

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Винокурова Ольга Владимировна

**Исследование кинетики процесса разложения
высококремнистого фосфатного сырья**

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н, доцент Почиталкина Ирина Александровна

Москва – 2023

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	13
1.1 Общие сведения о фосфатном сырье, структуре и потреблении.....	13
1.2 Технологические свойства фосфатных руд.....	15
1.2.1 Классификация руды	15
1.2.2 Общие требования к фосфатному сырью для химической переработки	18
1.2.3 Минералогический состав руды.....	22
1.3 Обогащение фосфатных руд.....	24
1.3.1 Механическая и механохимическая активации (МХА) сырья	26
1.3.2 Флотационный метод обогащения.....	27
1.3.3 Комбинированные методы обогащения фосфатной руды	28
1.4 Кислотные способы переработки фосфатного сырья	31
1.4.1 Сернокислотный способ переработки	31
1.4.2 Азотнокислотный способ переработки	33
1.4.3 Солянокислотный и альтернативные способы переработки.....	35
1.5 Мировая фосфатная промышленность	37
1.6 Состояние МСБ фосфатов Российской Федерации.....	43
1.7 Основные российские производители минеральных удобрений.....	52
1.8 Кинетические аспекты гетерогенных реакций	57
1.9 Заключение	61
2. Методическая часть.....	64
2.1 Методы исследования образцов	66
2.1.1 Фракционирование (определение гранулометрического состава) ..	66
2.1.2 Гравиметрический метод	66
2.1.3 Фотометрический метод	66
2.1.4 Рентгеновская дифракция	67
2.1.5 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА).....	67

2.1.6 Инфракрасная спектроскопия (ИКС).....	67
2.1.7 Растровая электронная микроскопия.....	68
2.1.8 Адсорбционный метод	68
2.1.9 Электроаналитический (электрохимический) метод.....	69
3. Экспериментальная часть	70
3.1 Результаты экспериментов и их обсуждение.....	71
3.1.1 Комплексный анализ полидисперсного образца полпинского фосфорита (ПФ)	71
3.1.2 Фракционирование и комплексный анализ образца полпинского фосфорита.....	80
3.1.3 Термический и сорбционный анализ полпинского фосфорита	82
3.1.4 Анализ твердой фазы в процессе взаимодействия полпинского фосфорита с азотной кислотой.....	85
3.1.5 Кинетика азотнокислотного разложения высококремнистого полпинского фосфорита.....	94
3.1.6 Механизм разложения высококремнистого полпинского фосфорита.....	100
3.1.7 Оценка соответствия технического альфа-кварца требованиям, предъявляемым к кварцевым пескам для стекольной промышленности	105
Заключение.....	114
Список литературы	116

Введение

Россия живет в условиях новой экономической реальности в следствии санкционной политики. Сложившаяся ситуация наряду с негативными последствиями имеет ряд положительных моментов. С целью импортозамещения заполняются освободившиеся товарные ниши за счет мобилизации и развития внутренних ресурсов. Тем самым стимулируется развитие отраслей промышленности, которые до этого момента существовали «по накатанной»: животноводство, растениеводство, сельскохозяйственная продукция.

В частности последние два десятилетия объем отечественной сельхозпродукции сократился вдвое, а доля импорта продовольствия в стране превысила 50 %. По мировым стандартам продовольственная безопасность государства достигается при выполнении следующих условий:

- в стране должно производиться не менее 80 % потребляемого продовольствия;
- современное сельскохозяйственное производство должно получать поддержку государства;
- доходы населения должны обеспечивать возможность приобретения продуктов питания.

На этом фоне одной из важнейших задач современности является укрепление агропромышленного комплекса. С этой целью была разработана Государственная программа развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на 2013–2020 годы, а так же смежные законопроекты, например, такие как Распоряжение Правительства РФ от 22 декабря 2018 г. № 2914-р [1], Указ Президента РФ от 21 января 2020 г. №20 [2].

Стратегия учитывает следующие внешние вызовы, способные оказать негативное влияние на развитие минерально-сырьевой базы Российской Федерации:

- колебание мировых цен на минеральное сырье;

- появление на мировых рынках новых крупных поставщиков минеральных ресурсов, а также разрабатывающих высококачественные месторождения твердых полезных ископаемых (фосфорных руд, никеля, марганцевых и хромовых руд);
- обострение конкуренции между российскими и зарубежными компаниями.

Стратегия учитывает следующие внутренние вызовы:

- постепенное исчерпание запасов разрабатываемых месторождений;
- дефицит и низкая вероятность выявления в России месторождений высококачественных руд отдельных стратегических полезных ископаемых;
- наличие диспропорций в географическом размещении месторождений, объектов инфраструктуры, перерабатывающих предприятий и потребителей минерального сырья.

Угрозы динамичному развитию минерально-сырьевой базы Российской Федерации:

- исчерпание потенциала открытия крупных высокорентабельных для освоения месторождений;
- не востребованность части разведанных запасов месторождений распределенного и нераспределенного фонда недр, связанная с низким качеством руд, отсутствием у компаний необходимых технических средств и технологий, наличием инфраструктурных ограничений;
- отставание отечественных технологий и технических средств от уровня зарубежных компаний, вызывающее повышение зависимости от импорта [1].

Эффективное производство сельскохозяйственной продукции не возможно без основательной базы в виде плодородных земель. К сожалению, основная часть пахотных земель России характеризуются отрицательным балансом основных питательных компонентов – азота, фосфора, калия, что, в свою очередь, чревато процессом деградации возделываемых земель и снижением их продуктивности.

Во избежание этого увеличение плодородия почв с применением минеральных удобрений (МУ) является актуальной задачей.

Наращивание применения агрономических руд (АР) и МУ ориентировано на реализацию выдвинутого в ответ на санкции Европейского Союза и США курса на импортозамещение в продовольственной сфере.

Снижение платежеспособности сельскохозяйственных товаропроизводителей привело к резкому сокращению поставок минеральных удобрений (МУ) на внутренний рынок при увеличении доли экспорта. В последние десятилетия на 1 га земли стало вноситься МУ в 10 раз меньше, чем в 1986–1990 гг. Это положило начало необратимому процессу деградации почв и падению их плодородия [3].

Известно, что фосфорные удобрения увеличивают урожай сельскохозяйственных культур и улучшают их качество, повышают устойчивость растений к полеганию и засухе, ускоряют их созревание. Современная промышленность фосфорсодержащих удобрений России в основном базируется на переработке кольского апатитового концентрата, содержание P_2O_5 после флотационного обогащения составляет не менее 39 %. Цена на него за последние годы возросла почти в два раза. Одной из причин этого увеличения является сокращение эксплуатируемых запасов добываемых открытым способом, согласно которому извлекалось 60 % всей руды. Подземные резервные запасы апатитов составляют 80 % от общего количества, но их разработка требует значительно больших экономических затрат. В связи с этим возникает необходимость вовлечение в промышленную переработку местных фосфоритов, широко распространенных на территории РФ и даже локально расположенных вблизи перерабатывающих предприятий [4]. Аналогичная тенденция характерна для производителей фосфорсодержащих минеральных удобрений стран СНГ [5].

Актуальность темы исследования

Внутренняя политика страны направлена на развитие регионов, рациональное природопользование, сохранение производственных мощностей и

повышение занятости населения. В этой связи месторождения фосфоритов центральной части России рассматриваются в качестве потенциального сырья для производства фосфорных удобрений на действующих технологических схемах. При этом оценивается промышленная значимость объемов месторождений, химический состав фосфатных руд, кинетические закономерности их взаимодействия с минеральными кислотами. Технологическая пригодность фосфатных руд определяется не только содержанием целевого компонента P_2O_5 , но и количественным соотношением примесей к нему, влияющих на режимы течения реакционных систем. Экономическая целесообразность переработки их на фосфорсодержащие продукты также будет определяться возможностью использования стандартного оборудования.

В целях насыщения внутреннего рынка РФ доступными по цене фосфорсодержащими продуктами оценивается перспектива прямой переработки низкосортного фосфатного сырья Брянской области (Полпинское месторождение). Выбор объекта исследования обусловлен наличием промышленно значимых запасов фосфатного сырья, развитой сетью автомобильных и железнодорожных магистралей, близостью сельскохозяйственных потребителей, а также наличием агрохолдинга в регионе [6]. Расширение сырьевой базы и вовлечение в производство NPK-удобрений бедных фосфоритов требует знания основных закономерностей их переработки, свойств промежуточных и конечных продуктов.

Степень разработанности темы исследования довольно высокая. Но следует отметить, что имеющиеся в литературных источниках сведения о химическом составе фосфатных руд отдельных месторождений, в том числе Полпинского, были актуальны в восьмидесятые годы прошлого столетия [7, 8], поэтому они требуют уточнения, а вовлечение в переработку резервных видов сырья требует его детального изучения [9].

Анализ научно-технической литературы по выбранному направлению за полувековой период позволил определить цель и задачи настоящего исследования.

Цель работы: обоснование рациональной технологии переработки высококремнистого фосфорита Полпинского месторождения в неорганические продукты с помощью изучения кинетики взаимодействия сырья с азотной кислотой.

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

1. Анализ литературных данных о состоянии и классификации фосфоритных месторождений на территории Российской Федерации; способах переработки фосфатного сырья на ЭФК и удобрения на ее основе; перспективе вовлечения высококремнистого фосфорита в производство NPK-удобрений; положении сельскохозяйственной отрасли промышленности в современных условиях импортозамещения продуктов;

2. Выявление особенностей высококремнистого сырья желвакового типа в процессе его взаимодействия с азотной кислотой с помощью комплексного анализа твердой фазы, включающего сорбционные, гравиметрические и электронномикроскопические методы исследования;

3. Обработка экспериментальных данных, полученных независимыми методами анализа твердой фазы, определение кинетических параметров процесса и их сопоставление с результатами анализа жидкой фазы;

4. Математическое описание и интерпретация результатов кинетического эксперимента азотнокислотного разложения высококремнистого фосфатного сырья, установление механизма их взаимодействия;

5. Определение минералогических, кристаллохимических и оптических характеристик нерастворимого остатка и перспектива его использования в качестве вторичного сырья для смежных отраслей промышленности;

6. Оценка возможности комплексной переработки высококремнистого фосфатного сырья желвакового типа на стандартных промышленных схемах получения NPK-удобрений.

