

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

На правах рукописи



Ле Хонг Фук

**Азотнокислотная переработка бедного апатита
месторождения Лаокай**

05.17.01 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент Почиталкина Ирина Александровна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Лановецкий Сергей Викторович

профессор кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

кандидат технических наук
Норов Андрей Михайлович

директор по промышленной технологии АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Защита диссертации состоится «22» апреля 2021 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01

кандидат технических наук Стоянова А.Д.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Социалистическая республика Вьетнам занимает второе место в мире по экспорту риса. Сохранение и увеличение его производства невозможно без повышения плодородия почв, которое обеспечивается систематическим внесением фосфорсодержащих минеральных удобрений. Сырьем для их получения являются апатиты месторождения Лаокай. Почти вековая эксплуатация рудника привела к истощению запасов руды 1 класса с высоким содержанием целевого компонента ($28 \div 36\% \text{P}_2\text{O}_5$), но запасы бедных классов руды ($13 \div 24\% \text{P}_2\text{O}_5$) еще очень велики и для обеспечения внутренней продовольственной безопасности страны требуется создание новых технологий их переработки на кондиционные минеральные удобрения. Особенностью бедных фосфатных руд, залегающих на территории Вьетнама, является высокое содержание в них примесей: SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , препятствующих эффективной переработке этих руд традиционными способами. Решение данной проблемы является актуальной задачей, поскольку направлено на развитие индустриальной и сельскохозяйственной ветвей экономики Вьетнамской социалистической республики за счет использования местных фосфатных ресурсов.

Степень разработанности темы исследования

Над проблемой переработки некондиционного фосфатного сырья на минеральные фосфорные удобрения, включая в ряде случаев Лаокайские апатиты, работали В.Ф. Кармышов, С.Д. Эвенчик, А.А. Бродский, М.Е. Позин, М.Н. Набиев, Е.Л. Яхонтова, В.И. Классен, Б.А. Дмитриевский, И.А. Петропавловский и др. Основными задачами при переработке некондиционных видов фосфатного сырья является получение продуктов сельскохозяйственного назначения, разработка технических решений и максимально возможная их адаптация к стандартному технологическому оборудованию промышленных схем.

Цель работы: азотнокислотная переработка бедного апатита месторождения Лаокай.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Определение фракционного, фазового и химического состава представительного образца бедной руды месторождения Лаокай 2-го класса и оценка возможности его обогащения первичными методами.
2. Изучение влияния физико-химических факторов на кинетику азотнокислотного и азотнофосфорнокислотного разложения исследуемого образца и определение оптимальных параметров процессов.
3. Определение технологических параметров стадии аммонизации кислотной вытяжки, смешения с калийной солью, грануляции и сушки при получении NPK-удобрений.

4. Определение физико-химических и механических характеристик полученных образцов удобрений.
5. Разработка рекомендаций к техническому оформлению процесса получения сложных удобрений из бедного апатита Лаокай.

Научная новизна работы

1. Получены новые экспериментальные данные о составе, свойствах и особенностях представительного образца бедного апатита месторождения Лаокай 2-го класса.
2. Исследована кинетика разложения сырья сильными минеральными кислотами и установлено влияние физико-химических факторов: температуры (в диапазоне $20 \div 50^\circ\text{C}$), концентрации HNO_3 ($0,05 \div 10\text{M}$), отношения Ж:Т ($1:0,005$ до $3:1$) и размера частиц (в диапазоне $0,04 \div 3,0$ мм) на степень извлечения основного компонента и примесей.
3. Обоснован способ эффективной технологии переработки бедной руды азотно- и азотнофосфорнокислотным способом. Установлено, что разложение апатита Лаокай происходит по сходному кинетическому механизму, реакции протекают во внешнедиффузионной области, кажущиеся значения кинетических параметров процессов близки: $n=2$; $k=0,013 \div 0,091$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\gamma^{\Delta t/10} < 2$; $E_{\text{акт}} = 48,09 \div 48,75$ кДж/моль.
4. Установлено влияние условий аммонизации азотнокислотной вытяжки на вид соединений фосфора в готовом продукте и определен технологический режим, исключающий потери целевого компонента.
5. Определены физико-химические свойства полученных NPK-удобрений: концентрация основных компонентов, влагосодержание, статическая прочность гранул.

Практическая значимость работы:

1. Обоснован азотнокислотный способ получения NPK-удобрений пролонгированного действия, определены технологические режимы отдельных стадий процесса: разложения апатита Лаокай 2-го класса, аммонизации полученной азотнокислотной вытяжки и введения в нее калийной соли.
2. Рассчитаны и практически подтверждены расходные коэффициенты для получения удобрений сбалансированного состава $\text{N:P:K}=1:1:1$.
3. На основании результатов кинетического эксперимента показана возможность использования модернизированной технологической схемы производства NPK-удобрений для переработки апатита Лаокай 2-го класса азотно- и азотнофосфорнокислотным способами.
4. Определены физико-механические характеристики образцов NPK-удобрений пролонгированного действия с суммарным содержанием питательных компонентов $31 \div 45\%$.

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

Апробация результатов

Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на Российских с международным участием и международных конференциях: «XIV-XVI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, ноябрь 2018-2020 г.), Четвертый, пятый, шестой междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии», РАН, Москва, 2018 – 2020 гг.

Публикации

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

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан анализ текущего состояния фосфатно-сырьевой базы социалистической республики Вьетнам. Обоснована необходимость вовлечения в переработку на сложные удобрения низкосортных видов фосфатного сырья.

Рассмотрены физико-химические основы и способы переработки фосфатного сырья, недостатки использования низкосортных фосфатов в процессах получения сложных удобрений. Выделены преимущества азотнокислотного способа переработки бедных типов фосфатных руд.

