных условиях он оказывает наибольшее сдерживающее влияние на изменение вязкости с ростом температуры. Отсюда можно сделать вывод, что для удобрений других марок, с меньшей степенью конверсии кальция или меньшим удельным содержанием дикальцийфосфата, температура будет оказывать большее влияние на вязкость (в сторону ее снижения).

Таким образом, изменение температуры в ходе аммонизации не оказывает отрицательного влияния на реологические характеристики аммонизированных пульп.

3.4. Гранулирование и сушка. Физико-механические свойства и химический состав NPK-удобрений

К форме выпуска удобрений и их физико-химическим характеристикам предъявляется ряд требований. Так, регламентируются размер гранул и их механическая прочность. Не менее важной характеристикой является гигроскопичность, от которой зависят способы затаривания, хранения и транспортировки продукта.

3.4.1. Гранулирование и сушка NPK-удобрений

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

Гранулирование удобрений проводилось на лабораторном барабанном грануляторе-сушилке при температуре 70 °С. Порошок, поступающий на гранулирование, увлажнялся до 15-20 % (масс). Полученные гранулы отсеивались на ситах, товарная фракция (2-4 мм) отбиралась, оставшиеся гранулы нетоварной фракции измельчались и возвращались в гранулятор. Полученный гранулированный продукт высушивали в сушильном шкафу до остаточной влажности $1,0 \pm 0,2\%$ (масс) при температуре 75 °С.

3.4.2. Прочность гранул и гигроскопические характеристики продуктов

Метод определения статической прочности гранулированных удобрений устанавливается ГОСТ [190]. Из высушенных удобрений отбирались 20 гранул регламентируемого размера 3÷4 мм и формы, наиболее близкой к сферической.

Определение предельной силы, необходимой для разрушения гранул, производилось с помощью прибора ИПГ-1М.

Гигроскопическую точку удобрений определяли двумя методами. По первому методу, известному как метод Пестова, помещали взвешенные с точностью до четвертого знака гранулы удобрений диаметром 2-4 мм в атмосферу с определенной влажностью с последующим измерением скорости поглощения влаги, отнесенной к единице поверхности вещества, $\text{г}/100\text{см}^2$ [191]. Измерения проводились при относительной влажности h_a : 71%; 81% и 93%, создаваемой растворами серной кислоты в гигростатах, и температуре 25 °С. Время выдержки бюкса в гигростате составляло 180 мин.

Гигроскопическая точка определяется линейной экстраполяцией зависимости $\Delta m = f(h)$ до пересечения с осью абсцисс (рис. 3.27).

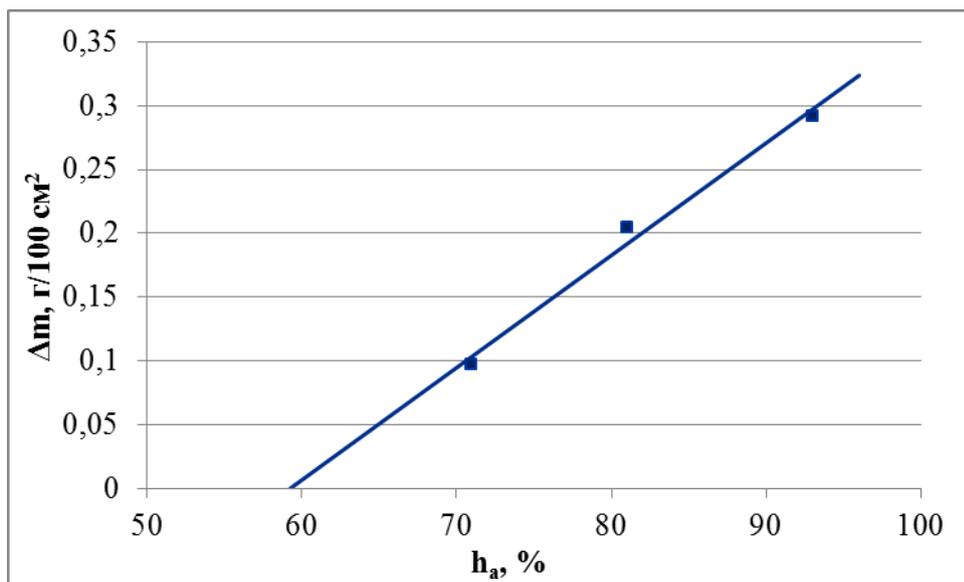


Рис. 3.32. Определение гигроскопической точки по Пестову для удобрения марки 15:15:15.

Согласно [3], ошибка определения гигроскопичности по методу Пестова может достигать 20% (отн), поэтому полученные данные использовались как ориентировочные.

Более точно установить гигроскопические характеристики позволяет определение коэффициента гигроскопичности. Для определения коэффициента гигро-

скопичности [3] образцы удобрений предварительно высушивали при 60 °С до постоянной массы, измерения поглощения влаги через определенные промежутки времени проводились при температуре 25 °С и относительной влажности воздуха 81%. Коэффициент гигроскопичности γ , мольН₂О/кг·ч, рассчитывали по уравнению [190]:

$$\gamma = - \frac{W_1^2}{\tau_1(2W_1 - W_2)} \ln\left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right) \quad (3.17)$$

где

W_1, W_2 – влажности образца, мольН₂О/кг, после времени выдержки 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 составила 1,6% отн.

В литературе [191] приводится зависимость между коэффициентом гигроскопичности γ и гигроскопической точкой h , выражаемая эмпирическим уравнением:

$$\gamma = 2,5[10^4 h^{-2} - 1] \quad (3.18)$$

Установленные гигроскопические и физико-механические характеристики образцов НРК-удобрений представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13. Гигроскопические и физико-механические характеристики образцов НРК-удобрений.

Марка НРК	γ , е.г., мольН ₂ О/(кг·ч)	h , % отн. влажности воздуха	Статическая прочность, МПа	Влажность, % масс
12:8:8	4,49	60	3,2	0,9
10:10:10	4,10	61	3,3	0,9
14:14:14	4,28	61	3,6	1,0
15:15:15	4,84	58	3,6	1,0

Удобрения марок от 12:8:8 до 15:15:15 согласно шкале гигроскопичности твердых продуктов [192] относятся к I классу гигроскопичности и характеризуются как гигроскопичные, не требующие затаривания или поверхностной обработки.

Получение удобрения марки 15:15:15 включало стадию фильтрации нерастворимого остатка. По своему коэффициенту гигроскопичности оно более гигроскопично, чем менее концентрированные марки. Такую разницу в гигроскопических характеристиках можно объяснить тем, что в нефiltroванных марках удобрений нерастворимая инертная фаза распределяется, в числе прочего, так же и на поверхности гранулы, служа препятствием для проникновения влаги к поверхности гранулы и внутрь ее.

Удобрение марки 12:8:8 содержит наибольший процент инертной фазы, однако его коэффициент гигроскопичности несколько выше, чем у марок 14:14:14 и 15:15:15. Это можно объяснить химическим составом удобрения, включающего балластный нитрат кальция, который ухудшает гигроскопические характеристики. В удобрениях более высоких марок избыточный кальций конвертирован в малорастворимый негигроскопичный дикальцийфосфат, что улучшает гигроскопические характеристики удобрения, несмотря на снижение удельной доли инертной фазы. Присутствием большей удельной доли ДКФ в удобрении марки 14:14:14 объясняются его несколько лучшие гигроскопические характеристики по сравнению с маркой 15:15:15.