Научная новизна:

1. Получены новые данные о составе, структуре и текстуре фосфорита желвакового типа Полпинского месторождения и его нерастворимого остатка (н. о.), объясняющие проблемы первичного обогащения сырья и непропорциональный характер изменения параметров твердой фазы (m , $S_{уд}$, $V_{п}$) в процессе взаимодействия фосфорита с HNO_3 : наличие устойчивой к механическому воздействию матричной структуры α -кварца, в пористом пространстве которой ($d_{п}=3.5-80$ нм) находятся фосфатное вещество и примеси, нивелирует влияние дисперсности фосфорита $(0.5-14.08) \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$ на процесс экстракции, что подтверждается результатами сорбционно-гравиметрических измерений; коэффициент разложения (K_p) при $Re \geq 10^4$ составляет $99.7 \pm 0.2 \%$;

2. Подобрано математическое описание процесса кислотного разложения с использованием значения скорректированной площади поверхности контакта фаз, отвечающее исследуемому типу фосфатного сырья с кремнистой матрицей;

3. Предложен механизм взаимодействия высококремнистого фосфорита с азотной кислотой, соответствующий модели с фронтальным перемещением зоны реакции ($R^2=0.998$), который проецируется на сырье аналогичного типа;

4. Установлено, что нерастворимый остаток представляет собой α -кварц (98.78 мас. %) с примесью Fe_2O_3 (0.62 мас. %) в виде индивидуальных частиц, обладающих магнитными свойствами;

5. Предложена модернизированная технологическая схема получения NPK-удобрений и попутного продукта для смежных областей промышленности из полпинского фосфорита на базе стандартной схемы получения азофоски из хибинского апатита с учетом особенностей высококремнистого фосфатного сырья желвакового типа.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлены технологические параметры энергоэффективного азотнокислотного разложения высокремнистого полпинского фосфорита в лабораторных условиях: $C_{\text{HNO}_3}=0.1 \text{ М}$, $N_{\text{HNO}_3}=120 \text{ \%}$, $T=20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega=180 \text{ об/мин}$, $\tau=1200 \text{ с}$, обеспечивающие $K_p = 99.7\pm 0.2 \text{ \%}$ без подвода тепла;
2. Показана возможность использования стандартной схемы производства азофоски из апатита для получения неорганических продуктов (основного – НРК-удобрения и попутного – кварцевого песка), для чего рекомендовано дооснащение отделения разложения аппаратами фильтрации и магнитной сепарации;
3. Обоснована дисперсность исследуемого сырья $(0.5\text{--}1)\cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$ для энергоресурсоэффективной технологии получения основного продукта, дисперсность фосфорита $(2\text{--}10)\cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$ – для комплексной переработки сырья на основной и попутный продукт, востребованный в смежных отраслях промышленности;
4. Доказана эффективность применения магнитной сепарации, обеспечивающей удаление окрашивающей примеси Fe_2O_3 из нерастворимого остатка, для его соответствия нормируемым техническим требованиям (ГОСТ 22551–2019), предъявляемым к кварцевым пескам (марок Б-100-1, Б-100-2, ПБ-150-1, ПБ-150-2, ПС-250 и Т) для стекольной промышленности.

Методология и методы исследования

В данной работе представлена методология исследования поведения твердой фазы в процессе кислотной экстракции для сопоставления и обобщения с результатами исследования жидкой фазы в аналогичных условиях. Для этого применялся широкий спектр физико-химических и инструментальных методов анализа: гравиметрический, фотометрический, рентгенофлуоресцентный, адсорбционный, электрохимический, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии.

Объекты исследования

Представительный образец фосфорита Полпинского месторождения ($d_q = 2.0 + 0.071$ мм) желвакового типа и нерастворимый в азотной кислоте остаток, полученный в определенные моменты времени.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексного анализа высококремнистого полпинского фосфорита и нерастворимого остатка, образующегося после кислотного разложения образца;
2. Интерпретация результатов кинетического эксперимента, полученных независимыми методами анализа жидкой и твердой фаз; механизм взаимодействия высококремнистого фосфорита с азотной кислотой;
3. Результаты исследования нерастворимого остатка на пригодность к использованию в качестве вторичного сырья стекольной промышленности (химический состав, дисперсность, твердость по шкале Мооса и оптические свойства);
4. Обоснование перспективы расширения фосфатной сырьевой базы и вовлечения высококремнистого фосфорита в процесс азотнокислотной переработки на стандартных схемах.

Степень достоверности

Достоверность результатов физико-химических и инструментальных методов анализа обеспечивается использованием современной приборной базы и проведением серий параллельных экспериментов с получением сходящихся результатов.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментальных и теоретических исследований, обработки и анализа полученных результатов, их обсуждении и формулировке выводов и заключений, подготовки текстов публикаций и участие в конференциях разного уровня.

Апробация результатов

Основные положения работы освещались на: XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2017 г), РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия (16–20 октября 2017 г); XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2018 г), РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия (15–19 октября 2018 г); XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2019 г), РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, Россия (5–7 ноября 2019 г); Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», РАН, Москва, Россия (27–30 ноября 2018 г); Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», РАН, Москва, Россия (30 октября–5 ноября 2019 г), Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», РАН, Москва, Россия (23–26 ноября 2020 г).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 6 статей, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science, из них 5 статей – в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, а также 8 тезисов на конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов исследования и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 132 страницах, включает 45 рисунков, 21 таблицу. Список цитируемой литературы состоит из 140 источников.

1. Литературный обзор

Фосфор является одним из важнейших элементов в пищевой цепочке как растений, так и животных. Связующим звеном между ними можно назвать минеральные удобрения на основе фосфора, которые способствуют плодородию почв, а те в свою очередь повышению урожайности. С увеличением населения в мире растет спрос на продовольствие, но существует мало изменяющийся показатель – площадь возделываемых земель. Поэтому одним из способов обеспечения человечества необходимым количеством продовольствия является внесение удобрений на истонченные сельскохозяйственные земли.

В продолжение политики рационального и эффективного природопользования в январе 2020 г. Президентом Российской Федерации была утверждена Доктрина продовольственной безопасности страны [2]. В ней сформулированы основные задачи и способ их решения в различных отраслях промышленности, в том числе в сельском хозяйстве и смежных с ним отраслях. Национальные интересы, главным образом, связаны с сохранением, восстановлением и повышением плодородия земель, рациональным использованием земель с/х назначения, созданием высокопроизводительного сектора на основе современных технологий. Вне зависимости от внешних и внутренних условий принимаемые меры должны обеспечивать устойчивое производство сельхозпродукции в количестве достаточном для обеспечения продовольственной независимости страны. Повышение урожая без привлечения дополнительных сельхозугодий возможно только при условии использования минеральных удобрений.

1.1 Общие сведения о фосфатном сырье, структуре и потреблении

Минерально-сырьевая база РФ и стран-производителей представляет собой совокупность разведанных и оцененных запасов полезных ископаемых, в том числе локализованных и прогнозных ресурсов [1].

Основным источником фосфора в природе выступают апатитовые и фосфоритовые руды. 70 % добываемого сырья различного природного происхождения перерабатывается в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), являющуюся промежуточным продуктом промышленных технологий. На ее основе производят удобрения с более высоким содержанием фосфора, а также она используется в смежных областях промышленности (рисунок 1). В России производят как однокомпонентные фосфорные удобрения (двойной суперфосфат), так и комплексные (аммофос, диаммонийфосфат, диамофоска) [8, 10]. Оставшиеся 30 % фосфатов непосредственно используются в качестве удобрений (фосфоритная мука) и кормовых добавок.

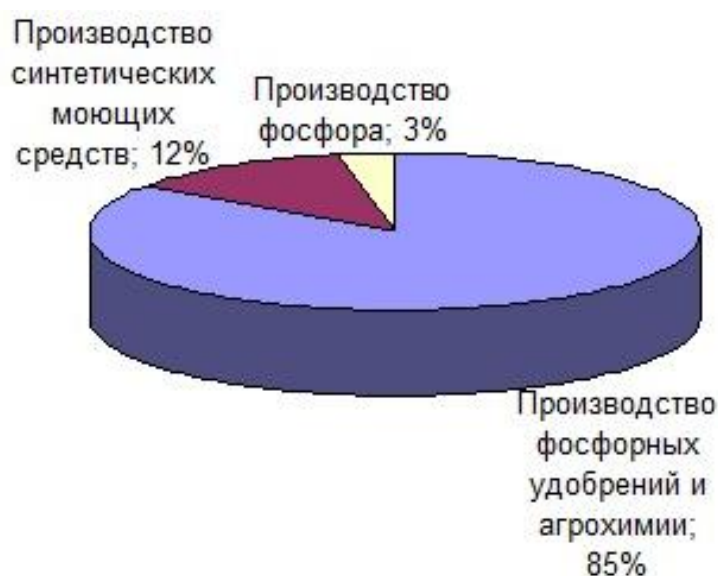


Рисунок 1 – Структура потребления фосфатов на мировом рынке [11]

Основной целью переработки фосфатов с получением удобрений является перевод нерастворимых в воде и почвенных растворах природных фосфорнокислых соединений в растворимое соединение. Механическими и физико-механическими способами получают также в некоторых количествах готовый продукт – фосфоритную муку. Фосфоритная мука применяется в качестве удобрения на кислых почвах, и, кроме того, как нейтрализующая добавка к суперфосфату. Для производства фосфоритной муки пригодны руды, фосфатное вещество которых способно раствориться в кислых почвенных растворах и в слабой фосфорной кислоте. Такой способностью не обладают

апатитовые руды, пластовые фосфориты Каратау. Для производства фос.муки используются платформенные желваковые и ракушечные фосфориты (Егорьевское, Вятское, Полпинское и др. месторождения). Фосфоритная мука является часто местным удобрением. В этих условиях для ее приготовления допускается применение низкокачественного сырья, получаемого методами простого механического обогащения руды, а иногда даже без обогащения [12].

1.2 Технологические свойства фосфатных руд

Качество фосфатного сырья определяется количеством содержащегося в нем фосфора, пересчитанного на P_2O_5 , и наличием вредных примесей, а также его обогатимостью. Оценка качества руды проводится в соответствии с отраслевыми стандартами, техническими условиями (ТУ), а также требованиями потребителей. Согласно нормативным документам по содержанию целевого компонента проводится классификация руды [12–15].

1.2.1 Классификация руды

В основу классификации положены параметры, которые отражают происхождение руд, степень их обогатимости, классификация по содержанию полезного компонента и т.д.

По своему генезису фосфатные руды подразделяются на две основные группы: апатиты – породы эндогенного происхождения и фосфориты – породы экзогенного происхождения, связанные с геологическими процессами, протекающими в поверхностных частях земной коры. В мировых ресурсах фосфатного сырья примерно 95 % составляют месторождения фосфоритов [16].

По условиям образования месторождения фосфатных руд подразделяются на магматические, карбонатитовые, контактово-метасоматические, метаморфогенные, кор выветривания, осадочные.

Магматические месторождения представлены апатитовыми рудами. Они подразделяются на апатит-нефелиновые, апатитовые и комплексные

апатитсодержащие.

Апатит-нефелиновые месторождения Хибинской группы: содержание P_2O_5 меняется от 29 % в богатых пятнистых и пятнисто-полосчатых рудах до 5 % в бедных рудах.

Апатитовые месторождения (Ошурковское, Уктусское). Сравнительно низкие содержания P_2O_5 и относительно небольшие размеры обогащенных участков обуславливают их небольшую промышленную ценность; однако при благоприятных географо-экономических и горнотехнических условиях и достаточно крупных запасах легкообогащаемых руд месторождения этого типа могут иметь промышленное значение.

Карбонатитовые месторождения. Содержание апатита в рудах изменчивое и в среднем невысокое (5–10 %). Тела имеют форму гнезд, штоков, жил, труб. Руды труднообогащаемы, однако при значительных запасах и при положительном решении технологии обогащения и переработки месторождения этого типа представляют значительный практический интерес.

Метаморфогенные месторождения апатитовых руд образовались в результате регионального и контактового метаморфизма фосфоритов. Вследствие этого они обычно имеют форму пластов и пластовых залежей мощностью от 1 до 15 м. Распределение апатита обычно неравномерное. Среднее содержание P_2O_5 колеблется в значительных пределах (5.4–24 %).

Месторождения кор выветривания образуются путем обогащения вмещающих фосфатное вещество пород за счет выщелачивания известняков, доломитов и мергелей. Эти месторождения связаны чаще всего с апатитоносными карбонатитовыми массивами, но могут образовываться и при выветривании месторождений других типов (Лаокайский апатитоносный бассейн во Вьетнаме на метаморфогенных месторождениях). Мощности залежей колеблются от 10 до 30 м, содержание P_2O_5 от 4 до 14 %.

Осадочные месторождения представлены фосфоритовыми рудами. Согласно классификации, предложенной Б.М. Гиммельфарбом, фосфоритовые месторождения делятся на три типа: два основных – платформенные и

геосинкленальные и третий тип – месторождения метаморфогенных фосфоритов. Каждый из первых двух типов месторождений подразделяется по крупности фосфоритоносных компонентов на подтипы: месторождения желваковых, зернистых, ракушечных и пластовых (микрозернистых) фосфоритов [17–19].