Во второй главе приведены физические характеристики образца апатита месторождения Лаокай 2-го класса, методы и экспериментальные установки для его исследования. Метод ситового анализа применяли для определения фракционного состава образца, СЭМ и РФЛА (JEOL JSM-6510 LV + приставка INCA ENERGY) - для определения морфологии и его элементного состава, метод низкотемпературной адсорбции азота (Sorbi-MS) – для определения текстурных параметров, метод порошковой дифрактометрии (Bruker D 8 Advance, программа Bruker EVA и база данных ICDD PDF-2) – для установления вещественного состава, содержание основного компонента и сопутствующих примесей определяли методом химического анализа: содержание кальция, магния, алюминия (III) и железа (III) определяли комплексонометрическим методом, калия – гравиметрическим методом, РЗЭ – фотометрическим методом с применением арсеназо (III); для корректной интерпретации данных кинетического эксперимента процессы азотно- и азотнофосфорнокислотного разложения образца изучали с помощью потенциометрического и фотометрического методов анализа; обработку результатов параллельных опытов проводили с помощью методов математической статистики; дополнительные исследования проводились при использовании современного аттестованного оборудования и стандартных методов анализа.

Третья глава посвящена экспериментальной части и обсуждению полученных результатов.

Анализ исходного сырья. На микрофотографиях образца (рис. 1) видны типичные морфологические признаки, характерные для руды магматического генезиса: плотная текстура частиц и отсутствие видимых пор. Полученные данные подтверждаются результатом сорбционных измерений образца: $S_{уд} = 1,8 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{общ} = 0,007 \text{ см}^3/\text{г}$.

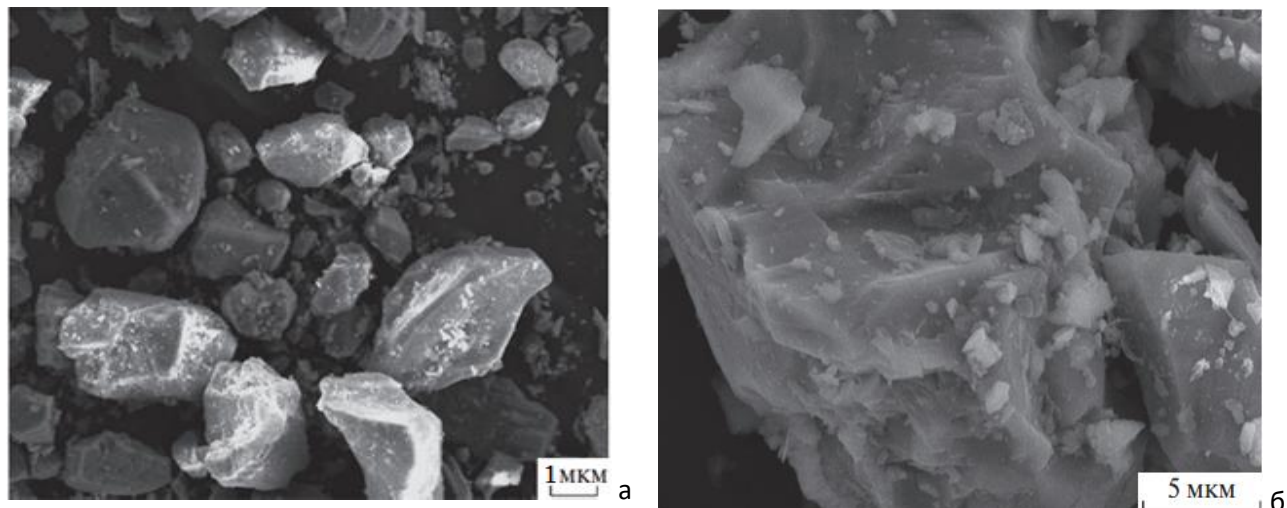


Рис. 1 – Микроструктура апатита месторождения Лаокай 2 класса: а) $\times 1000$; б) $\times 5000$

Путем рассева исходного образца по стандартной методике выделены 11 фракций, в каждой из которой определена ее массовая доля (табл. 1). Масса навески $200 \pm 0,02 \text{ г}$, потери фракционирования составили 1,01%.

Таблица 1 – Фракционный состав апатита месторождения Лаокай

Номер фракции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Размер частиц, (мм)	$>3,00$	$3,00 \div 2,00$	$2,00 \div 1,63$	$1,63 \div 1,25$	$1,25 \div 1,00$	$1,00 \div 0,50$	$0,50 \div 0,10$	$0,10 \div 0,08$	$0,08 \div 0,06$	$0,06 \div 0,04$	$<0,04$
Выход фракции, (%)	14,615	4,880	2,195	2,675	1,370	3,740	11,015	33,445	4,560	16,740	3,750

По усредненным результатам химического анализа двух параллельных определений (табл. 2) видно, что содержание основного компонента и сопутствующих примесей в выделенных фракциях, практически не зависит от размера частиц, поэтому дробление и последующий рассев образца неэффективны для его обогащения.

На основании полученных сведений дальнейшие исследования проводили с полидисперсным образцом стандартного помола, химический состав которого приведен в таблице 3.

Таблица 2 – Химический состав апатита месторождения Лаокай

Номер фракции	Содержание основных компонентов, % масс							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	CO ₂	Н.О. в т.ч. SiO ₂
1	19,46	37,96	5,98	0,97	1,3	2,31	3,46	13,68/8,37
2	22,63	37,42	6,23	0,97	1,39	2,39	3,39	12,46/8,26
3	20,76	36,71	6,36	0,97	1,3	2,3	3,34	12,52/9,52
4	21,53	37,6	5,85	0,92	1,1	2,1	3,38	11,92/10,1
5	22,6	37,11	6,5	1,01	1,66	2,16	3,36	11,35/9,35
6	22,33	38,89	6,26	1,01	1,26	2,26	3,29	11,58/9,10
7	20,58	38,54	6,26	1,07	1,29	2,29	3,29	13,93/8,63
8	20,69	38,66	5,85	0,96	1,39	2,34	3,37	11,96/8,97
9	20,49	38,31	5,72	0,9	1,49	2,27	3,42	12,78/8,74
10	22,93	39,53	5,31	1,01	1,39	2,35	3,35	11,49/8,49
11	18,49	38,17	6,0	1,01	1,56	2,46	3,41	13,23/9,23
Среднее значение	21,13	38,08	6,03	0,98	1,38	2,29	3,37	12,45/8,98

Таблица 3 – Усредненный химический состав апатита месторождения Лаокай

Компонент	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	F	SiO ₂	Н.О	PЭ
Среднее содержание, %	21,13	0,98	1,38	38,08	6,03	3,37	2,29	8,98	12,45	0,67

По содержанию целевого компонента, образец относится к бедному кремнистому карбонизированному сырью. Поскольку содержание примесей карбонатов, железа и алюминия в сырье находится в пределах технологических требований, они не будут препятствовать его кислотной переработке. Повышенное содержание кремния и фтора не исключает негативного влияния на процесс кислотного разложения сырья, что, возможно, потребует определенных технологических усложнений. Образец отличается повышенным содержанием магния, и, судя по отношению суммы щелочноземельных элементов к P₂O₅, сырье пригодно для получения удобрений пролонгированного действия.