Вместе с тем, инертная фаза, улучшая гигроскопические характеристики, несколько снижает прочность гранул. Это можно объяснить тем, что инертная фаза не образует «солевых мостиков» с водорастворимыми фазами удобрений, и ее включения можно рассматривать как некоторую дефектность структуры гранулы.

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

Полученные удобрения анализировались на содержание целевых компонентов и примесей с помощью химического и физико-химического методов анализа. Химический анализ проводился согласно методической части. Фазовый состав изучался с помощью рентгеновского дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX – 2500 (Япония) с медным монохроматором, при CuK_α -излучении с длиной волны $\lambda = 1,5418\text{Å}$. Съемка осуществлена в интервале углов 2Θ от 0 до 70° с шагом $0,02^\circ$. Обработка рентгенограмм проводилась с на основании баз рентгенографических данных ICDD-PDF.

Результаты химического анализа проб удобрений приведены в таблице 3.2. Рентгенограммы (рис. 3.33, 3.34) выполнялись для образцов удобрений марок 12:8:8 и 15:15:15. В качестве основных фаз в удобрениях присутствуют дикальцийфосфат, моноаммонийфосфат, нитраты и хлориды аммония и калия, образовавшиеся в результате реакции (3.18).

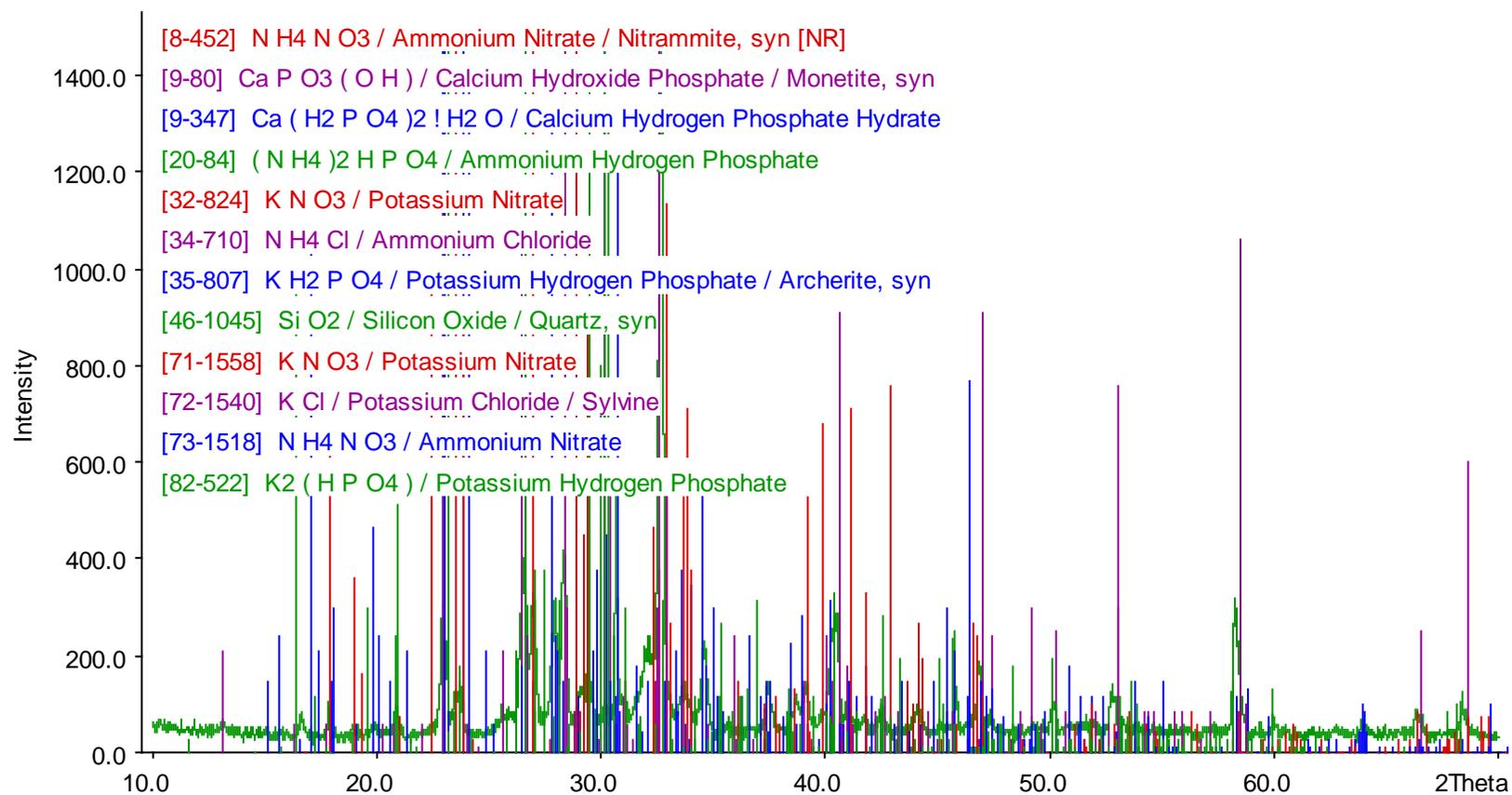


Рисунок 3.33. Рентгенограмма удобрения марки 12:8:8, полученного без стадии фильтрации нерастворимого остатка.