Месторождения зернистых фосфоритовых руд в мировом балансе фосфатного сырья составляют больше половины его ресурсов. Крупнейшей провинцией зернистых фосфоритов является Аравийско-Африканская с запасами более 5100 млн. т P_2O_5 , заключенными в месторождениях Западной Сахары, Марокко, Алжира, Сирии, Ирака, Египта, Туниса и других стран. Мощности пластов фосфоритовых руд составляют от 1.5 до 12 м, нередко в сближенных горизонтах – до 40 м; пласты фосфоритов сложены фосфатными зёрнами (оолиты, псевдооолиты, пеллеты, биоморфозы) алевритовой, песчаной и гравийной разновидностей, в различной степени сцементированными карбонатным или кремнистым материалом.

Месторождения микрозернистых фосфоритов имеют значительное развитие в США, КНР, Монголии, Австралии, Индии, Казахстане. В России они представлены в Восточном Саяне, а также в Алтае-Саянском регионе. Среднее содержание P_2O_5 в рудах колеблется от 14 до 24 %.

Платформенные желваковые (конкреционные) фосфориты (месторождения: Егорьевское в Московской области, Полпинское в Брянской области, Вятско-Камское в Кировской области) представляют собой конкреционные стяжения фосфоритов в песчано-глинистых породах, которые могут быть плотно сцементированы с вмещающей породой («фосфоритная плита»). Содержание P_2O_5 в желваках 15–26 %, в залежах обычно 6–10 % (в некоторых месторождениях до 16 %), мощность фосфоритовых пластов 0.5–1.2 м. В большинстве месторождений этого типа основное количество фосфора входит во фракции руды крупностью более 0.5 мм. Обычно 30–40 % фосфатного вещества находится в лимонно-растворимой форме, что обуславливает его хорошую усвояемость растениями.

Ракушечные фосфориты – скопление фосфатных ракушек, заключенных в

песке или песчанике. Мощность продуктивного пласта от 1 до 14 м, содержание P_2O_5 от 3 до 20 %, по минеральному составу руды относятся к кварцевым. Основное развитие ракушечные фосфориты получили в Прибалтийском бассейне, в Эстонии и Ленинградской области (Кингисеппское).

Месторождения остаточно-инфильтрационного типа (коры выветривания) образуются главным образом на древних в различной степени фосфоритоносных карбонатных и кремнисто-карбонатных формациях. Среди них различают землистые, глинистые и каменистые разности с содержанием P_2O_5 от нескольких процентов до 30 % [8].

По содержанию P_2O_5 фосфатные руды делятся на очень богатые (35 % P_2O_5), богатые (28–35 % P_2O_5), среднего качества (18–28 % P_2O_5), бедные (10–18 % P_2O_5), очень бедные (5–10 % P_2O_5), фосфатсодержащие (0.5–5 % P_2O_5) породы. В связи с тем, что в фосфатных рудах содержится значительное количество примесей, практически все они подлежат обогащению [16].

1.2.2 Общие требования к фосфатному сырью для химической переработки

Природные кальцийфосфатные руды являются комплексным сырьем, содержащим кроме фосфора различные количества полезных составляющих, которые могут быть извлечены в процессе переработки фосфатного сырья на удобрения или в случае неполной переработки оставаться в виде примесных соединений в нерастворимом остатке. Апатитовые и фосфоритовые руды могут служить сырьем для получения попутных продуктов, таких как фтор, стронций, редкие земли, титан и др. Так, в кольских апатит-нефелиновых рудах находятся помимо основных элементов, таких как фосфор, кальций, также редкоземельные элементы, стронций и фтор – в апатите, галлий и щелочные металлы – в нефелине, редкоземельные элементы, титан, тантал и ниобий – в сфене, железо, титан и ванадий – в титаномagnetите и эгирине. Содержание РЗЭ в апатитовом концентрате около 0.9 %, в фосфоритах – обычно не превышает 0.1 %. При

комплексном извлечении всех ценных минералов степень использования руды может достигать 90 %. Полученные минеральные концентраты являются сырьем для дальнейшей химической переработки в товарные продукты различного назначения [20].

Природные фосфатные руды разных месторождений различаются по своим физическим и химическим свойствам в зависимости от минералогического состава, структуры, содержания примесей. Качество фосфатного сырья определяется количеством содержащегося в нем фосфора, пересчитанного на P_2O_5 , и наличием вредных примесей, а также его обогатимостью [8].

Осадочные фосфоритные месторождения по залеганию рудного тела подразделяются на два типа: платформенные и геосинклинальные. В обоих типах месторождений различают фосфориты по их виду: пластовые, желваковые, зернистые и ракушечные. Желваковые фосфориты в свою очередь делятся на три группы: песчанистые, глауконитовые и глинистые. Для песчанистых фосфоритов характерно низкое содержание P_2O_5 (12–16 %, максимально 19.5–20 %), большое количество нерастворимого остатка, т.е. нерастворимых в кислоте силикатов и кремнезема (до 30–50 %) и небольшое содержание полуторных окислов (до 5–6%). В глауконитовых содержание P_2O_5 до 24 % (чаще 18–20 %), 20–33 % кремнезема и много полуторных окислов – в желваках или плите 12–15%, а в выветрелой руде до 20 %. Глинистые фосфориты наиболее богаты P_2O_5 (в желваках 24–29 %). Они содержат относительно небольшое количество нерастворимого в кислоте остатка (3–15 %), много кальцита и мало полуторных окислов (до 8 %) [12]. В отличие от фосфоритов, кольский апатитовый концентрат, который является основным видом сырья для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений, содержит P_2O_5 – 39.5 % и незначительное количество нерастворимого остатка – около 1.5 %.

В природном виде фосфатное вещество растениями практически не усваивается и с этой целью оно подвергается переработке [8]. Химической переработке в фосфорсодержащие продукты подвергаются либо непосредственно сырые фосфатные руды, либо их концентраты. При этом наибольшее значение

имеет содержание P_2O_5 в руде или концентрате. Важную роль играет также содержание карбонатов, полуторных оксидов и оксидов магния, а в некоторых случаях и диоксида кремния. Кроме химических показателей может иметь значение гранулометрический состав руды и концентрата [18].

В связи с постоянным ростом производства минеральных удобрений и быстрым истощением запасов некоторых известных месторождений в фосфатно-сырьевую базу вовлекаются все новые виды фосфатов с пониженным содержанием фосфора и, как правило, более высоким содержанием нежелательных примесей. При кислотной переработке фосфоритов большинство содержащихся в них примесей переходят в раствор, что приводит к снижению качества получаемых удобрений, увеличению потерь фосфорного ангидрида. Это вызывает повышение расхода минеральной кислоты, повышение вязкости жидкой фазы, интенсивное вспенивание реакционной массы, ухудшение процессов упаривания растворов, гранулирования и сушки влажных полупродуктов [18].

Содержание карбонатов.

Карбонаты присутствуют в природных фосфатах большей частью в виде карбонатов кальция, а также в виде карбонатов магния. При кислотной переработке фосфатного сырья выделяющийся диоксид углерода способствует лучшему перемешиванию реагентов, а также придает хорошую пористую структуру суперфосфатной массе. Однако повышенное содержание CO_2 создает и затруднения вследствие пенообразования и интенсивного протекания реакции. Карбонаты вызывают повышенный расход кислоты и понижают концентрацию полезного вещества в продукте за счет образования сульфатов кальция и магния [7, 18]. Происходит нарушение всего технологического процесса. На практике установлено, что сырье с содержанием CO_2 выше 8% практически не может быть использовано для получения ЭФК без применения специальных приемов, направленных на борьбу с пенообразованием [7].

Содержание полуторных оксидов.

Полуторные оксиды, входящие в состав кислотнорастворимых минералов, являются наиболее вредными примесями природных фосфатов при их кислотной

переработке, причем оксиды железа более вредны, чем оксиды алюминия [18].

Содержание магния.

Магний содержится в природных фосфатах главным образом в виде доломита, а также содержится в некоторых силикатах, сопутствующих фосфатному веществу.

Примесь магния при производстве простого суперфосфата вызывает образование мономагнийфосфата, который ухудшает физические свойства целевого продукта: повышаются гигроскопичность и слеживаемость. Также увеличивается расход кислоты необходимой для разложения исходного сырья. Если рассматривать процесс получения ЭФК, то примесь магния в сырье влияет на физические свойства конечного продукта: фосфорная кислота становится более вязкой и этап повышения содержания P_2O_5 за счет упаривания становится более затруднительным.

При азотнокислотной и солянокислотной переработке природных фосфатов примеси магния не оказывают существенного негативного влияния [7].

Содержание диоксида кремния

Нерастворимый остаток фосфатного сырья содержит в основном диоксид кремния и труднорастворимые силикаты. Диоксид кремния входит также в состав некоторых кислотнорастворимых минералов (нефелин, глауконит и др.).

Сама по себе двуокись кремния не оказывает вредного воздействия при химической переработке природных фосфатов и играет роль балластной примеси, понижая содержание полезного компонента P_2O_5 . Поскольку устанавливаются технические требования по P_2O_5 и вредным компонентам, содержание SiO_2 обычно не нормируется. Для реализации ресурсосберегающей технологии переработки фосфатного сырья необходимо рассмотреть возможность использования нерастворимого остатка в смежных областях промышленности в зависимости от его характеристик [7, 20].

1.2.3 Минералогический состав руды

Знание минералогического состава руды, количественного соотношения компонентов, характер их срастания между собой, физико-химические свойства минералов имеют большое практическое значение: все это позволяет подобрать эффективную технологию вскрытия и переработки руды. Природная агломерация минералов определяет текстурно-структурные особенности руды в целом, что сказывается на технологии переработки. Одним из первоначальных этапов обогащения выступает процесс дробления и измельчения, на него приходится значительная статья расходов. Каждый производитель старается минимизировать затраты на переработку исходного сырья, придерживаются принципа: «не дробить лишнего», поэтому минералогический состав руды необходимо контролировать [21].

Все физические свойства подразделяются на первичные и вторичные. К первичным относятся плотность, твердость, спайность, кристаллооптические свойства, блеск и др., к вторичным – полупроводниковые, термоэлектрические и люминесцентные свойства и др. Изменение и разрушение минералов под воздействием внешних факторов определяется морфологическими и кристаллохимическими особенностями [22].

Согласно литературным данным [7] основным соединением в апатитовых и фосфоритных рудах являются минералы апатитовой группы с общей формулой $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X – фтор, хлор, гидроксильная группа. Наиболее распространены в природе фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Фосфатное вещество фосфоритных руд отличается от фосфатного вещества апатитовых руд. Оно представлено кроме фторапатита фторгидроксилкарбонатапатитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$, франколитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$ и курскитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}\text{F}_2(\text{OH})_{1,2}$. Изоморфными примесями к CaO иногда являются Na_2O , редкие земли, главным образом Ce_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и другие компоненты.

Фосфатное вещество имеет гексагональную сингонию, его кристаллическая структура представляет элементарную ячейку в проекции на плоскость в виде ромба, по вершинам которого в частности для фторапатита располагаются ионы F^- (рисунок 2).

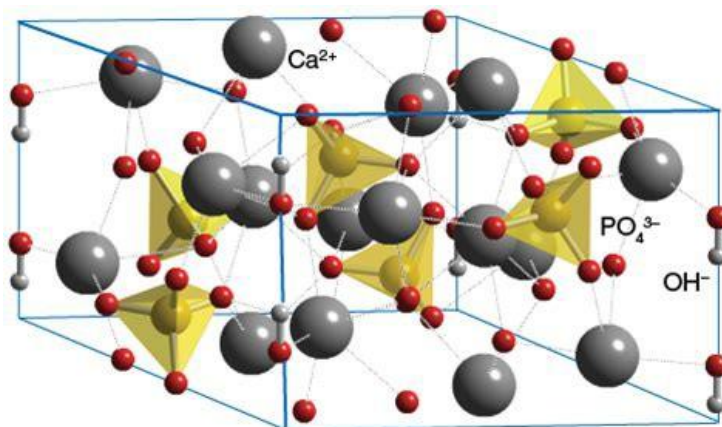


Рисунок 2 – Объёмное представление молекулы гидроксиапатита

Апатиты оптически отрицательны, имеют твердость по шкале Мооса 5 единиц, хрупкие. Частицы имеют неровный излом, иногда раковистый, спайность несовершенная. Апатит часто встречается в виде хорошо образованных вросших или выросших в пустотах кристаллов в форме шестигранных призм и игл. Фосфориты представлены конкрециями или желваками самых различных форм, реже сплошными массами среди глинистых и глауконитовых песков и песчаников.