Исследование фазового состава образца показало, что фосфорсодержащее вещество представлено фазой со структурой гидроксофторапатита Ca₅(PO₄)₃(OH)_{0.2}F_{0.8}, карбонатная составляющая идентифицируется фазой со структурой доломита CaMg(CO₃)₂, а силикатная – фазой α-кварца SiO₂. Примеси железа и алюминия представлены хорошо

закристаллизованными фазами со структурами флогопита и хлорсиликата кальция, магния и алюминия (рис. 2).

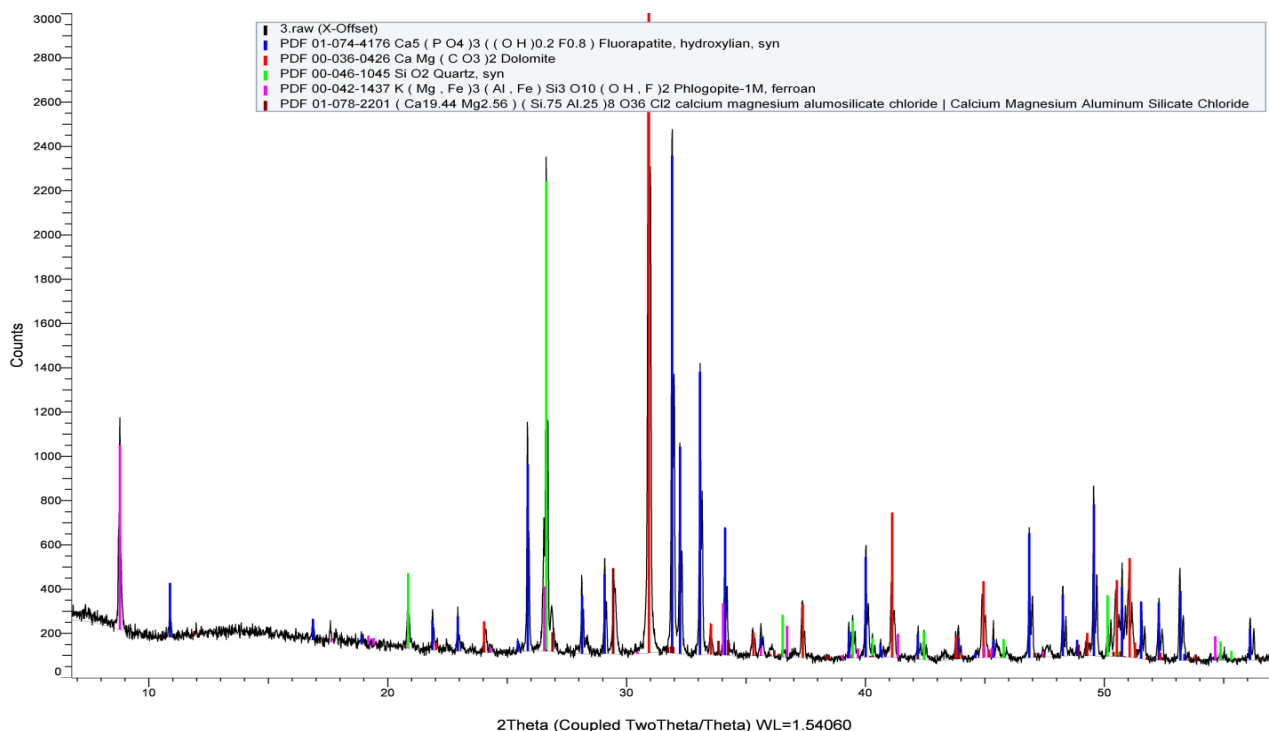
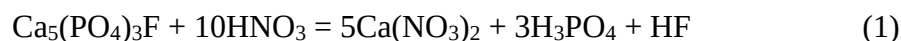


Рис. 2 – Дифрактограмма образца апатита месторождения Лаокай 2 класса.

Изучение кинетики кислотного разложения апатита Лаокай

Обоснование выбора способа переработки фосфатного сырья осуществляется с учетом ряда факторов, в том числе наличия РЗЭ. Качественный анализ образца позволил обнаружить присутствие легкой фракции лантаноидов. По результатам количественного анализа (как будет показано ниже) суммарное содержание церия, лантана и тербия в образце при принятом соотношении 1:1:1 составляет 0,672%. С учетом потенциальной возможности комплексной переработки бедного сырья наиболее предпочтительной является азотнокислотная технология.

Под действием азотной кислоты происходит разрушение кристаллической решетки апатита, в результате чего фосфор экстрагируется в жидкую фазу и связывается с ионом водорода экстрагента в фосфорную кислоту:



С помощью фотометрирования проб, отобранных из реактора в заданные моменты времени определяли отношение экстрагированного фосфора к общему содержанию в сырье:

$$K_p = \frac{P_{\text{эк}}}{P_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

Полученные значения являлись количественной характеристикой процесса разложения по целевому компоненту (в пересчете на P_2O_5) (рис. 3а).