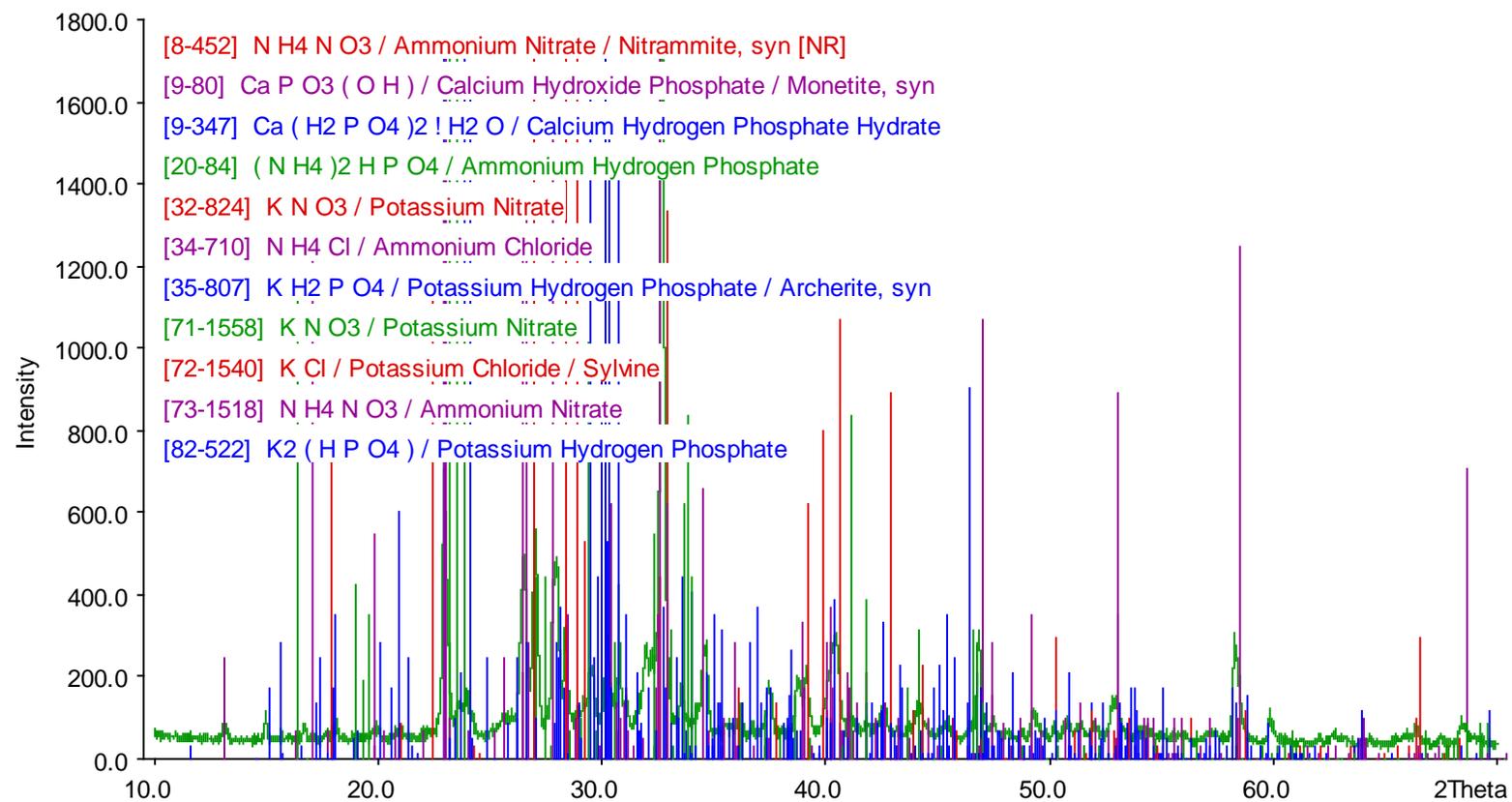


Рисунок 3.34. Рентгенограмма удобрения марки 15:15:15, полученного со стадией фильтрации нерастворимого остатка.

Таблица 3.14. Химический состав NPK-удобрений.

Марка NPK	Σ NPK, % масс	P ₂ O ₅ , % масс			$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{вод}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	K ₂ O, % масс	N _{общ.} % масс
		общ.	усв.	вод.	% отн	% отн		
12:8:8	27,7	7,76	7,33	0,43	97,16	5,54	7,98	11,96
10:10:10	31,2	10,27	10,15	1,73	98,83	16,85	10,34	10,62
14:14:14	41,71	13,89	13,66	3,41	98,34	24,55	13,91	13,91
15:15:15	44,86	14,97	14,72	6,71	98,33	44,82	14,97	14,92

На рис. 3.35 приведена технологическая схема процесса получения NPK-удобрений. Фосфорит из бункера 1 поступает на ленточный весовой дозатор 2, и далее в реактор 3а. В последнем происходит ступенчатое разложение сырья. Жидкая пульпа поступает на карусельный вакуум-фильтр 4, промывные воды с которого смешиваются с поступающей на разложение кислотой. В случае реализации схемы производства без стадии фильтрации узел 4 исключается. Далее реакционная масса поступает в реакторы аммонизации 3б, при этом в первый реактор вводится дополнительная фосфорная кислота, в последний – хлорид калия. Из последнего реактора насосом 5 пульпа перекачивается в аппарат БГС 7. Гранулированный продукт поступает с элеватора 9 на грохот 10, товарная фракция охлаждается на барабане 12 и поступает на склад, крупная фракция после дробилки 11 и пылевидная из циклона 8 поступают в голову процесса гранулирования в качестве ретура.

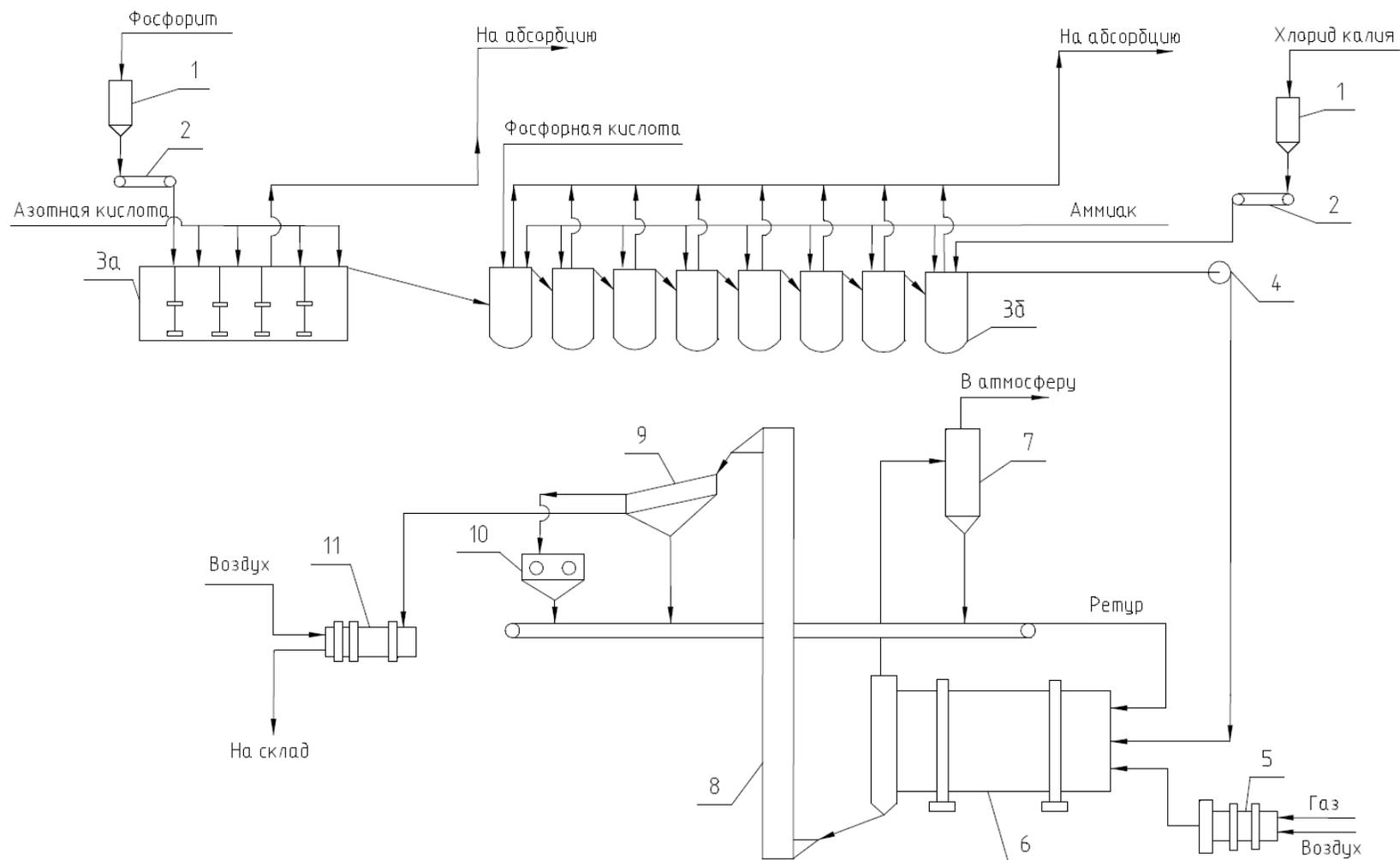


Рисунок 3.35. Технологическая схема процесса получения NPK-удобрений. 1 – бункеры сырья, 2 – весовые дозаторы, 3а, 3б – реакторы, 4 – центробежный насос, 5 – топка, 6 – БГС, 7 – циклон, 8 – элеватор, 9 – грохот, 10 – дробилка, 11 – охлаждающий барабан.