Группа монтмориллонита представлена широким классом минералов магниального, алюминиевого и промежуточными между ними минеральными видами. Кристаллическая структура этих минералов, как и для всех слоистообразных веществ, характеризуется слоистым расположением анионов и катионов в кристаллической решетке. Для кристаллической структуры обезвоженного монтмориллонита характерен размер элементарной ячейки: $a_0 = 5.10$, $b_0 = 8.83$, $c_0 = 15.2-9.6$. Также как и апатит, монтмориллонит оптически отрицательный. Средний показатель преломления высушенных образцов (при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) составляет 1.554, спайность чешуек совершенная. Значение твердости отдельных чешуек в литературных источниках не

приводится. Важной практической особенностью минералов группы монтмориллонита является их свойство набухать в присутствии воды, а при нагревании постепенно отдавать адсорбированную воду.

Минералы, входящие в группу кварца, имеют один и тот же состав (SiO_2), представляя собой ряд полиморфных модификаций, главные из которых: кварц, тридимит, кристобалит. Оптические свойства кварца: одноосный, положительный, $n_g = 1.553$, $n_m = 1.544$, твердость по шкале Мооса 7, спайность весьма несовершенная по ромбоэдру, излом раковистый. Температура плавления кварца 1713°C . При застывании расплава легко образуется кварцевое стекло (аморфный кварц), обладающее рядом особых свойств [21].

1.3 Обогащение фосфатных руд

В природном виде фосфатное вещество растениями практически не усваивается. Для устранения этого либо непосредственно фосфатная руда, либо ее концентрат подвергается переработке с применением кислот. За исключением некоторых видов низкосортных фосфоритных руд (желваковые), которые перерабатываются в фосфоритную муку [23–27]. Использование обусловлено наличием фосфатов, растворимых в 2%-й лимонной кислоте. Требования предъявляемые к апатит-нефелиновым рудам, фосфоритам и их концентратам определяются технологической и экономической рентабельностью химической (кислотной, электротермической, гидротермической) или механической (измельчение) переработки, а также учитывает потребительские запросы.

Этапу химической переработки фосфатных руд предшествует этап их обогащения, который включает в себя совокупность операций, основная цель которых – повышение содержания целевого компонента за счет отделения примесей. На конечной стадии обогащения образуются 2 продукта: концентрат и так называемые хвосты (отходы) [8, 18]. При анализе возможности обогатимости и переработки фосфатных руд определяют ряд параметров, которые влияют на технологический процесс: химический, минералогический состав руды, доля

нерастворимого остатка (кварц, глауконид и др.), текстурно-структурные особенности, физико-механические свойства (дробимость, измельчаемость, крупность помола сырья для его дальнейшего оптимального вскрытия и т. д.) [8, 28]. Для этого применяют минералого-петрографические, физические, химические, инструментальные и другие методы анализа. В силу того, что фосфатные руды являются комплексными, стадия обогащения представляет собой многостадийный процесс. Так, например, желваковые фосфориты перерабатываются по схеме, включающей дезинтеграцию, мокрое грохочение с получением кускового продукта, содержащего 20–21 % P_2O_5 , и флотацией фосфатов из подрешетного продукта. Совместный помол обоих продуктов дает фосфоритную муку с содержанием P_2O_5 18–20 % [8]. Кондиционные концентраты из желваковых фосфоритов не получают из-за низкого содержания пятиоксида фосфора и высокого содержания полуторных оксидов.

Для переработки концентратов и богатых фосфатных руд в промышленности в основном применяются кислотный и термический способы разложения. Кислотная переработка фосфатов реализуется за счет разложения минералов апатитовой группы минеральными кислотами (серной, азотной, фосфорной, в некоторых случаях соляной). Для расширения ассортимента выпускаемой продукции минеральных удобрений в кислотной переработке фосфатного сырья также используются комбинации кислот. Это открывает перспективу для переработки так называемого некондиционного фосфатного сырья, которое ранее находилось в забалансовой области. Из-за многокомпонентности системы исходного фосфатного сырья его кислотная переработка представляет собой сложный процесс вне зависимости от того, какая минеральная кислота используется для вскрытия. Многочисленные работы связанные с кислотной переработкой фосфатного сырья говорят о том, что еще не достигнут предельный уровень возможностей данного способа и не реализован весь его потенциал. Обнаружение новых особенностей способствует дополнению существующих технологий, а также стимулирует разработку новых

технологических схем, направленных на повышение качества выпускаемой продукции с учетом более полного использования сырья.

1.3.1 Механическая и механохимическая активации (МХА) сырья

У кислотной переработки фосфатов, как у любого процесса, есть ряд особенностей, которые необходимо учитывать. Среди них следует выделить требования, предъявляемые к качеству исходного сырья, требования к аппаратурному оформлению (учет агрессивности сред), а также учет образования отходов производства. Далеко не каждое сырье экономически выгодно перерабатывать с помощью минеральных кислот. Для расширения ассортимента фосфатного сырья, вовлечения в кислотную переработку разведанных запасов фосфоритов ведутся поисковые работы в различных направлениях. Одним из таких направлений выступают научно-исследовательские работы по механической и механохимической активации (МХА) сырья. Если говорить об апатитах и фосфоритах, то следует понимать, что данные, полученные для одного вида, нельзя проецировать на сырье другого генезиса. Многокомпонентность состава фосфоритов, в отличие от апатитов, накладывает свой отпечаток на физико-химические основы процесса активации. В качестве аппаратурного оформления используются мельницы различного типа.

В связи с тем, что барабанно-шаровая мельница в работе авторов [29] не позволила вести процесс активации с необходимой интенсивностью, в качестве активатора были выбраны вибрационная мельница и дисмембратор. Объектом исследований выступал Вятско-Камский фосфорит. Было показано, что ударные нагрузки по сравнению с ударно-истирающими и истирающими не оказывают эффекта активации и проводить механохимическую обработку данного фосфорита в дисмембраторе нецелесообразно, но его можно использовать как стадию предварительной подготовки сырья перед химической активацией. Помимо этого, в ходе работы исследовалось влияние соактивирующих добавок хлористого калия, сернокислого аммония и карбамида при приготовлении

композиций на основе механоактивированного низкосортного фосфорита. Установлено, что наибольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония, а хлорид калия и карбамид оказывают практически одинаковое влияние на степень активации Вятско-Камской фосфоритной муки.

Коллектив авторов [30] изучал структурные преобразования сирийского фосфорита при механохимической активации, которые влекут за собой изменение реакционной способности. Нарушение кристаллической структуры значительно повышает растворимость активированных образцов в растворе цитрата аммония. На основе результатов было выдвинуто предположение, что благодаря МХА сирийский фосфорит напрямую может быть использован в качестве фосфорного удобрения.

Результаты работы [31] по активации фосфатного сырья Республики Казахстан интерпретируются авторами, как возможность переработки низкосортных фосфоритов кислотным способом с использованием слабой угольной кислоты. Исследование было направлено на изучение новых физико-химических процессов с участием диоксида углерода (из окружающей среды) и связано со структурно-химическими изменениями в фосфоритах Каратау при механохимическом взаимодействии с CO_2 , который как бы «растворяется» в структурно разупорядоченной матрице. Возникающие структурные изменения, по мнению авторов, приведут, в конечном счете, к увеличению содержания усвояемых форм фосфатов в конечных продуктах переработки. В более ранних работах [32] было установлено, что механическая активация способствует максимальному снижению содержания фтора и карбонатов в фосфорите.

1.3.2 Флотационный метод обогащения

Одним из важнейших методов обогащения сырья перед его переработкой выступает процесс флотации. Тенденции по расширению ассортимента фосфатного сырья, пригодного для производства фосфорсодержащих

минеральных удобрений, влекут за собой изменения во всем технологическом процессе, включая подготовку.

Исследования бедных труднообогатимых желваковых фосфоритов, к которым относятся фосфориты Егорьевского месторождения, продемонстрировали возможность использования нового вида флокулянта «ФФ–12Т» [33], который позволит получать фосконцентраты с содержанием целевого компонента более 28 %, что открывает возможности химической переработки на концентрированные удобрения для некондиционного сырья.

Повышение селективности флотации для апатит-нефелиновых руд рассматривалось в работе белгородских исследователей [34, 35]. В качестве флотационных реагентов вместо импортных эфиров были выбраны отечественные фосфорсодержащие ПАВ: ФЛОН-I, ФЛОН-II, ФЛОН-III, ФЛОН-IV, ФЛОН-V, ФЛОН-A и ФЛОН-N и др. Результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что отечественные флотационные реагенты являются высокоселективными и эффективными собирателями для прямой флотации апатита и для обратной флотации нефелина.

Для тонкоизмельченного материала фосфатно-кремнисто-карбонатной руды месторождения Коксу главным методом обогащения является флотационный [36]. Из исходного образца с усредненным составом: P_2O_5 – 23.16 %, MgO – 2.0 %, $Al_2O_3+Fe_2O_3$ – 3.04 %, CO_2 – 5.2 %, была получена опытная партия фосконцентрата с содержанием целевого компонента P_2O_5 29.75 %, а также с содержанием P_2O_5 – 30.36 %, MgO – 0.8 % и н.о. – 15.9 % при извлечении 65.64–66.0 % P_2O_5 .

1.3.3 Комбинированные методы обогащения фосфатной руды

Повышающийся интерес к нетрадиционным видам фосфатного сырья и учет особенностей их химического и минералогического составов провоцируют использование комбинированных методов обогащения. Качество сырья, накопленного за многие годы в отвалах производства, в некоторых случаях

сопоставимы с качеством бедных руд, которым в настоящее время уделено пристальное внимание многих исследователей. Поэтому комплекс мер, направленных на сочетание различных способов обогащения и переработки минеральных ресурсов продолжают свое развитие. Авторы работы [37] сосредоточили свое внимание на переработке низкосортных фосфоритов. В качестве объекта исследования были выбраны фосфориты Мстиславского месторождения Республики Беларусь. Трудности обогащения желваковых фосфоритов главным образом связаны с их минералогическим составом и структурными характеристиками. Традиционные подходы по обогащению сырья в этом случае практически не работают, необходимы новые технологические приемы. Именно поэтому, были выполнены исследования в области флотации, магнитной сепарации, термического воздействия (обжига), рассматривалось влияния комбинированной технологии обогащения на основные показатели процессов. Новизной работы являлось применение нетрадиционных методов обесшламливания измельченной руды, которое заключалось в удалении наиболее вредных глауконитовых и глинистых минералов в голове технологического процесса флотационным методом и путем сепарации фосфоритовой руды в сильном электромагнитном поле. Было показано, что лучшими собирателями при флотации желваковых фосфоритов являются мыла непредельных жирных кислот с длиной углеводородного радикала $C_{12}-C_{18}$ и их технические продукты – таловое масло и сульфатное мыло. Сепарационные исследования установили факт положительного влияния электромагнитного поля на стадию обогащения исходного сырья. Дальнейшая флотация немагнитной фракции протекает значительно эффективнее, чем флотация исходной руды. Получаемый концентрат из немагнитной фракции содержит на 2–3 % больше целевого продукта. В итоге были получены два продукта: фосфоритный концентрат с содержанием P_2O_5 27.2–28 % и фосфоритная мука с содержанием P_2O_5 – 20.0 %. Согласно требованиям, предъявляемым к сырью фосфатной промышленности, оба продукта могут найти свое применение. Магнитная же фракция, получаемая при сепарации

окончательного концентрата, без дополнительной обработки может быть использована в качестве фосфоритной муки.