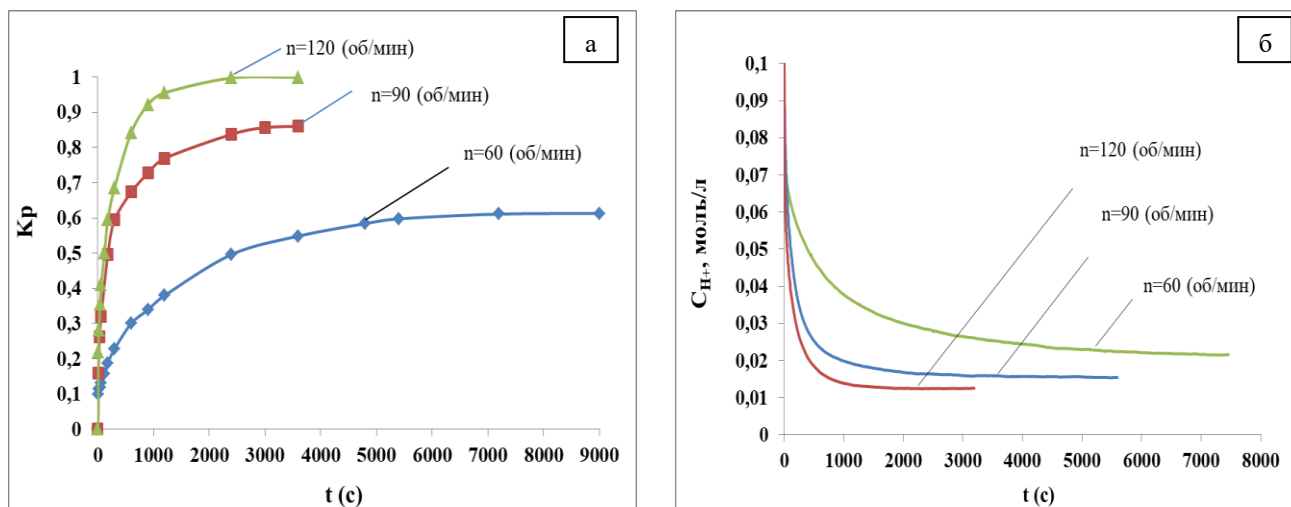


Рис. 3 – Влияние перемешивания на процесс разложения апатита Лаокай 2-го класса HNO_3

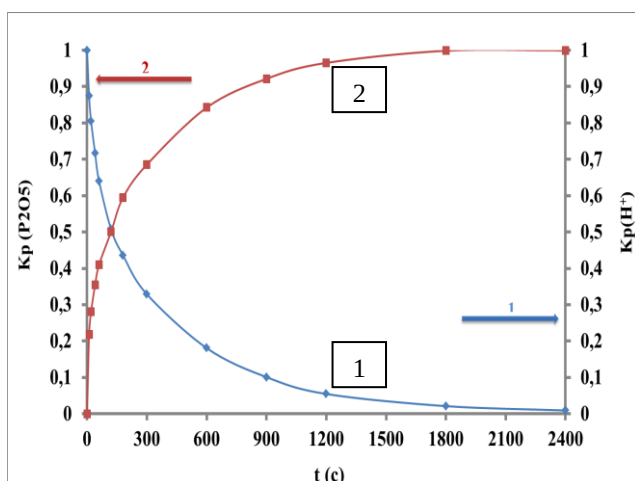


Рис. 4 – Кинетические кривые процесса разложения апатита Лаокай 2-го класса HNO_3 :
1 – ионометрическим, 2 – фотометрическим методами

Измеряя концентрацию иона водорода в реакционной смеси с заданным шагом (2 с) контролировали процесс разложения в непрерывном режиме (рис. 3б).

Анализ кинетических зависимостей степени расходования кислоты на разложение сырья и коэффициента его разложения свидетельствует об адекватном отражении процесса (рис. 4). По результатам исследования влияния скорости перемешивания ($60 \div 120 \text{ мин}^{-1}$); HNO_3 ($0,05M \div 1,0 M$) и температуры ($20 \div 50 \text{ }^\circ C$)

на процесс разложения установлено, что максимальная скорость $0,018 \text{ моль/л.с}$ (рис. 5) достигается при соблюдении условий: $\omega=120 \text{ мин}^{-1}$, $C_{HNO_3}=1,0 M$ и $t = 50 \text{ }^\circ C$, время полупревращения при этом составляет $\approx 35 \text{ с}$.

Математическая обработка кинетических кривых, представленных в полулогарифмических координатах (рис. 6), описывающих влияние исходной концентрации азотной кислоты на процесс разложения показал, что порядок реакции изменяется от 0 до 2.

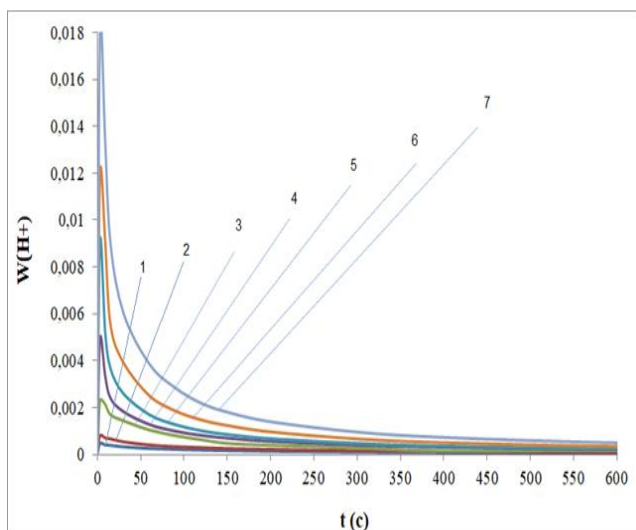


Рис. 5 – Зависимость скорости разложения апатита от исходной концентрации HNO_3 :
1-0,05; 2-0,1; 3-0,2; 4-0,3; 5-0,4; 6-0,5; 7-1,0 М