ВЫВОДЫ

1. Показана неэффективность обогащения руды путем химического выщелачивания примесей слабыми органическими кислотами. Установлено, что полумторные оксиды экстрагируются в 4-5 раз медленнее, чем CaO и P_2O_5 , увеличение времени экстракции отрицательно сказывается на составе кислотной вытяжки.

2. Изучение процесса пенообразования при разложении показало, что его снижения можно достичь путем применения разбавленных кислот на стадии разложения в сочетании с их ступенчатой подачей.

3. Исследовано влияние температуры и концентрации азотной кислоты на процесс разложения сырья, получено математическое описание процесса.

4. Изучение реологические характеристики пульп, получаемых в ходе переработки низкосортного фосфатного сырья на стадиях кислотного разложения, аммонизации и введения калийной добавки, показало псевдопластичный характер течения пульп.

5. На основании экспериментальных данных о влиянии влажности, температуры и химического состава на реологические свойства пульп определены значения влагосодержания, обеспечивающие минимально допустимую текучесть пульп при $\text{Ж:Т}=2:3$.

6. Разработаны условия получения сложных удобрений из низкосортных фосфоритов Полпинского месторождения, отличающихся составом и содержанием питательных веществ, определены расходные коэффициенты сырья для получения различных марок удобрений и получены лабораторные образцы продукции. Повышения содержания питательных веществ можно достичь путем отделения инертной фазы.

7. Изучены физико-механические свойства полученных гранулированных продуктов, которые по влажности, гигроскопичности и прочности соответствуют требованиям, предъявляемым к товарной продукции нитроаммофосфатам.

8. Предложена принципиальная технологическая схема переработки бедного сырья полпинского месторождения на сложные NPK-удобрения марок 12:8:8 и 10:10:10.

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, Philip Maxwell. The evolution and prospects of the phosphate industry // *Miner Econ*, 2011, 24, pp.15–27.
3. Стадницкий Г.В. Экология. Учеб. пособие для вузов / Стадницкий Г.В., Родионова А.И.– 3-е изд. – СПб.: Химия, 1997. - 240 с.
4. Steen, I. Phosphorus availability in the 21st century. *Phosphorous & Potassium*. Issue No: 217, 1998, pp. 25–31.
5. Tweeten, L. *Agricultural Policy Analysis Tools for Economic Development*; Westview Press: Boulder, CO, USA, 1989; ISBN: 0813377463, pp. 396.
6. Fixen, P.E. World fertilizer nutrient reserves – A view to the future. *Better Crops* 2009, 3, pp. 8-12.
7. Smit, A.L.; Bindraban, P.S.; Schröder, J.J.; Conijn, J.G.; van der Meer, H.G. *Phosphorus in Agriculture: Global Resources, Trends and Developments*. Report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality. Plant Research International, Wageningen University: Wageningen, The Netherlands, September 2009. 36 p.
8. Van Vuuren D.P., Bouwman A.F., Beusen A.H.W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion // *Global Environmental Change*. 2010. No 20. p. 428–439.
9. Ангелов А.И. Возможности промышленности фосфорных удобрений в обеспечении продовольственной безопасности России / Ангелов А.И., Левин Б.В., Барбашин А.А. // *Мир серы, N, P и K*. - 2005. - Вып. 5. - С. 3-8.
10. Haarr, A. The reuse of phosphorus. *Eureau Position paper EU2-04-SL09*. 2005. pp. 1–2.

11. Соболев Н.В. Переработка низкосортного фосфатного сырья с получением удобрений, обогащенных серой, кальцием и магнием: дисс. ...канд. техн. наук., М., - 2007. - 142 с.
12. Комаров В.И. Оценка применения фосфоритной муки и динамика фосфатного режима почв. / Комаров В.И., Комарова Н.А., Гришина А.В. // *Агрехимический вестник*. № 6 –2008, - с. 32-34.
13. Родионов С.М., Роганов Г.В. Минеральное сырье Дальнего Востока и проблемы его освоения. *Тихоокеанская геология*, 2006, т. 25, №1, с. 81-89.
14. Карпова М.И. Фосфориты России: состояние, проблемы, стратегия развития МСБ / Карпова М.И., Фахрутдинов Р.З., Непряхин А.Е., Межуев С.В. // *Разведка и охрана недр*. - 2009. - №10. - С. 33-37.
15. Непряхин А.Е. Фосфатно-сырьевая база России: новые технологии и перспективы освоения / Непряхин А.Е, Сенаторов П.П., Карпова М.И. // *Горная техника*. - 2009. - №4. - с. 136-144.
16. Mozheiko F. F., Goncharik I. I., Potkina T. N. Activation of Phosphorite Powder in the Presence of Physiologically Acid Additives // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, Vol. 84, No. 6, pp. 916–920.
17. Straaten, P.V. *Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa*. (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya. 2002. pp. 7–24. 338 p.
18. Straaten, P.V. *Agrogeology, The Use of Rocks for Crops*. Enviroquest (pub.). 2007. Chapter 4. pp. 87–164.
19. Удобрения, их свойства и способы использования / Под ред. Д.А. Коренькова. – М.: Колос, 1982. – 415 с.
20. Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. - 1987. - 464с.
21. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Копылев Б.А., - Л.: Химия, - 1981. - 224 с.

22. Вольфович С.И. Основы производства фосфорной кислоты сернокислотным методом / Вольфович С.И., Воскресенский С.К., Соколовский А.А. // Тр. НИУИФ.-М.: - 1940. - вып. 153. – С. 12-42.
23. Смирнов А.И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов / Смирнов А.И. -М.: Недра, - 1972.
24. Вольфович С.И. Электронно-микроскопическое исследование природных фосфатов / Вольфович С.И., Гришпан Л.Б., Шехтер А.Б.. // Доклады АН СССР. - 1952. - т. 85. - № 1. - с. 137- 140.
25. Марголис Ф.Г. Производство комплексных удобрений / Марголис Ф.Г., Унанянц Т.П. – М.:1. Химия, - 1968. – 204 с.
26. Хохлов А.В. География мировой фосфатной промышленности / Хохлов А.В. // Консалтинговая компания «Влант», - 2001, - 41 с.
27. Ангелов А.И., Левин Б.В., Черненко Ю.Д. Фосфатное сырье. Справочник. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр". -2000. - 120 С.
28. U.S. Geological Survey, 2014, Mineral commodity summaries 2014: U.S. Geological Survey, 196 p.
29. U.S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p.
30. U.S. Geological Survey, 2016, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 202 p.
31. U.S. Geological Survey, 2016, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p.
32. Ангелова М. А. Динамика и прогноз мирового производства фосфатного сырья. / Ангелов М.А. // Химическая промышленность. 1997, - № 3, - С. 163-170.
33. Левин Б.В. Актуальное положение, перспективы развития производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России / Левин Б.В. // Мир серы, N, P и K, - выпуск 3, - 2007. - с. 14-23.
34. Фахрутдинов Р.З. Минерально-сырьевая база фосфатного сырья России: состояние, проблемы и пути развития / Фахрутдинов Р.З., Карпова М.И.,

Садыков И.С., Туманова Т.Р., Межуев С.В. // Разведка и охрана недр. – 2005. – №9. - С. 11-15.