Ошибочно думать, что все исследовательские работы в своем арсенале имеют только положительные моменты. Сложности связанные, например, с повышенным расходом реагентов, образование пены в ходе флотации, нестабильные качественные и количественные показатели – все это имеет место быть. Но это та действительность, с которой сталкиваются исследователи, и все их усилия в поисковой работе в итоге направлены на устранение таких негативных моментов. Так, для устранения эффекта пенообразования и улучшения процесса фильтрации нерастворимого остатка изучался обжиг мытого фосфоритного концентрата Егорьевского и Вятско-Камского месторождений [38]. Физико-химические превращения, происходящие с минералами при обжиге, а также выделение летучих компонентов коренным образом изменяют качественный состав и технологические свойства фосфорита. Содержание P_2O_5 повышается примерно на 2–3 %, в фосфатных фракциях оно достигает 31–32 %. Одним из вариантов комбинированных способов обогащения сырья может выступать окислительный обжиг мытого концентрата после магнитной сепарации.

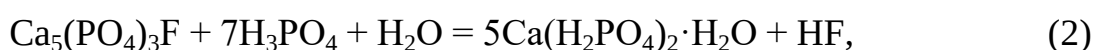
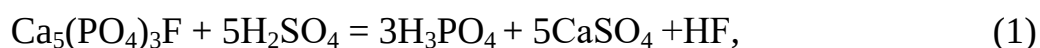
Несмотря на повышенное внимание к новым источникам фосфатного сырья, продолжаются поисковые работы и для хибинских апатитов. Изменение качества и количества основного источника фосфатов в России с течением времени объясняет усовершенствование имеющейся технологии переработки. Предконцентрация реализуется посредством покусковой рентгенолюминесцентной сепарации (РЛС). Это обеспечивает на ранней стадии (в «голове») технологического процесса возможность выделения более 20 % пустых и слабоминерализованных пород, повышая при этом в 1.2–1.63 раза содержание P_2O_5 в продукте, направляемом на обогащение, что способствует росту технологической эффективности переработки в целом [39–42].

1.4 Кислотные способы переработки фосфатного сырья

При выборе метода кислотной переработки необходимо руководствоваться не только данными о содержании P_2O_5 в сырье, но и качественными и количественными характеристиками минералов-примесей. Очевидно, что основное негативное влияние будут оказывать кислотно-растворимые минералы, в составе которых присутствуют полуторные оксиды и соединения магния (глауконит, нефелин, доломит и др.). Присутствие CO_2 в фосфатном сырье с одной стороны облегчает его кислотную переработку [12], а с другой – при его повышенном содержании затрудняет.

1.4.1 Сернокислотный способ переработки

Основной объем экстракционной фосфорной кислоты и простого суперфосфата производится сернокислотным способом. Данный метод переработки оправдан, если содержание целевого компонента (P_2O_5) не менее 28 % [43]. Взаимодействие фосфатного сырья (на примере фторапатита) с серной кислотой описывается следующими уравнениями



В работе [44] приведены результаты исследований по определению химического состава и выбору оптимальных условий разложения фосфоритов Кинешемского месторождения серной кислотой. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с повышением концентрации кислоты от 50 до 75 % содержание P_2O_5 в растворе увеличивается более чем на 2.5 %. Определена оптимальная концентрация и стехиометрическое количество H_2SO_4 (110 %) для исследуемого образца. Сделан вывод о целесообразности дальнейшего использования кинешемских фосфоритов.

Анализ химического состава егорьевских фосфоритов показывает, что по определенным причинам их использование для непосредственного получения

ЭФК затруднительно. Авторами [45] предложен двухстадийный способ разложения. На первой стадии (в форреакторе) предлагается осуществлять разложение доломита и кальцита с выделением пенного продукта. На второй стадии (в экстракторе) осуществлять растворение основной части фосфата. Пенный продукт представляет собой загрязненную примесями фосфорную кислоту, камерный продукт представляет собой фосфатную пульпу. Полученные данные свидетельствуют о концентрировании наиболее вредных для процесса получения ЭФК примесей в пенном продукте, что можно использовать для улучшения технологического процесса.

Двухстадийная технология переработки предложена и авторами [46, 47]. Она заключается в поэтапном разложении фосфатного сырья. Если при производстве ЭФК используется смесь фосфорита и апатита, то необходимо разлагать сначала фосфорит, затем передавать полученную суспензию во вторую ёмкость и разлагать в ней апатит. Это связано с тем, что скорость разложения смеси апатита и фосфорита меньше скорости разложения каждого из компонентов в чистом виде без добавок. Анализ опытно-промышленных испытаний новой технологии с отдельной подачей сырья проведённых в ООО «ПГ Фосфорит» показал, что производительность на том же оборудовании увеличивается на 25 %.

Примером внедрения нового вида фосфатного сырья в действующую промышленную схему служит использование сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау на «Гомельском химическом заводе» (ГХЗ) (Республика Беларусь) [48]. В ходе исследовательских работ определялся оптимальный режим кислотного разложения. Так, для сирийского фосфорита максимальный коэффициент разложения (87,3 %) достигается при использовании серной кислоты с концентрацией 55 % и продолжительности разложения 2 ч. Для фосфорита Каратау при 80 °С оптимально использование H_2SO_4 концентрацией 50–55 %, продолжительность кислотного разложения 2,0–2,5 ч. В этих условиях коэффициент разложения достигает 97 %. Были установлены физико-химические особенности кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья, обусловленные различием в минералогическом составе и свойствах

образующихся кристаллов фосфогипса. Обоснован оптимальный технологический режим процесса кислотного разложения.

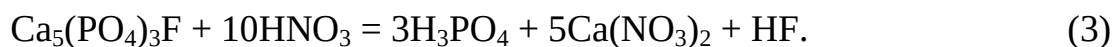
Несмотря на распространенность и учтенные достоинства данного метода, существуют и недостатки. Ключевым недостатком производства ЭФК сернокислотным методом является образование значительного количества промышленного отхода – фосфогипса. В современных реалиях борьбы за экологию просто недопустимо увеличение площадей и объемов отвалов производства, поэтому поисковые работы продолжаются. Помимо того, что фосфогипс является многотоннажным отходом сернокислотного способа переработки, он еще и один из главных источников торможения процесса разложения. Во-первых, зерна фосфатного сырья покрываются коркой из нерастворимого соединения, тем самым, исключая доступ к ним разлагающего агента. А, во-вторых, происходит быстрый выход из строя фильтрующего оборудования.

Авторы [46] установили, что размер кристаллов фосфогипса резко увеличивается при поэтапном разложении фосфатного сырья различного генезиса, что положительным образом сказывается на процессе фильтрации – резко увеличивается производительность на карусельном вакуумном фильтре.

Аналогичными недостатками обладает производство простого суперфосфата: существует необходимость переработки или складирования значительного количества отходов технологического цикла – фосфогипса. Помимо этого, основными недостатками производства являются большой расход серной кислоты, низкое содержание питательного компонента в продукте – P_2O_5 14–21 %, существование длительной стадии складского дозревания, в ходе которого происходит выделение в атмосферу вредных фторсодержащих газов [7, 49].

1.4.2 Азотнокислотный способ переработки

Азотнокислотная технология переработки фосфатного сырья подразумевает образование азотнокислотной вытяжки (АКВ), состоящей в основном из раствора нитрата кальция в фосфорной кислоте



В зависимости от дальнейшего способа переработки АКВ в промышленности реализовано получение как простых, так и сложных удобрений с несколькими питательными элементами.

Минеральные кислоты помимо взаимодействия с основным фосфатным веществом реагируют с примесями, образуя в случае азотнокислотного разложения нитраты и фосфаты



Основным достоинством данного метода переработки, в сравнении с сернокислотным, является более полное извлечение P_2O_5 (до 90 % в случае апатитового концентрата) и одновременный ввод в продукцию сразу двух питательных компонентов – фосфора и азота. Кальций, входящий в состав сырья, выводится из процесса в виде мела, который может быть использован, например, без специальной переработки для химической мелиорации кислых почв, нейтрализации сточных вод.

Для химической переработки фосфорита Кимовского месторождения Тульской области на минеральные удобрения наиболее целесообразно использовать разложение фосфорита азотной кислотой [50]. Низкая концентрация P_2O_5 (15.01–15.24 %) и высокая концентрация полуторных оксидов (4.75–5.14 %) в исходном сырье делают невозможным переработку по сернокислотной технологии. Из литературы [18] известно, что для использования HNO_3 содержание магния в сырье (в пересчете на оксид) допускается на уровне 4–5 %. В исследуемом образце эта величина не превышает 2 %. На основе анализа имеющихся данных было принято решение о целесообразности исследований кимовского фосфорита в смеси с апатитом по азотно-сернокислотной схеме.

Установлено, что при замене 30–40 % апатита на фосфорит можно получить комплексное удобрение типа рядовой нитрофоски. Заменяя 30–40 % апатита на более дешёвый кимовский фосфорит, можно снизить себестоимость получаемых сложных удобрений.

Для низкосортных, высоко карбонизированных фосфоритов Центральных Кызылкумов остро стоит вопрос пенообразования при кислотном разложении, поэтому значительная часть исследовательских работ связана с изучением влияния технологических параметров на характеристики пены [51, 52]. Для проведения исследований использовали необогащенное фосфатное сырьё с содержанием P_2O_5 – 17.12, CaO – 46.20, MgO – 1.75, F – 2.1, CO_2 – 16.20, R_2O_3 – 2.30, Cl – 0.17 % и минерализованную массу, содержащую P_2O_5 – 14.71, CaO – 41.52, MgO – 0.53, F – 1.85, CO_2 – 15.61, Al_2O_3 – 1.17, Fe_2O_3 – 1.37 %. Установлено, что процесс пенообразования зависит от нормы азотной кислоты, а кратность пены от нормы, скорости подача кислоты и числа оборотов мешалки.

1.4.3 Солянокислотный и альтернативные способы переработки

Если говорить о солянокислотном разложении фосфатного сырья, то оно протекает по аналогичному алгоритму взаимодействия кислоты с фторапатитом (6) и растворимыми примесями (карбонатами кальция, магния и соединениями полуторных оксидов)



Невзирая на ряд недостатков данного метода, среди которых, например, повышенная коррозионно-агрессивная среда, низкая стоимость соляной кислоты и ряд других особенностей делает ее все более привлекательной для исследователей [53].

Замена сильных минеральных кислот при разложении активированного фосфатного сырья на угольную кислоту, по мнению авторов [31], будет способствовать структурным изменениям, приводить к увеличению содержания усвояемых форм фосфатов в конечных продуктах. Использование угольной

кислоты позволит получать экологически чистые удобрения пролонгированного действия на 5–7 лет практически для любых по кислотности почв.

Введение органических модификаторов в процесс фосфорнокислотного разложения Вятско-Камского фосфорита должно положительным образом сказаться на характеристиках конечного продукта, т.к. гумусосодержащие добавки благотворно влияют на структуру и состав почв [54]. В качестве органических добавок-модификаторов использовали янтарную, малоновую, муравьиную и щавелевую кислоты. Применение карбоновых кислот приводит к увеличению выхода в продукт цитрат- и водорастворимых форм фосфора. Чем выше константа диссоциации кислоты и чем ниже растворимость ее кальциевых солей, тем этот процесс интенсивнее. Максимальное воздействие на процесс разложения фосфорита оказывает введение в качестве органического модификатора смеси янтарной и щавелевой кислот.