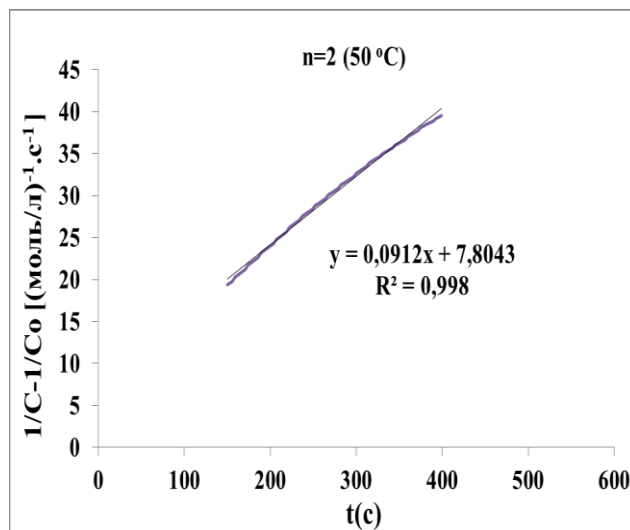


Рис. 6 – Определение порядка реакции по кинетической зависимости

Так, участок кинетической кривой в интервале $0 \div 20$ с соответствует уравнению реакции нулевого порядка ($C = C_0 - k\tau$); участок $20 \div 200$ с соответствует уравнению реакции 1-го порядка: $\ln C = \ln C_0 - k\tau$, а асимптотический выход на плато описывается вторым порядком реакции $\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$, где C – текущая концентрация HNO_3 в момент

времени τ , М; C_0 – начальная концентрация HNO_3 , М;

k – экспериментально найденная константа скорости (табл. 4).

Таблица 4 – Кинетические параметры процесса разложения апатита Лаокай HNO_3 ($C=0,1\text{M}$, $n=2$)

T(K)	293	303	313	318	323
$k[(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$	0,0139	0,0246	0,0449	0,0634	0,0912
$t_{1/2} = (k \times C_0)^{-1}$ (с)	719	407	223	158	110
$k_2/k_1 = \gamma^{\Delta T/10}$	1,77		1,83	2,01	

Из таблицы видно, что в диапазоне температур $20 \div 40$ °С правило Вант-Гоффа не выполняется. С помощью графического метода определена кажущаяся энергия активации (рис. 6) исследуемого процесса. Низкие значения температурного коэффициента и энергии активации, зависимость скорости разложения от исходной концентрации кислоты свидетельствуют о преимущественно диффузионной области протекания процесса.

Для повышения концентрации фосфора в НРК-удобрениях рассмотрен процесс разложения апатита Лаокай азотнофосфорнокислотным способом, который одновременно позволяет связать часть кальция в дикальцийфосфат и, таким образом, избежать наличия гигроскопичного нитрата кальция в продукте. Результаты аналитического контроля кинетики

процесса независимыми методами позволили определить оптимальные условия разложения: концентрация кислот 0,1М, избыток смеси кислот от стехиометрии составляет 40 %, интенсивность перемешивания суспензии 120 мин⁻¹, T=45°C.

Нами установлено, что извлечение целевого компонента при азотно- и азотнофосфорнокислотном разложении апатита Лаокай имеет общие кинетические закономерности. Реакции протекает во внешнедиффузионной области, значения кинетических параметров процессов близки (табл. 5).

Таблица 5 – Кинетические параметры процесса разложения апатита Лаокай азотнофосфорнокислотным способом ([HNO₃] : [H₃PO₄] = 1:1; C = 0,1М; n = 2)

T (K)	293	303	313	318	323
k (моль/л) ⁻¹ с ⁻¹)	0,0126	0,0214	0,0395	0,0574	0,078
$t_{1/2} = (k \times C_0)^{-1}$ (с)	794	467	253	174	128
$k_2/k_1 = \gamma^{\Delta t/10}$	1,69		1,85	1,97	

Для оценки перспективы переработки апатита Лаокай 2-го класса по стандартной технологии с использованием концентрированной азотной кислоты (30 - 47 %) определены рациональные условия проведения процесса: концентрация 40 %, скорость перемешивания 120 об/мин, температура 45°C, при соблюдении которых за 30 мин достигается степень извлечения фосфора 99,7 %.

Аспекты влияния физико-химических факторов на экстракцию примесей Fe(III) и Al(III) представлены на рисунке 7 (а - г), откуда видно, что повышение концентрации HNO₃