35. Боярко Г.Ю. Бирикээнское месторождение фосфатов / Боярко Г.Ю. // Известия Томского политехнического университета. - 2005. - Т. 308. - № 1, - с. 34-39.

36. Минеральные ресурсы Красноярского края. Кадастр месторождений полезных ископаемых / под ред. С.С. Сердюка. Красноярск: РИЦ КНИИГиМС, 2002. – 582 с.

37. Антипов С.В. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / Антипов С.В., Соколов М.Т. // Журнал прикладной химии. – 2007. - 80. - Вып. 1. - С. 20-24.

38. Бабкин В. В. Фосфорные удобрения России / Бабкин В. В., Бродский А. А. // М.: ТОО «Агрохим-принт», - 1995, - 464 с.

39. Казак В.Г. Направления использования низкосортного фосфатного сырья в производстве фосфорных и фосфорсодержащих удобрений / Казак В.Г. // Мир серы, N, P и K., - 2005. - Вып. 1. - С. 13-17.

40. Петропавловский И.А. Исследование состава и реакционной способности бедного фосфатного сырья / Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Ряшко А.И. // Высокие технологии и фундаментальные исследования. Т.4: сборник трудов Десятой международной научно-практической конференции "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности". 09-11.12.2010, Санкт-Петербург, Россия / под ред. А.П. Кудинова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, - 2010. – С. 246-247.

41. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / Кармышов В.Ф. // М.: Химия, - 1983. - 304 с.

42. Акимова А.В. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2011 году» / Акимова А.В., Березнер О.С., Дудкин Н.В., Егорова И.В., Забродский Г.С., Игревская Л.В., Калита В.А., Криштопа О.А. - Москва, - 2012. - 333 с.

43. Лапушкин В.М. Современное состояние и перспективы развития применения минеральных удобрений в России / Лапушкин В.М., Торшин С.П., Кидин В.В. // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». Сост. В.И. Суходолова; НИУИФ. М., - 2015. - С. 5-11.

44. Bedada W., Karlton E., Lemenih M., Tolera M. Long-Term Addition of Compost and NP Fertilizer Increases Crop Yield and Improves Soil Quality in Experiments on Smallholder Farms. *Agriculture, Ecosystems & Environ.* 2014. №195. P. 193-201.

45. Долгов В.В. Некоторые особенности современного состояния пром-ти минеральных удобрений в России / Долгов В.В., Казак В.Г., Левин Б.В., Марик Ю.А., Суцев В.С. // Мир серы, N, P и K. - 2004. - Вып. 5. - С. 3-7.

46. Левин Б.В. Потребности внутреннего рынка минеральных удобрений России при обеспечении продовольственной безопасности / Левин Б.В., Ангелов А.И., Барбашин А.А. // Мир серы, N, P и K. - 2005. - Вып. 4. - С. 3-8.

47. Акимова А.В. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2014 году» / Акимова А.В., Березнер О.С., Дорожкина Л.А., Егорова И.В., Забродский Г.С., Калита В.А., Криштопа О.А., Лаптева А.М. и др. - Москва, - 2015. - 316 с.

48. Heffer P., Prud'homme M. Fertilizer Outlook 2016-2020. 84th IFA Annual Conference. Moscow, 2016. P. 1-5.

49. Abdel-Zaher M. Abouzeid, Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. Cairo University, Faculty of Engineering, Department of Mining, Giza, Egypt. *Int. J. Miner. Process.* 2008. 85. P. 59–84.

50. Van Kauwenberg S.J. World phosphate rock reserves and resources. Muscle Shoals, Alabama 35662, USA. 2010. 60 P.

51. Van Kauwenberg S.J. Fertilizer raw materials resources of Africa. Muscle Shoals, Alabama 35662, USA. 2006. 454 P.

52. Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения. Справочник./ Кочетков В.Н. // Под ред. проф. А.А. Соколовского. – М.:Химия, - 1982. - 400 с.
53. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: Учеб. для вузов. / Позин М.Е. - 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, - 1983. - 336 с.
54. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. В 2-х томах. / Набиев М.Н. - Ташкент, изд-во «Фан» УзССР. - 1976. - Т. 1. - 338 с.
55. Позин М.Е. Переработка фосфоритов Каратау / Под ред. Позина М.Е. // Л.: Химия. -1975. - 272 с.
56. Кононов А.В. Основы технологии комплексных удобрений / Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. // М.: Химия. - 1988. - 320 с.
57. Lema M. W., Ijumba J. N., Njau K. N., Ndakidemi P. A. Environmental contamination by radio-nuclides and heavy metals through the application of phosphate rocks during farming and mathematical modelling of their impacts to the ecosystem. *International Journal of Engineering Research and General Science*. 2014. Volume 2, Issue 4. P. 852-863.
58. Mar S. S., Okazaki M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. *Microchemical Journal*. 2012. V.104. P. 17-21.
59. Schipper L.A., Sparling G.P., Fisk L.M., Dodd M.B., Power I.L., Littler R.A. Rates of accumulation of cadmium and uranium in a New Zealand hill farm soil as a result of long-term use of phosphate fertilizer. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2011. 144(1), 95-101.
60. El-Taher A., Anwar M.K. Elemental analysis of phosphate fertilizer consumed in Saudi Arabia. *Life Science Journal*. 2013. 10(4). P. 701-708.
61. Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S., Muthaker, M., Tooqan, M., Sadeddin, W. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate. *International Journal of Mineral Processing*. 1991. V 31. Issues 1–2. P 115-126.

62. Gharabaghi M., Irannajad M., Noaparast M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *Hydrometallurgy*. 2010. No. 103. P. 96–107.
63. Sadeddin W., Abu-Eishah S.I. Minimization of free calcium carbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution. *International Journal of Mineral Processing*. 1990. No 30. P. 113-125.
64. Economou E. D., Vaimakis T.C., Papamichael E.M. The kinetics of dissolution of the carbonate minerals of phosphate ores using dilute acetic acid solutions: the case of pH range from 3.96 to 6.40. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. No 245. P. 133–141.
65. Gharabaghi M., Noaparast M., Irannajad M. Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid. *Hydrometallurgy* 95. 2009 (3–4). PP. 341–345.
66. Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks. *Fertilizer Research*. 1996. No 44. P. 133-142.
67. Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimization of operating conditions. *Minerals Engineering*. 2006. No 19. P. 1459–1461.
68. Кирьянов А.О. Влияние карбоновых кислот на степень разложения фосфатного сырья / Кирьянов А.О, Засовицкий Л.В. // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. XXIX. - № 1. - с. 86-88.
69. Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 1996. No 46. P. 135-151.
70. Shariati S., Ramadi A, Salsani A. Beneficiation of low-grade phosphate deposits by a combination of calcination and shaking tables: Southwest Iran. *Minerals*. 2015. 5. P. 367-379.
71. Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z. The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceramics International*. 2012. No 38. P. 641–647.