В работе [55] рассматривался термический способ получения фосфорных и комплексных удобрений. Для сопоставления данных были выбраны образцы фосфатного сырья различных месторождений: Вожинское, Вятско-Камское, Кингисеппское, Каратау. Было установлено, что из низкокачественных фосфоритов, непригодных для кислотной переработки, путем обжига в присутствии Na_2CO_3 и K_2CO_3 возможно получение фосфорных и фосфорно-калийных удобрений. Количество добавляемой соли определяется содержанием $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ в исходном фосфатном сырье.

Исследовательская работа [56] показала, что в производственных условиях под действием нитрозных газов, создавая умеренную кислотную среду, можно переработать низкосортные фосфориты и получить активированные формы фосфорита. В изученной системе под действием нитрозных газов труднорастворимые компоненты фосфорита подвергаются химической активации и переходят в более растворимые формы. Источником оксидов азота была подобрана газовая смесь, выходящая из абсорбционной колонны производства азотной кислоты. В качестве поглотителя использовали водную суспензию (Т:Ж = 1:2) низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума. В ходе процесса,

содержание нитрозных газов уменьшилось в 8.2–11.6 раза. Поглощенное количество нитрозных газов способствует образованию умеренной кислотной реакционной среды, которой достаточно для разложения фосфатов и карбонатов, но недостаточно для разрушения силикатно-фтористых составных частей фосфорита. Применение данного способа переработки имеет два основных положительных момента: во-первых, в производстве азотной кислоты, минуя этап каталитической очистки, можно до требуемого уровня уменьшить количество выбросных нитрозных газов в атмосферу и, во-вторых, получить обогащенный по фосфору и азоту фосфоритовый концентрат улучшенного качества.

1.5 Мировая фосфатная промышленность

Согласно последним данным запасы фосфатов подсчитаны в 36 странах и оцениваются почти в 70 млрд т P_2O_5 . Производство фосфорных концентратов в 2019 г. сократилось почти на 4 % относительно уровня 2018 г. и составило 240 млн т P_2O_5 [57].

Абсолютным лидером по запасам высококачественных фосфатов является Марокко (включая территории Западной Сахары) – 72 % мировых запасов. Марокко занимает второе место в мире по объему добычи и производства фосфатов (36 млн т в 2019 г.), уступая только Китаю (110 млн т) (таблица 1). Далее следуют США (23 млн т), Россия (13.8 млн т), Бразилия (6.75 млн т), Египет и Иордания (по 6 млн), Тунис (5 млн т), Израиль (3.6 млн т) [58–60].

Таблица 1 – Мощности по производству фосфорных концентратов в мире

Страна	Производство в 2019 г., млн т P_2O_5	Доля в мировом производстве, %
Китай	110	46
Марокко	36	15
США	23	10
Россия	13,8	6

Продолжение таблицы 1

Страна	Производство в 2019 г., млн т P_2O_5	Доля в мировом производстве, %
Прочие	57	24
Мир	240	100

Зернистые марокканские фосфориты характеризуются высоким содержанием пентоксида фосфора (до 35 %) и легкой обогатимостью. Кроме того, возможность разработки залежей открытым способом определяет низкую себестоимость товарной продукции. Страна является одним из ведущих мировых поставщиков фосфорных концентратов на мировой рынок, направляя на экспорт треть производства. Остальное перерабатывается внутри страны [57]. Марокканская фирма ОСР в настоящее время обеспечивает около 35 % мирового экспорта фосфоритов (рисунок 3).

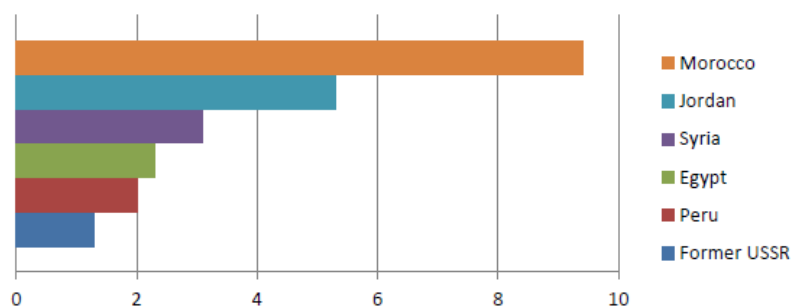


Рисунок 3 – Экспорт фосфатных руд по странам, ММТ*

* Million Metric Tons

В Африке имеются серьезные предпосылки для роста спроса на удобрения, что связано прежде всего с демографической ситуацией. При этом средний уровень потребления удобрений на территориальную единицу здесь один из самых низких в мире, а в количественном выражении Черный континент потребляет только 3 % фосфорных удобрений. В такой ситуации необходимость роста производства сельскохозяйственной продукции и, как следствие, потребления удобрений на африканском континенте очевидна. Марокко прилагает в последние годы усилия не только по расширению производственных мощностей, но и пытается способствовать формированию устойчивого и

развивающегося рынка для сбыта продукции в Африке. Главный сделанный шаг на этом направлении – открытие в феврале 2016 года комплекса по переработке фосфатов, продукция которого полностью предназначена для стран Африки. Роль Марокко как ведущего производителя фосфатных удобрений в Африке должна способствовать «зеленой революции» на континенте, то есть быстрой и коренной модернизации сельского хозяйства. Помимо Африки, важным направлением для экспорта марокканских удобрений и фосфатов рассматриваются Индия, а также страны Латинской Америки [61].

На страны Ближнего Востока и Северной Африки приходится около 80% мирового экспорта фосфатного сырья. Но в последние годы увеличился риск перебоев с поставками, поскольку страны страдают от геополитических потрясений. Арабская весна, например, оказала сильное влияние на мировое производство фосфоритов. Стабильная поставка в страны Европейского союза (ЕС) из Туниса, Иордании и Сирии больше не гарантируется, так как политическая нестабильность и сложные трудовые отношения мешают развитию экономических связей. Ожидается, что в будущем зависимость ЕС от марокканских фосфатов возрастет. Сохраняющаяся тупиковая ситуация со статусом Западной Сахары создает неопределенность вокруг стабильности и доступности поставок из этого региона. Эта делает отношения с Марокко особенно деликатными для ЕС, в том числе из-за политического контакта между Марокко и Европой по вопросу миграции [62].

Запасы фосфатов в Китае существенно уступают марокканским по качеству и количеству. Несмотря на это страна обеспечивает половину мирового производства фосфорного сырья. Разрабатываются фосфоритовые руды микрозернистого типа Гуйчжоу-Хубэй-Хунаньского фосфоритоносного бассейна (17 % P_2O_5). Основная часть концентрата перерабатывается внутри страны, экспорт незначителен.

Производство фосфорных концентратов в США все активнее переходит на переработку руд более низкого качества Западного бассейна Восточно-Американской фосфоритоносной провинции, представленной галечниково-

зернистыми фосфоритами с содержанием пентоксида фосфора от 13 до 40 %. В 2015 году 27.6 млн тонн фосфатного сырья было добыто в Соединенных Штатах, что делает США в мире третьим по величине производителем после Китая и Марокко. По состоянию на 2015 г. на территории страны действовали 10 активных фосфатных рудников в четырех штатах: Флорида, Северная Каролина, Айдахо и Юта. Восточные фосфатные месторождения добываются из открытых карьеров. Западные месторождения добываются из поверхностных и подземных шахт [57, 63, 64]. В 2019 году в США, как и во многих других странах, наблюдалась тенденция на снижение добычи и производства удобрений в следствии истощения богатых слоев месторождений и использования в производствах менее качественного сырья.

К прочим крупным продуцентам концентратов, годовые объемы производства которых составляют 3–9 млн т, относятся Иордания, Бразилия, Саудовская Аравия, Египет, Израиль и Тунис. Примером кооперации иностранных компаний может служить запуск очередного завода по производству фосфатной продукции в Бразилии группой компаний «ЕвроХим». Открытие нового завода в 2019 году – еще один шаг в реализации стратегии роста дочерней компании ЕвроХима – Fertilizantes Tocantins («FTO»), являющейся одним из крупнейших дистрибьюторов удобрений в Бразилии [57, 65, 66].

В структуре спроса на минеральные удобрения в мире на фосфорсодержащую продукцию приходится около четверти. Основными производителями являются предприятия США, Марокко, России и Китая. Большая часть удобрений выпускается крупными корпорациями с предприятиями полного цикла переработки. К ним относятся Mosaic (США), OCP (Марокко), Nutrien Ltd. (Канада), GCT (Тунис), Vale Fertilizantes (Бразилия), АО «ФосАгро» (Россия). Многие из них имеют активы на территории других стран и выпускают не только фосфатные, но и различные комплексные удобрения. Примером может служить Литовская Республика, где расположены перерабатывающие мощности холдинга АО «МХК ЕвроХим» (Россия) – завод АО «Лифоса». В 2018 году был открыт новый завод стоимостью 14 млн евро (16 млн долларов США), который

ориентирован на производство 25 000 т водорастворимого кристаллического фосфата карбамида в год. Данный продукт дополнит собой линейку высококачественных удобрений, выпускаемых на Lifosa, в частности, таких как диаммонийфосфат (ДАФ), азотно-фосфорные удобрения, а также водорастворимый кристаллический моноаммонийфосфат (МАФ) [67].

Примерно в равном объеме (в среднем по 20 %) закупают российский апатитовый концентрат Норвегия, Бельгия и Республика Беларусь. В 2017–2018 гг. покупателями являлись также Румыния, Эстония, Болгария и Казахстан. Импорт фосфатной продукции в РФ осуществляется в незначительном количестве преимущественно из Казахстана – к 2017 г. он вырос до 0.6 млн т фосфоритового концентрата и в 2018 г. остался на том же уровне, в предыдущие годы составляя 0.2–0.3 млн т.

Если говорить о фосфатной промышленности России, то большая часть концентратов перерабатывается на собственных предприятиях с получением фосфорных и комплексных фосфорсодержащих минеральных удобрений. Производство этих удобрений до 2015 г. составляло 3–3.2 млн т в пересчете на P_2O_5 и выросло до 4 млн т к 2018 г. География поставок минеральных удобрений охватывает более 100 стран, среди них более половины продукции закупают Бразилия, Китай, Украина, США, Эстония и ОАЭ (рисунок 4). Основными экспортными продуктами являются комплексные трехкомпонентные удобрения (NPK), фосфат моноаммония (MAP) и фосфат диаммония (DAP).

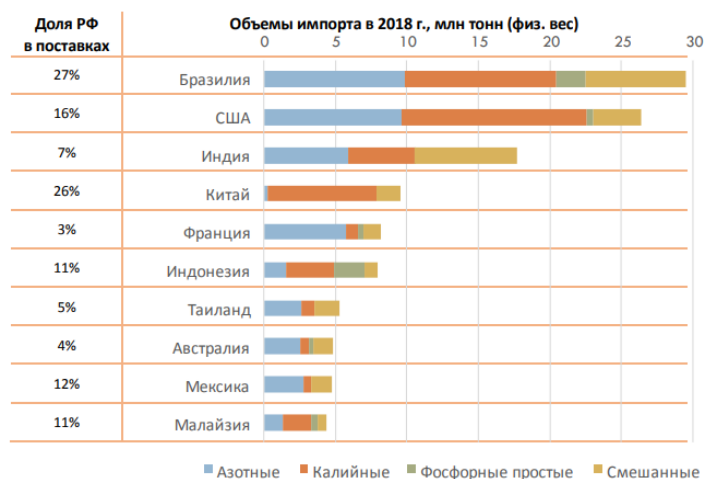


Рисунок 4 – Крупнейшие импортеры минеральных удобрений в 2018 г. [68]

Согласно данным International Fertilizer Industry Association (IFA), мировое потребление минеральных удобрений в целом составило 190 млн т в пересчете на все питательные вещества, из которых 46 млн т приходится на фосфорные удобрения. В последние годы наблюдается общая тенденция снижения спроса на азотные удобрения, при возрастании спроса на фосфатные, калийные и смешанные [69]. Закупки со стороны отечественных сельскохозяйственных предприятий демонстрируют рост в основном благодаря реализации государственных программ по поддержке сектора, однако в почву по-прежнему вносится недостаточное количество удобрений из-за ограниченных финансовых возможностей частного предпринимательства в сфере сельскохозяйственного производства. Государственная поддержка предприятий этой отрасли не может обеспечить удовлетворение потребностей в удобрениях в полном объеме. В 2018 г. фермеры приобрели у отечественных производителей 3.1 млн т минеральных удобрений в пересчете на питательные вещества, что на 30 % больше, чем в 2014 г. [57].