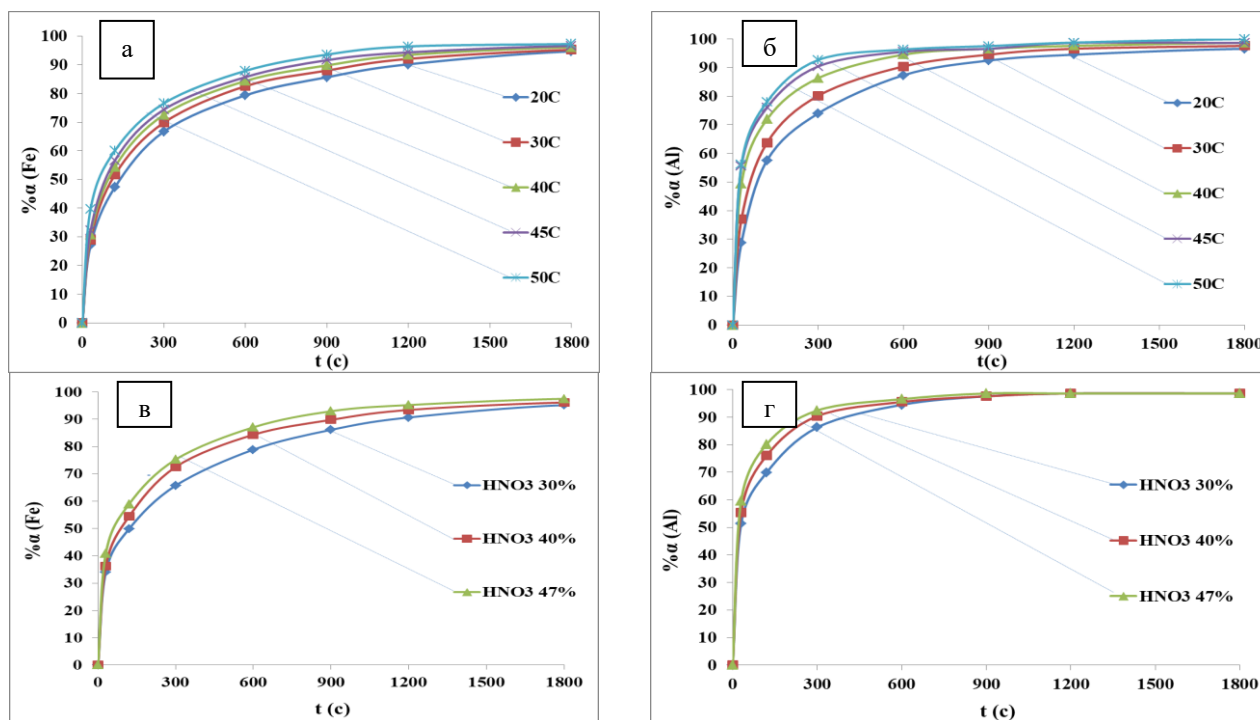


Рис. 7 – Влияние температуры и исходной концентрации HNO₃ на степень извлечения Fe(III) (а, в) и Al(III) (б, г) из апатита Лаокай 2-го класса

в исследуемом диапазоне интенсифицирует экстракцию оксидов железа (рис. 7 в) и алюминия (рис. 7 г), более яркая зависимость отмечается при использовании HNO_3 концентрацией 30% и 40%, при использовании 47% HNO_3 - менее выраженная зависимость. Следует отметить, что в сравнении с Fe(III) экстракция примеси алюминия выше, поэтому при прочих равных условиях в 3,7 раза быстрее достигается время его полуизвлечения и в 2,7 раза полная экстракция.

В целом, увеличение температуры в большей мере оказывает влияние на экстракцию примесей, чем исходная концентрация азотной кислоты (рис. 7 а, б).

При оптимальных условиях азотнокислотного разложения экстракция Al(III) и Fe(III) составляет соответственно 98,63% и 96,14%. А в процессе азотнофосфорнокислотного разложения апатита при тех же условиях экстракция Fe(III) и Al(III) ниже на 25-30% (рис. 8 а, б). Тем не менее, характер полученных зависимостей идентичен.

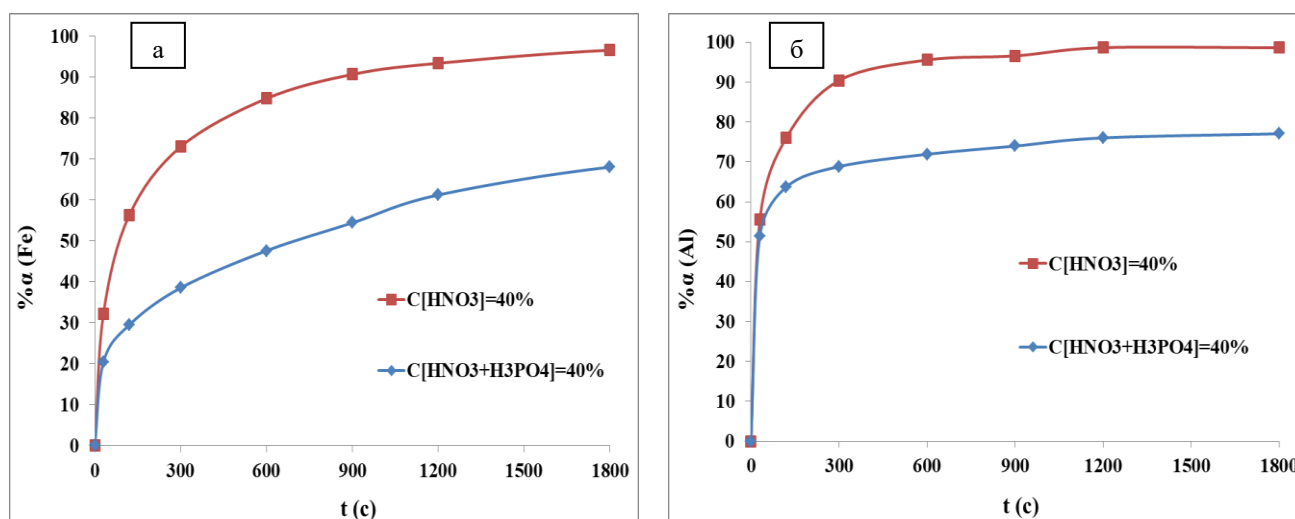


Рис. 8 – Кинетика кислотной экстракции Fe(III) (а) и Al(III) (б) из апатита Лаокай 2-го класса

С помощью прибора спектроскан установлен качественный состав РЗЭ, а фотометрическим методом определено количественное содержание La(III), Ce(III) и Tb(III). Установлено, что при равном соотношении РЗЭ=1:1:1 в образце их содержание составляет 0,672% (табл. 6).

Таблица 6 – Результаты количественного определения РЗЭ в образце

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

Учитывая запасы апатита Лаокай 2 класса, азотнокислотная технология его переработки представляется перспективной.

Аммонизация кислотной вытяжки

Подавляющее большинство современных фосфорсодержащих удобрений являются комплексными, важнейшее место среди них занимают моноаммонийфосфат (МАФ) и диаммонийфосфат (ДАФ). В связи с присутствием в этих соединениях фосфора в водорастворимой форме МАФ и ДАФ не подходят для создания композиций пролонгированного действия, потребность в которых испытывают страны Азии с характерными ливневыми дождями. Для этих целей обычно используют практически нерастворимый в воде, но медленно растворимый в слабокислых почвенных растворах, дикальцийфосфат (ДКФ).

Образовавшаяся ортофосфорная кислота нейтрализуется аммиаком с получением МКФ (реакция 2) и ДКФ (реакция 3):



При этом появляется дополнительная твердая фаза, в результате чего изменяется отношение жидкой и твердой фаз, что оказывает существенное влияние на вязкость реакционной массы. В начале процесса аммонизации (pH=1,6-2,0) в пульпе присутствуют одновременно ионы $[\text{HPO}_4^{2-}]$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, обеспечивающие буферные свойства системе. Увеличение pH происходит за счет образования малорастворимого дикальцийфосфата, при этом в жидкой фазе остаются нитраты аммония (реакция 3) и избыточный нитрат кальция. Дальнейшая нейтрализация такой пульпы не имеет технологического смысла, поскольку приводит к переходу фосфора в практически нерастворимую форму:



Очевидно, что аммонизация является важнейшей стадией технологии получения комплексных фосфорсодержащих удобрений. От условий ее проведения зависят вязкость пульпы, наличие аморфной или кристаллической структуры образующихся солей, дисперсность образующейся фазы, а также подвижность (усвояемость) фосфора в готовом продукте. При необходимости увеличения доли водорастворимых форм фосфора в удобрении необходимо выведение из системы избыточного кальция, например, в виде сульфата. С этой целью на стадии разложения сырья часть азотной кислоты заменяют серной. В нашем случае для связывания избыточного кальция использовалась фосфорная кислота.