72. Георгиевский А.Ф. Основные итоги исследований пригодности микробных технологий для обогащения отечественных и зарубежных фосфоритов / Георгиевский А.Ф. // Вестник РУДН, сер. Инженерные исследования. - 2003. - №2. - С. 149-154.

73. Susilowati L. E., Syekhfan I. Characterization of phosphate solubilising bacteria isolated from pb contaminated soils and their potential for dissolving tricalcium phosphate. *Journal of Degraded Mining Lands Management*. 2014. 1(2). P. 57-62.

74. Park J. H., Bolan N., Megharaj M., Naidu R. Isolation of phosphate solubilizing bacteria and their potential for lead immobilization in soil. *Journal of Hazardous Materials* 2011. № 185. P. 829–836.

75. Ahemad, M., and Khan, M. S. Functional Aspects of Plant Growth Promoting Rhizobacteria: Recent Advancements. *Insight Microbiology*. 2011. 1 (3). P. 39-54.

76. Farhat M., Boukhris I., Chouayekh H. Mineral phosphate solubilization by *Streptomyces* sp. СТМ396 involves the excretion of gluconic acid and is stimulated by humic acids. *FEMS Microbiology Letters*. 2015, Vol. 362, No. 5. P. 1-8.

77. Поташник Б. А., Авакян З. А., Каравайко Г. И., Георгиевский А. Ф., Мацо В. О. Способ получения фосфатного концентрата из карбонатсодержащего фосфатного сырья Пат. 2120430 Россия, МПК 6 С 05 F 11/08. Ин-т микробиологии РАН. N 92015593/13; заявл. 30.12.92; опубл. 20.10.98, бюл. № 29.

78. Zhang P. Comprehensive recovery and sustainable development of phosphate resources. *Procedia Engineering*. 2014. No 83. P. 37-51.

79. Husnain S. R., Sutriadi T., Nassair A., Sarwani M. Improvement of soil fertility and crop production through direct application of phosphate rock on Maize in Indonesia. *Procedia Engineering*. 2014. No 83 P. 336-343.

80. Соколов А.В. Роль минеральных удобрений в создании устойчивых урожаев зерновых культур: сб. науч. тр. / Соколов А.В. // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей; под ред. В.М. Борисова. Изд-во «Наука». - Москва, - 1966. - С. 298-305.

81. Шульга Н.В. Физико-химические закономерности разложения механически активированного фосфатного сырья / Шульга Н.В., Крутько Н.П., Бруй И.Г. // Химическая технология. - 2014. - Т.15. - №1. - С. 1-7.

82. Qureshi S. A., Rajput A., Memon M., Solangi M. A. Nutrient composition of rock phosphate enriched compost from various organic wastes. *Journal of Scientific Research*. 2014. 2(3). pp. 047-051.

83. Mutnuru R.S., Murthy C.V. Direct application of phosphate rock with ammonium sulphate or along with organic manure. *International Journal of Applied Life Sciences and Engineering (IJALSE)*. 2014. Vol. 1 (1) P. 87-88.

84. Беглов Б.М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Беглов Б.М., Ибрагимов Г.И., Садыков Б.Б. // Химическая промышленность. - 2005.- Т.82. - №9. - С. 453-468.

85. Амгалан Ж. Механическая активация фосфоритов экологически чистая технология получения фосфорных удобрений / Амгалан Ж., Чайкина М.В., Дуламсурэн М., Билэгбаатар А. // Химия в интересах устойчивого развития. - 1998. - т.6. - №2-3. - с. 229-234.

86. Lewis D.C., Sale P. W. G., Johnson D. Agronomic effectiveness of a partially acidulated reactive phosphate rock fertiliser. *Australian Journal of Experimental Agriculture*. 1997. No 37. P. 985-993.

87. Каноатов Х.М. Кислотнотермическое разложение фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях пониженной нормы фосфорной кислоты / Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая промышленность. - 2009. - Т.86. - №1. - С. 1-10.

88. Сейтназаров А.Р. Активация фосфоритов Центральных Кызылкумов водными растворами нитрата аммония и его расплавом / Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая промышленность. - 2006. - Т.83. - №7. - С. 317-321.

89. Панова К.И. Технологические особенности вовлечения гумусосодержащих веществ в переработку фосфатного сырья: дис. ... канд. техн. наук. СПб, - 2013. - 159 с.

90. Elgillani D.A., Abouzeld A.-Z.M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. *International Journal of Mineral processing*. 1993. 38. P. 235-256.
91. Sis H, Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*. 2003. №16(7). P. 577–585.
92. Al-Fariss T.F., Ozbelge H.O., Abdulrazik A.M. Flotation of a carbonate rich sedimentary phosphate rock. *Fertilizer Research*. 1991. No 29, P. 203-208.
93. Houot R., Joussemet R., Tracez J., Brouard R. Selective flotation of phosphatic ores having a siliceous and/or a carbonated gangue. *International Journal of Mineral Processing*. 1985. No 14. P. 245-264.
94. Abdel-Khalek Nagui A., Selim K.A., Abdallah M.M. Flotation of Egoptian newly discovered fine phosphate ore of Nile Valley. *Proceedings of the International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering Prague, Czech Republic*. 2014. Paper No. 150. P. 1-8.
95. Feng D., Aldrich C. Influence of operating parameters on the flotation of apatite. *Minerals Engineering*. 2004. No 17. P. 453–455.
96. Güven O., Bulut G., Kangal O., Durmaz N., Arslan F. Concentration of phosphate ore by flotation with/without desliming. *XXV international mineral processing congress (impc) proceedings*. Brisbane, Australia, 2010. P. 1911-1916.
97. Можейко Ф.Ф. Повышение эффективности обесшламливания желваковых фосфоритов / Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Шевчук В.В., Гончарик И.И., Войтенко А.И. // *Химическая промышленность*. - 2014. - т.91.- №8. - С. 397-403.
98. Алосманов М.С. Исследование процесса получения суперфосфата на основе смеси апатитового концентрата и мазыдагского фосфорита / Алосманов М.С., Алиев А.М., Биннетова Н.М., Ибрагимова С.М., Кулиев Р.Х. // *Химическая промышленность*. - 2010. - Т.87. - №2.- С. 59-65.
99. Левин Б.В. Актуальность и практические шаги по вовлечению низкосортного фосфатного сырья в переработку на сложные удобрения / Левин Б.В., Давыденко В.В., Сущев С.В., Ракчеева Л.В., Кузьмичева Т.Н. // *Химическая промышленность сегодня*. - 2006. - №11. - С. 11-18.

100. Классен П.В. Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений / Классен П.В., Суцев С.В., Кладос Д.К., Миронов В.Е., Ракчеева Л.В., Кочеткова В.В., Кузьмичева Т.Н., Злобина Е.П. // Химическая пром-сть сегодня. - 2011. - № 2. - С. 24-31.