Общее мировое потребление минеральных удобрений характеризуется медленным, но стабильным ежегодным ростом в 1.5–2 %. В долгосрочной перспективе рост потребления минеральных удобрений в мире неизбежен. Рост численности и доходов населения являются главной движущей силой спроса на минеральные удобрения в мире [70]. Мировое потребление минеральных удобрений представлено в таблице 2 [71].

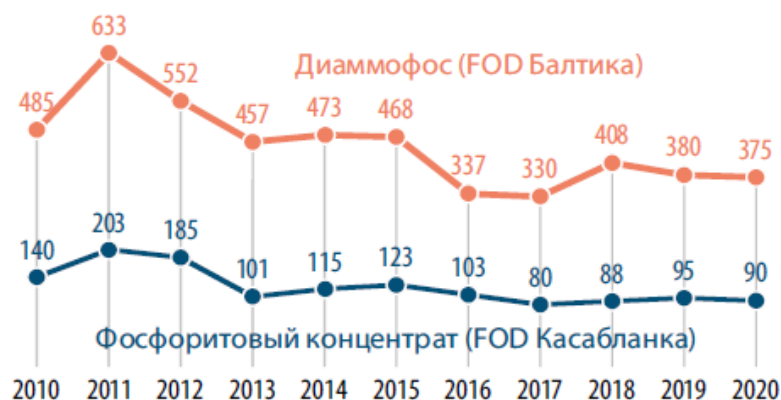
Таблица 2 – Потребление удобрений в мире в 2007–2016 гг., млн т

Годы	2006/ 2007	2009/ 2010	2010/ 2011	2011/ 2012	2012/ 2013	2013/ 2014	2014/ 2015	2015/ 2016
Азотные, N	95.8	101.9	104.1	107.8	108.1	110.4	111.8	108.0
Фосфорные, P ₂ O ₅	38.2	37.5	40.5	40.9	41.6	40.3	41.3	41.0
Калийные, K ₂ O	27.2	23.5	27.6	28.3	29.1	30.2	31.5	32.0
Итого	161.2	162.9	172.2	177.0	178.8	180.9	184.6	181.0

Ведущими конкурентами российских предприятий на мировом рынке по видам удобрений являются:

- в группе азотных удобрений: Yara International (Норвегия), Agrium Inc. (Канада), Potash Corp Inc. (Канада), Group DF/Ostchem (Украина), Safco (Саудовская Аравия), китайские производители;
- в группе фосфорсодержащих удобрений: Mosaic (США), OCP (Марокко), Potash Corp Inc. (Канада), GCT (Тунис), Vale Fertilizantes (Бразилия), китайские компании;
- в группе калийных удобрений: Potash Corp Inc. (Канада), Mosaic (Канада), ОАО «Беларуськалий» (Беларусь), K+S KALI GmbH (Германия), ICL Fertilizers (Израиль) [72].

В разные периоды времени картина цен на фосфорсодержащую продукцию менялась. Так, период падения цен в 2011–2016 гг. сменился периодом повышения стоимости диаммофоса в 2017–2019 гг. в среднем на 15 % за счет увеличения цен на сырье (рисунок 5) [69].



Источники: Argus, CRU Fertiliztr Week, Ferticon, ICIS, Infofert, Profercy

Рисунок 5 – Динамика цен на сырье и фосфорсодержащую продукцию, долл./т

1.6 Состояние МСБ фосфатов Российской Федерации

Россия обладает одним из самых крупных в мире ресурсно-сырьевым потенциалом фосфатных руд. Основные их запасы расположены в Европейской части страны (рисунок 6).



Источники: ГБЗ РФ, Сборник «Прогнозные ресурсы твердых и твердых горючих полезных ископаемых РФ»

Рисунок 6 – Основные месторождения фосфатных руд и распределение их запасов по субъектам РФ, млн. т P_2O_5 [69]

На огромной территории России к востоку от Урала крупные и рентабельные для отработки месторождения апатитов и особенно фосфоритов пока не выявлены. По состоянию на 01.01.2020 балансовые запасы апатитовых руд (21 коренное месторождение) составляют 834.5 млн т P_2O_5 ; еще 1.3 млн т P_2O_5 содержится в двух техногенных месторождениях. Балансовые запасы фосфоритовых руд учтены в 34 месторождениях (33 коренных и одном россыпном) и составляют 463.2 млн т P_2O_5 [69]. Согласно Распоряжению Правительства РФ от 22.12.2018 №2914-р [1] апатитовые руды отнесены к значимым для экономики России видам минерального сырья. Они включены в первую группу полезных ископаемых, запасы которых при любых сценариях развития экономики удовлетворят необходимые потребности до 2035 г. и в последующий период. По прогнозам [1] добыча апатитовых руд с каждым годом будет только увеличиваться: в 2018 г. – 5666.7 тыс. т, в 2024 г. – 6362.9 тыс. т.

Месторождения фосфоритов отличаются низким качеством и используются в основном для производства фосфоритной муки с невысоким (менее 20 %)

содержанием P_2O_5 . Основные запасы апатитов (около 70 %) приходятся на Хибинскую группу месторождений. Руды здесь комплексные и содержат еще такие важнейшие элементы, как титан, стронций, редкие земли, фтор и др. Апатит-нефелиновые руды Мурманской области характеризуются высоким качеством (содержание P_2O_5 от 7.5 до 18 %) и легкой обогатимостью. Содержание пентоксида фосфора в апатит-содержащих рудах Ковдорских месторождений немного меньше: от 6.5 в апатит-магнетитовых до 14 % P_2O_5 в апатит-штаффелитовых.

Российская Федерация занимает специфическую нишу на международном рынке фосфатов. Продукция действующих предприятий – апатитовый концентрат – характеризуется уникальным качеством и имеет высокую ценность. Несмотря на скромные запасы фосфатного сырья в мировом масштабе, страна является четвертым в мире продуцентом товарных фосфатных концентратов и одним из ведущих поставщиков комплексных удобрений (таблица 3) [69, 73].

Таблица 3 – Основные показатели по добыче, производству и экспорту апатитового концентрата в РФ

Показатель	2017	2018	2019
Добыча апатитовых руд, тыс. т P_2O_5	5690	5777	5881
Добыча фосфоритовых руд, тыс. т P_2O_5	0	0	0
Производство апатитового концентрата, млн т	13.2	13.6	13.8
Экспорт апатитового концентрата, млн т	2.6	2.7	2.6
Экспорт комплексных удобрений, млн т	10.5	11.3	10.8

В мировой сырьевой базе фосфора доминируют фосфатные руды осадочного происхождения – более трех четвертей разрабатываемых залежей приходится на руды зернистого типа (содержание P_2O_5 составляет 23–34 %), формирующие гигантские фосфоритовые бассейны площадью в тысячи квадратных километров. Запасы отечественных фосфоритовых руд относятся к желваковому (конкреционному) типу и отличаются низким качеством, труднообогатимы и в настоящее время не разрабатываются (10 % P_2O_5) [57].

Основу сырьевой базы фосфатных руд в России представляют уникальные по качеству апатит-нефелиновые руды (7.5–17.2 % P_2O_5), локализованные в пределах Хибинского массива ультраосновных-щелочных пород на Кольском полуострове. В мире разрабатываются апатитовые руды, связанные с карбонатитовыми массивами, однако содержание в них пентоксида фосфора ниже и в среднем составляет 7 %. Кроме того, промышленным источником фосфора в России являются циркон-apatит-магнетитовые руды, где апатит извлекается наряду с магнетитом и бадделеитом. Добываемые в Мурманской области апатит-нефелиновые и комплексные руды перерабатываются с получением апатитового концентрата, выпуск которого с 2009 г. непрерывно растет по мере ввода в эксплуатацию новых участков месторождений. В 2019 г. в России разрабатывались 11 месторождений апатитовых руд. Добыча на месторождениях Мурманской области составляет более 99.5 % российской: 8 апатит-нефелиновых и 2 комплексных апатит-содержащих месторождения. Еще одно месторождение комплексных апатитсодержащих руд, на которое приходится 0.5 % российской добычи (apatит не извлекается), находится в Свердловской области. На месторождениях апатит-нефелиновых руд Хибинской группы получают более 80% сырья, остальное – из комплексных руд Ковдорского месторождения, где апатит извлекают наряду с железными рудами и цирконием. Разработка месторождений фосфоритовых руд в период с 2017 по 2019 гг. не осуществлялась. Статус разрабатываемых имеют одно месторождение фосфоритовых руд в Республике Башкортостан и одно техногенное месторождение фосфоритовых шламов в Брянской области [57].

До 90-х годов прошлого века внутренний рынок оказывал решающее влияние на производство минеральных удобрений в России, развитие отрасли (рисунок 7). Сельскому хозяйству России поставляли 72.7 % производимых на её территории минеральных удобрений. С начала социально-экономических преобразований в стране 90-х годов прошлого века агропромышленный комплекс значительно утратил свои позиции.

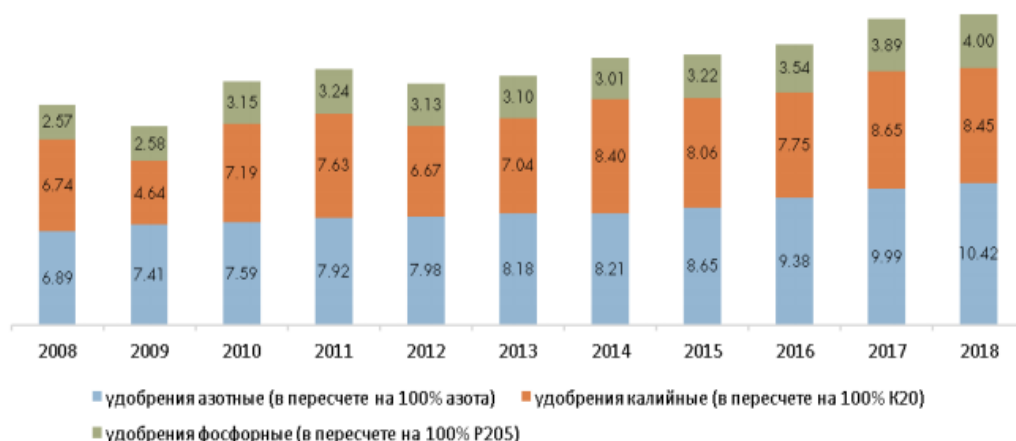


Рисунок 7 – Динамика производства минеральных удобрений в России в 1998–2018 гг., млн т д. в. [68]

Поставки минеральных удобрений сельскому хозяйству России резко снизились – в 5.5 раз: с 12.9 млн т в среднем за 1986–1990 гг. до 2.35 млн т действующих веществ (д. в.) в настоящее время (рисунок 8) [74, 75].