Для нейтрализации кислой суспензии, полученной после разложения апатита, в реактор с помощью делительных воронок с заданным расходом подавались ортофосфорная кислота и водный раствор аммиака концентрацией 25 %. В результате экзотермического эффекта реакции температура в реакторе повышалась до 70 °С. Во избежание локального

пересыщения суспензии аммиаком с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, скорость введения раствора аммиака ограничивали 4 мл/мин, параллельно добавляя в ту же зону реактора ортофосфорную кислоту. Последняя использовалась с целью доведения содержания фосфора в готовом продукте до заданного значения. На разных стадиях аммонизации в диапазоне pH от 1 до 5 из реактора отбирали пробу суспензии, в которой по стандартным методикам определяли содержание P_2O_5 в общей, усвояемой и водорастворимой формах и pH 10% раствора, получаемого разбавлением отобранных проб (табл. 7).

Таблица 7 - Результаты определения содержания различных форм P_2O_5 в суспензиях

pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{общ})\%$	16,46	16,65	17,33	18,12	18,67	18,83	18,95	18,8	18,76
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{усв})\%$	16,34	16,54	17,24	18,05	18,62	18,79	18,93	18,78	18,71
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{вод})\%$	9,37	10,79	11,26	8,14	6,19	5,62	5,27	5,12	4,36

Максимальное значение концентрации водорастворимой формы P_2O_5 в полученном продукте достигается при pH=2,0 и составляет 13,2 %, а концентрация усвояемой формы P_2O_5 составляет минимальное значение 6,5 %. По мере нейтрализации суспензии содержание водорастворимой формы P_2O_5 уменьшается и при pH≥4,0 составляет 7,1–6,1 %. При этом полученный продукт характеризуется максимальным содержанием усвояемого фосфора. Большинство стандартов на фосфорные удобрения регламентируют, в первую очередь, содержание P_2O_5 в усвояемой форме. Следует отметить, что в процессе аммонизации содержание общей, а также усвояемой формы P_2O_5 меняется незначительно (в пределах 2,5% и 1,2% соответственно). Образцы полученных суспензий (pH=1-5) сушили при температуре 100 °C до остаточной влажности $1,0 \pm 0,2\%$ (масс) и определяли их вещественный состав (табл. 8).

Таблица 8 – Результаты рентгенофазового анализа нейтрализованных пульп

pH	Основной фазовый состав образцов
2,0 – 3,0	NH_4NO_3 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; CaHPO_4 ; SiO_2
4,0 – 5,0	NH_4NO_3 ; CaHPO_4 ; SiO_2

Фазовый состав образцов подтверждает результаты количественного определения содержания различных форм P_2O_5 . Важно, что при аммонизации суспензии апатита Лаокай до pH = 5,0 включительно, процесса ретроградации фосфора не наблюдается. Следует также заметить что, по данным элементного и химического анализа в составе нейтрализованных суспензий присутствуют фосфаты в водорастворимой форме, к которой относятся не только $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, но и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Тем не менее, на дифрактограммах исследуемых образцов фазы фосфатов аммония не обнаружены. Так же не обнаружены соединения магния, что на наш взгляд, может объясняться рентгеноаморфным состоянием этих соединений или недостаточной для обнаружения массой фазы (≤ 2 г).

Результаты физико-химических исследований удобрений, полученных после введения в аммонизированную пульпу KCl, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Физико-химические свойства NPK-удобрений

Марка NPK	Σ NPK, % масс	P_2O_5 , % масс			$P_2O_{5\text{усв}}$	$P_2O_{5\text{вод}}$	K_2O , % масс	$N_{\text{общ}}$, % масс	W, %	P, кгс/гран
		общ.	усв.	вод	$P_2O_{5\text{общ}}$ % отн	$P_2O_{5\text{вод}}$ % отн				
10:10:10	31,20	10,26	10,19	4,94	99,32	48,15	10,54	10,67	0,93	3,1
13:13:13	39,86	13,34	13,26	3,06	99,40	22,94	13,28	13,26	0,97	3,6
14:14:14	42,84	14,32	14,27	3,64	99,65	25,42	14,27	14,25	0,98	3,5
15:15:15	45,60	15,21	15,18	4,14	99,80	27,22	15,16	15,21	0,95	3,6

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

Аппаратурное оформление азотнокислотного способа получения NPK-удобрений из апатита Лаокай 2-го класса, может отличаться от стандартной схемы (рис. 9) наличием узла фильтрования (4) для выделения нерастворимого остатка после разложения и получения концентрированного продукта.