101. Рассохина Л.Ю. О возможности производства сложных удобрений из фосфоритов Кимовского месторождения / Рассохина Л.Ю., Белова Н.П., Леонов В.Т. // Химия и химическая технология. - 2009. - т. 52. - Вып. 6. - С. 46-48.

102. Раджабов Р.Р. Промышленное освоение и перспективные направления технологии переработки фосфоритов Кызылкумов на фосфорсодержащие минеральные удобрения / Раджабов Р.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая пром-сть. - 2006. - Т. 83. - № 9. - С. 403-410.

103. Гольдинов А. Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / Гольдинов А. Л., Копылев Б. А., Абрамов О. Б., Дмитриевский Б. А.. - СПб.: Химия, - 1982. - 207 с.

104. Кочетков В.Н. Технология комплексных удобрений / Кочетков В.Н. М.: Химия, 1971. - 200 с.

105. Яхонтова Е.Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Яхонтова Е.Л. Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Спиридонова И.А.. М.: Химия. 1988. - 288 с.

106. Власов В.Ф. Исследование азотнокислотного разложения Кимовского фосфорита / Власов В.Ф., Марченков В.Ф. // Технология неорганических веществ, процессы и аппараты и кибернетика химических процессов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1962. - Вып. 60. - С. 29-31.

107. Ряшко А.И. Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 147 с.

108. Ангелов А.И. Разработка технологии суперфосфата из Егорьевской фосфоритной муки / Ангелов А.И., Соболев Н.В., Сырченков А.Я., Альмухаметов И.А. // Мир серы, N, P и K. - 2005. - Вып. 4. - С. 9-16.

109. Абдуллаева Е.Н. Азотнокислотная переработка магниезиальных фосфатов в удобрения и кормовые добавки: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1983. 281 с.

110. UNIDO and IFDC. Fertilizer Manual (3rd edition). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, USA. 1998. 615 p.

111. Казак В.Г. Развитие направления азотнокислотных методов переработки фосфатного сырья в НИУИФ / Казак В.Г., Бризицкая Н.М., Малявин А.С., Букколини Н.В. // Труды НИУИФ. Науч. изд. М.: - 2009. - 340 с.

112. Крутько Н.П. Получение комплексных удобрений с использованием обогащенных фосфатов, активированных соляной кислотой / Крутько Н.П. Шевчук В.В., Островский Л.К., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Топчий И.А. // 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.

113. Сейтназаров А. Р. Двухстадийное фосфорнокислотное разложение рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов / Сейтназаров А. Р., Мирзакулов Х. Ч., Якубов Р. Я., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Узб. хим. ж.. -2004, - N 5, - с. 55-60.

114. Каноатов Х. М. Одинарные фосфорные удобрения, получаемые фосфорнокислотной активацией фосфатного сырья Кызылкумского месторождения / Каноатов Х. М., Сейтназаров А. Р., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Хим. пром-сть. Сообщ. 1 - 2008. - №6. - С. 271-277.

115. Каноатов Х. М. Переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов в квалифицированные фосфорные удобрения / Каноатов Х. М., Сейтназаров А. Р. // Материалы XV Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, секция “Химия”. МГУ им. М. В. Ломоносова. - М.: - 2008, - С. 383.

116. Суетинов А.А. Исследования и разработка технологии получения аммофосфата / Суетинов А.А., Классен П.В., Кузнецова А.Г. и др. // Обзор. инф. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М., НИИТЭХИМ. - 1984. - 32 с.

117. Зорина Г.Г. Оптимальные условия разложения фосфатного сырья в производстве удобрений типа аммофоса / Зорина Г.Г., Симонова О.В., Суетинов А.А.: 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.

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

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

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

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

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

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

124. Саттаров Т.А. Получение нитроаммофосфатных удобрений из рядовой муки и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов с

использованием добавки азотной кислоты / Сагтаров Т.А., Турсунова З. М., Намазов Ш. С., Якубов Р.Я., Беглов Б. М. // Хим. промышленность. - 2004. - Т. 82. - № 5. - С. 224-232.

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

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

127. Алимов У.К. Азотнофосфорные удобрения на основе взаимодействия рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой / Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химия и химическая технология. - 2007. - №4. - С. 6-10.

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

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

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

131. Садыков Б. Б. Производство аммоний сульфатфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Садыков Б. Б., Волынскова Н. В., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Хим. промышленность. - 2007. - № 3. - С. 122-126.

132. Манчук Н. М. Разложение фосфорита смесью фосфорной и серной кислот с получением обогащенного суперфосфата / Манчук Н.М. // Энерготехнол. и ресурсосбережение. - 2008. - № 6. - С. 36-40.

133. Киселев В.Г. Получение монокальцийфосфата из низкосортного фосфатного сырья / Киселев В.Г., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии. - 2010. - Т. XXIV. - №9 (114). - С. 77-80.

134. Киселев В.Г. Особенности кислотной переработки фосфатного сырья Полпинского месторождения / Киселев В.Г., Ряшко А.И., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - Т. XXV. - № 8 (124). - С. 65-69.

135. Киселев В.Г. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья по рециркуляционной схеме: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 16 с.

136. Алимов У.К. Циклический способ переработки мытого обожженного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов в двойной суперфосфат / Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. // Химическая промышленность. - 2015. - Т. 92. - № 1. - С. 1–10.

137. Алимов У.К. Оптимальный режим процесса переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов упаренной экстракционной фосфорной кислотой / Алимов У.К., Расулов А.Н., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2016. № 8(29). С. 48-56. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3572> (дата обращения: 11.11.2016).

138. Хлебодарова Э.В. Разработка способов интенсификации процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из бедных карбонатных фосфоритов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1984. 16 с.

139. Малыгина Д. Н. Пенообразование при кислотном разложении высококарбонатного фосфатного сырья в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1993. 16 с.

140. Antifoam composition: United States Patent 3,846,329; заявл. 09.04.1973, опубл. 05.11.1974, 6 с.

141. Control of foam formation in the synthesis of phosphoric acid: United States Patent 3,437,437; заявл. 05.10.1966, опубл. 08.04.1969, 6 с.

142. Состав для гашения пены при получении фосфорной кислоты: пат. 607779 СССР. Заявл. 28.07.1975; опубл. 25.05.1978, Бюлл. изобр. №19. С. 49.

143. Малявин А. С. Приемы подавления пенообразования при азотнофосфорнокислотной переработке низкосортного фосфатного сырья / Малявин А. С., Казак В. Г., Бризицкая Н. М. // IX Международная научно-практическая конференция “Химия XXI-век: новые технологии, новые продукты”. - Г. Кемерово, - 16-17 мая 2006 г., тез. докл. 2006. - С.348-350.

144. Малявин А.С. Пеногашение при азотнофосфорнокислотном разложении низкосортного Верхнекамского фосфатного сырья / Малявин А.С., Казак В.Г., Бризицкая Н.М. // Мир серы, N P и K. - 2006. - Вып. 4. - С. 3-7.