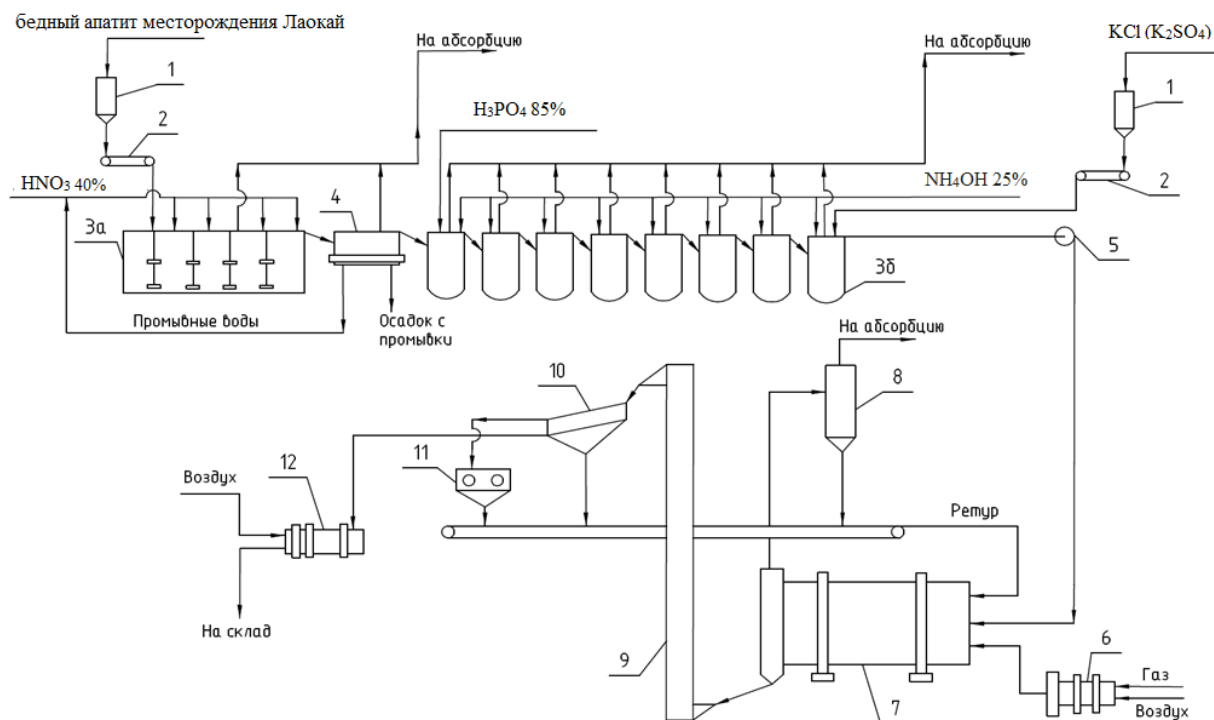


Рис. 9- Принципиальная схема процесса получения NPK-удобрений:

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

Выводы

1. Определен химический и фазовый состав бедного апатита Лаокай 2-го класса; установлена нецелесообразность его обогащения методом классификации ввиду равномерного распределения компонентов по фракциям; показана целесообразность его азотнокислотной переработки на NPK-удобрения ввиду высокого содержания нерастворимого остатка и наличия РЗЭ в составе сырья.
2. По совокупности кинетических параметров: ($n=2$; $k=0,013\div0,078$ (моль/л) $^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; $\gamma^{\Delta t/10}<2$; $E_{\text{акт}}=48,09\div48,75$ кДж/моль) установлена диффузионная область протекания процесса разложения представительного образца апатита.
3. Систематические исследования влияния физико-химических факторов на эффективность разложения сырья в изученных диапазонах перемешивания ($60\div120$ об/мин), концентрации исходной кислоты ($30\div47\%$) и температуры ($20\div50^\circ\text{C}$) позволили выбрать технологические параметры процесса, обеспечивающие практически полное извлечение целевого компонента ($99,7\%$).
4. Исследование процесса нейтрализации азотнокислотной вытяжки аммиаком позволило определить режимные показатели получения NP-суспензий с заданной цитраторастворимой формой фосфатов в готовом продукте, учитывающем региональные особенности климата, тип почв и выращиваемые культуры.
5. Получены гранулированные NPK-удобрения сбалансированного состава ($1:1:1$), которые по концентрации азота, фосфора (в усвояемой форме), калия, влагосодержанию и механической прочности соответствуют требованиям ГОСТ 11365-75.
6. Предложена принципиальная технологическая схема переработки бедного сырья на NPK-удобрения с суммарным содержанием питательных веществ от 31 до 45%.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ПРЕДСТАВЛЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Pochitalkina, I.A. Composition of Lean Apatite Ores from the Laokai Deposits / I.A. Pochitalkina, D.F. Kondakov, H.F. Le, and Ch. T. Wu // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2018.- Vol. 63. - N 8. - P. 1084-1086. (Web of Science, Scopus).
2. Pochitalkina, I.A. Study of the interaction kinetics of apatite ore with nitric acid by independent analytical methods / I.A. Pochitalkina, P.H. Le, T.T. Vu, I.A. Petropavlovskii // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2019.- Vol. 525.- P. 1-6. (Scopus).
3. Почиталкина, И.А. Регулирование подвижности фосфора в комплексных удобрениях, получаемых из апатита Лаокай / И.А. Почиталкина, Д.Ф. Кондаков, Ф.Х. Ле // Химическая технология. - 2020.- №12. –С. 276-281.

4. Почиталкина, И.А. Определение химического состава бедного апатита Лаокай / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву // Сборник научных докладов «Успехи в химии и химической технологии» - Москва, 2018. - Том XXXII. № 3 (199). - С. 28-30.
5. Почиталкина, И.А. Изучение кинетики взаимодействия апатитовой руды с азотной кислотой независимыми методами анализа / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву // Сборник материалов четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» - Москва, 2018. - Т. III. -С. 485-487.
6. Почиталкина, И.А. Изучение кинетики выщелачивания Fe (III) и Al (III) в процессе азотнокислотного разложения / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву // Сборник материалов пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» - Москва, 2019. - С. 181-185.
7. Почиталкина, И.А. Определение содержания примесей карбонатов в бедном апатите Лаокай / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле, Ч.Т. Ву // Сборник научных докладов «Успехи в химии и химической технологии» - Москва, 2019. -Том XXXIII. № 8 (218). -С. 19-20.
8. Почиталкина, И.А. Анализ содержания РЗЭ в фосфатной руде Лаокай и перспектива ее комплексной переработки / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле // Сборник материалов шестого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» - Москва, 2020. - Т. 2. - С. 528-529.
9. Почиталкина, И.А. Исследование фазового состава пульп в процессе получения NPK-удобрений / И.А. Почиталкина, Х.Ф. Ле // Сборник научных докладов «Успехи в химии и химической технологии» - Москва, 2020. - Том XXXIII. № 4 (227). - С. 25-27.