145. Мирзакулова Х.Ч. Исследование процессов пенообразования и поведения органических веществ при азотнокислотном разложении фосфоритов Центральных Кызылкумов / Мирзакулова Х.Ч., Талипова Х.С., Сидиков А.С., Адинаев Х.А., Меликумова Г.Э. // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. Мирзакулов Х.Ч. - 2016. - № 6(27). – режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3309>

146. Киселев В.Г. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья по рециркуляционной схеме: дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 156 с.

147. 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 / Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленева З.Л., Евдокимова Л.И. // Химическая промышленность. - 1983. -№7. - С. 417-419.

148. Ронкин В.М. Аммонизация кислых растворов и выпаривание аммонизированных пульп в производстве сложных минеральных удобрений / Ронкин В.М. // Свердловский НИИ Хим. Маш. Свердловск. - 1984. - 98 С.

149. Малявин А.С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов: Дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 164 с.

150. Позин М.Е. Влияние примесей на содержание водорастворимых компонентов в продуктах аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот / Позин М.Е., Копылев Б.А., Дмитриевский Б.А. // Журнал прикл. химии. - 1977. - №8. - С. 1673-1675.

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

152. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб и доп. / Фролов Ю.Г. М.: Химия, - 1988. - 464 с.

153. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. / Шрамм Г. М.: КолосС, 2003. - 311 с.

154. Айнштейн В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник: в 2 кн. / Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А и др. М.: Университетская книга; Логос; Физматкнига, 2006. - Кн. 1. - 912 с.

155. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Урьев Н.Б. М.: Химия, 1988. - 256 с.

156. Малявин А.С. Реологические свойства аммонизированных пульп, полученных с использованием низкосортного фосфатного сырья / Малявин А.С., Казак В.Г., Бризицкая Н.М. // Химическая технология. - 2007. - Том 8. - № 1. - С. 6-12.

157. Смирнов А.И. Определение мольного отношения $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ в частично аммонизированной фосфорной кислоте, пульпе, шихте и удобрениях

титриметрическим методом. Методика выполнения измерений № 420-А-45-09 / Смирнов А.И., Нутрихина С.В., Калинина В.М., Прокшина О.М.. ОАО «Аммофос». - 2009. - 10 с.

158. ГОСТ 30181.8-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод).

159. ГОСТ 29313-92. Удобрения минеральные. Метод определения аммонийного азота (титриметрический) после отгонки.

160. ГОСТ 30181.3-94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме.

161. Винник М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / Винник М. М. Ербанова Л. Н., Зайцев П. М., Ионова Л.А., Кротова И.К. М.: Химия, 1975. - 214 с.

162. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов.

163. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1984. - 448 с.

164. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Пер. с польск. Матвеевой И.В. и д.х.н. Немудрова А.А./ Марченко З. Под ред. акад. Золотова Ю.А. М.: Мир. 1971. - 502 с.

165. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак; Пер. с польск. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. - 711 с.

166. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. / Минеев В.Г., Сычев В.Г., Амелянчик О.А./ Под ред. акад. РАСХН Минеева В.Г. М.: Изд-во МГУ, 2001. - 689 с.

167. Прижукова В.Г. Фотометрический метод определения обменного кальция в почвах / Прижукова В.Г., Соколова Н.В., Тюхова М.В. // Плодородие. - 2007. - №1. - С. 22-23.

168. Etienne J., Noe L., Debray J., Polonovski J. Modification of the o-Cresol-phtalein Complexone method for determining calcium // *Clinical Chemistry*. 1979. Vol. 25. No. 8. P. 1519-1520.

169. ГОСТ 20851.2-75 (ИСО 5316-77, ИСО 6598-85, ИСО 7497-84). Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов.

170. Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. - 463 с.

171. ГОСТ 18165-2014. Вода. Методы определения содержания алюминия.

172. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия.

173. Добрыдnev С.В. Термодинамические основы азотнокислотного растворения фторапатита / Добрыдnev С.В., Богач В.В., Бесков В.С. // *Журнал неорганической химии*. - 2002. - Т. 47. - № 8. - С. 1336-1339.

174. Добрыдnev С.В. Термодинамические основы фосфорнокислотного растворения фторапатита / Добрыдnev С.В., Богач В.В., Бесков В.С. // *Журнал неорганической химии*. - 2002. - Т. 47.- № 8. - С. 1333-1335.

175. Dorozhkin S.V. Fundamentals of the wet-process phosphoric acid production. Kinetics and mechanism of the phosphate rock dissolution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. No 11. P. 4328-4335.

176. Antar K., Jemal M. Kinetics and thermodynamics of the attack of a phosphate ore by acid solutions at different temperatures // *Thermochimica Acta*. 2008. 474. P. 32-35.

177. Добрыдnev С.В. Анализ массоотдачи при кислотном вскрытии фосфорсодержащего сырья / Добрыдnev С.В., Богач В.В., Бесков В.С. // *Теоретические основы химической технологии*. - 2003. - Т. 37.- № 6. - С. 641-645.

178. Почиталкина И.А. Потенциометрические исследования разложения апатита минеральными кислотами и разработка процесса получения концентрированных НРК-удобрений: дис. ... канд. техн. Наук: 05.17.01. Почиталкина Ирина Александровна, М., 2001. - 123 с.

179. Киселев В.Г. Исследование кинетики кислотного разложения бедного фосфатного сырья Кызылкумского месторождения / Киселев В.Г., Розвезев К.Г., Почиталкина И.А. // Успехи в химии и химической технологии. - 2008. - Т. XXII. - № 9(89). - С. 76-78.

180. Федотов П.С. Исследование кинетики солянокислотного разложения фосфорита Полпинского месторождения ионометрическим методом // Успехи в химии и химической технологии / Федотов П.С., Ряшко А.И., Киселев В.Г.- 2012. - Т. XXVI. - № 8(137). - С. 63-66.

181. Окрушко Е.Ю. Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения Полпинского фосфорита / Окрушко Е.Ю., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии. - 2014. - Т. XXVIII. - № 5. - С. 133-135.

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

183. Петропавловский И.А. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава / Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д. Ф., Свешникова Л. Б. // Химическая промышленность сегодня. - 2012, - №4, - С. 5-8.

184. Петропавловский И.А. Оценка перспективы первичного обогащения бедных фосфоритов / Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Ряшко А.И., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. // Химическая промышленность. - 2012. - №4. - С. 5-8.

185. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрические и титриметрические методы анализа: учеб. для химико-технол. спец. вузов / Васильев В.П. М.: Высш. шк., 1989. - 320 с.

186. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. - 448 с.
187. ГОСТ Р 51520-99. Удобрения минеральные. Общие технические условия.
188. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах. / Г. Кристиан; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний. 2011. Т.1. - 623 с.
189. Федотова О.А. Оценка смачиваемости пылевидного хлорида калия, содержащего примеси флотореагентов / О.А. Федотова, М.В. Черепанова, И.С. Потапов, В.З. Пойлов // Инженерный вестник Дона. – 2013. - № 1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1558>
190. ГОСТ 21560.2-82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул.
191. Позин М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Позин М.Е., Копылев Б.А., Бельченко Г.В. / под ред. проф. М.Е. Позина – 4-е изд., перераб и доп. Л.: Химия, 1980. - 368 с.
192. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их улучшения / Кувшинников И.М. М.: Химия, 1987. - 256 с.