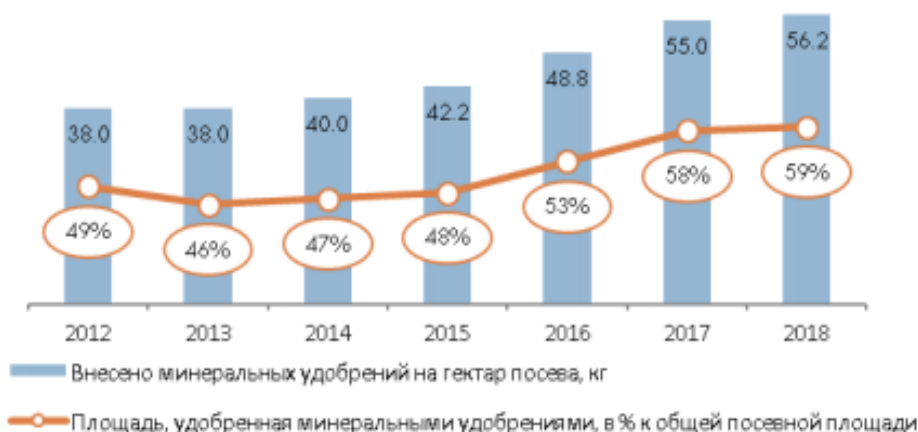


Рисунок 8 – Объемы внесения минеральных удобрений под сельскохозяйственные культуры на гектар посева* [68]

* с 2014 г. с учетом Республики Крым и г. Севастополя

На период до 2030 г. потребление минеральных удобрений в Российской Федерации возрастет с 40.8 кг/га в 2014 г. до 55.7 кг/га в 2030 г., что, однако, существенно ниже прогнозируемого объема потребления минеральных удобрений в развитых странах, составляющего около 90 кг/га [70, 76].

В значительной степени качество российских минеральных удобрений соответствует требованиям международного рынка [77]. В условиях ограниченного спроса со стороны отечественного сельскохозяйственного производства отрасль в основном ориентирована на экспорт. Доля экспорта

составляет 79 % выпускаемых минеральных удобрений. На внутренний рынок приходится 21 % удобрений.

Производство фосфорсодержащих удобрений базируется на апатитовых рудах Кольского полуострова. Десять крупнейших месторождений высококачественных апатит-нефелиновых руд, известных на Кольском полуострове, приурочены к Хибинскому массиву щелочных пород. Руды этого типа относятся к первому технологическому сорту. Они сравнительно легко подвергаются флотационному обогащению с получением концентрата, содержащего 39 % P_2O_5 . Этот концентрат является в Российской Федерации основным сырьем для производства фосфорсодержащих удобрений и наиболее чистым по содержанию вредных примесей фосфатным сырьем в мире. Однако, основное фосфорсодержащее сырье стало труднодоступным для потребителей. Такую недоступность хибинского апатитового концентрата возможно объяснить в частности удорожанием производства и высокими транспортными издержками по доставке на перерабатывающие предприятия. Также стоит принимать во внимание тот факт, что предприятия, добывающие более 90 % фосфатного сырья в стране, перешли в частное владение, а это не могло не отразиться на ценовой политике. Так личный интерес владельцев предприятия стал доминировать над интересами предприятий-производителей фосфорсодержащих удобрений, а также потребителей конечной продукции. Возникли сложные взаимоотношения между поставщиком и потребителями в вопросах поставок апатитового концентрата для производства фосфатных удобрений, что отразилось на развитии предприятий по производству фосфорных удобрений в России [70, 78].

Апатит-нефелиновые руды 11 месторождений Хибинской группы характеризуются высоким качеством и легкой обогатимостью, руды Ковдорского месторождения более бедные, но также легкообогатимы. Невысоким качеством отличаются крупные месторождения легкообогатимых апатитовых руд в республиках Бурятия и Саха (Якутия) – Ошурковское (3.8 % P_2O_5) и Селигдарское (6.7 % P_2O_5). Запасы апатита разведаны также на территории Иркутской области. Единичные месторождения Свердловской и Амурской областей, Забайкальского и

Красноярского краев характеризуются незначительными запасами, не отличаются высоким средним содержанием (до 5 % P_2O_5) и являются комплексными апатитсодержащими.

Залежи фосфоритовых руд распространены преимущественно в европейской части России. На территории Кировской области, где в конкреционных фосфоритах Вятско-Камского месторождения заключена почти четверть российских запасов фосфатного сырья. Руды характеризуются низким качеством, с содержанием P_2O_5 5–13 %, и относятся к труднообогатимым. Крупные запасы руд конкреционного типа заключены также в Егорьевском месторождении (13.1 % P_2O_5) в Московской области и Полпинском месторождении (8 % P_2O_5) в Брянской области. Практически все известные фосфоритовые месторождения характеризуются низкими технологическими показателями. Фосфоритовые руды разведаны в Сибири и на Урале.

Небольшие запасы фосфоритовых руд ракушечного типа Кингисеппского месторождения в Ленинградской области (16.4 млн т P_2O_5) отличаются хорошей обогатимостью при относительно невысоком содержании P_2O_5 (4–14 %) и пригодны для получения кондиционного концентрата.

В целом, российская сырьевая база фосфатного сырья освоена крайне неравномерно. Разрабатывается только треть запасов, заключенных в месторождениях апатитовых руд в Мурманской области. Практически все запасы фосфоритовых руд находятся в нераспределенном фонде недр. Руды фосфоритовых месторождений (таблица 4) характеризуются невысоким качеством и на большинстве объектов являются труднообогатимыми [57].

Таблица 4 – Месторождения фосфоритовых руд России

Объект РФ (область, край, республика)	Месторождение	Запасы руды, млн т	Содержание P_2O_5 в руде, %	Годовой объем производства фосмуки и фосмелиоранта, тыс т
Амурская	Средне- Иглинское	0.2	10	100
Брянская	Сешинское	2.0	10	100
	Слободско- Которецкое	55.0	7	200
	Подбужское	150	6	200
Волгоградская	Камшинское	12.2	11	200
	Трехостровское	10.2	10	200
Воронежская	Хохольское	27.0	9	200
Иркутская	Сарминское	1.0	20	100
Костромская	Андреевское	2.0	10	100
Красноярский	Обладжанское	16.0	21	200
Красноярский	Сейбинское	19.4	11	300
Курская	Уколовское	9.0	10	150
	Тускарское	40.0	10	200
	Красно- Полянское	18.0	11	200
	Мармыжское	64.0	8	200
	Свободинское	25.0	8	200
Орловская	Дмитровское	4.6	7	150
Рязанская	Шелуховское	16.0	9	200
	Ижеславльское	13.6	12	150
	Свистовское	5.2	11	100
Смоленская	Сожское	32.0	10	200

Продолжение таблицы 4

Объект РФ (область, край, республика)	Месторождение	Запасы руды, млн т	Содержание Р ₂ О ₅ в руде, %	Годовой объем производства фосмуки и фосмелиоранта, тыс. т
Тамбовская	Граждановское	1.4	7	100
	Марусянское	12.0	5	50
Татарстан	Сюндюковское	0.7	14	50
Тульская	Кимовское	550.0	10	200
Тюменская	Софроновское	58.3	20	100
Челябинская	Ашинское	3.6	22	100

Средняя загрузка действующих мощностей по производству фосфатных удобрений составляет 70 %. Чтобы переломить сложившуюся ситуацию, необходимо учитывать слабые стороны отечественных производителей минеральных удобрений, среди которых стоит выделить [79, 80]:

- наличие устаревших производственных мощностей, характеризующихся повышенными эксплуатационными расходами, затратами на сырье и электроэнергию;
- зависимость от зарубежных поставщиков технологий и оборудования при нехватке собственного инновационного потенциала;
- длинное расстояние от производителей удобрений до портов отгрузки и ограниченность портовых мощностей;
- зависимость значительного числа производителей от поставщиков сырья, работающих как монополисты.

Российской промышленности необходимо осуществить масштабную модернизацию существующих мощностей, характеризующихся значительным физическим и моральным износом с целью повышения их энергетической эффективности и ресурсосбережения для обеспечения конкурентоспособности продукции, а также освободиться от зависимости в поставках сырья от частных

российских предприятий, работающих как монополисты [70]. Выявление новых месторождений качественных руд с использованием традиционных подходов и методов становится все более сложным и менее вероятным. Минимизировать зависимость от импорта минерального сырья можно как путем применения усовершенствованных прогнозно-поисковых комплексов, обеспечивающих выявление объектов нетрадиционного типа с качественными и богатыми рудами, так и за счет освоения месторождений руд невысокого качества или расположенных в удаленных районах страны с неразвитой инфраструктурой [1].

1.7 Основные российские производители минеральных удобрений

После резкого спада производства в 90-х годах прошлого века Россия опять стала одним из крупнейших в мире производителей и экспортером минеральных удобрений. На нее приходится более 9 % мирового производства. Основные российские производители – интегрированные компании «Уралкалий», «ФосАгро», «Акрон», МХК «ЕвроХим», ОХК «Уралхим», а также отдельные крупные предприятия: «Минудобрения» (г. Россошь Воронежской обл.), «Тольяттиазот», «КуйбышевАзот» и др. Однако, уровень 1990 г. достигнут только по азотным и превышен по калийным удобрениям. По производству фосфорсодержащих удобрений имеется существенное отставание – 62 % от уровня 1990 года [70]. Добычу фосфатного сырья в России осуществляют три вертикально-интегрированных холдинга с полным производственным циклом: ПАО «ФосАгро», ПАО «Акрон» и АО «МХК «ЕвроХим», которые обеспечивают более 99 % добычи апатитовых руд и 100 % производства апатитового концентрата (рисунок 9) [69, 73].



Рисунок 9 – Распределение добычи апатитовых руд (млн т P_2O_5) и производство апатитового концентрата (млн т) между добывающими компаниями в 2019 г.

Около 77 % производимого апатитового концентрата используется крупнейшими холдингами России, остальная часть идет на экспорт (рисунок 10).

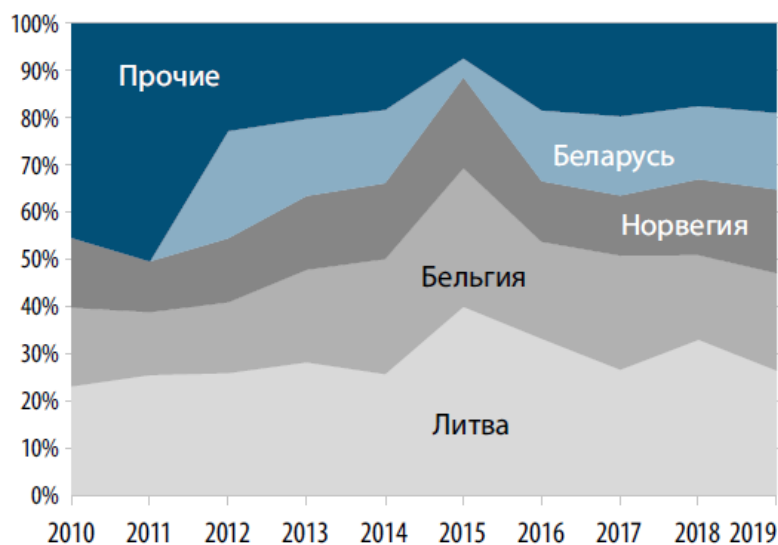


Рисунок 10 – Экспорт российского апатитового концентрата в 2010–2019 гг., % [69]

Крупнейшим продуцентом фосфатного сырья в стране длительное время остается компания АО «Апатит», производственный актив компании АО «ФосАгро», ведущая разработку апатит-нефелиновых руд семи месторождений Хибинской группы. Выпуск апатитового концентрата в 2017 г. вырос на 10 % по сравнению с предыдущим годом и составил 9.4 млн т, в 2018 г. – 9.95 млн т, в

2019 г. – 10.4 млн т с содержанием P_2O_5 39.1 %. Полученный концентрат частично направляется на экспорт, основная часть поступает на производство фосфорных и комплексных удобрений на мощностях фабрик холдинга. При сохранении уровня добычи руды на существующих значениях запасов месторождений по прогнозам хватит на ближайшие 50 лет.

Согласно данным Российской ассоциации производителей удобрений (РАПУ) на производственных мощностях «ФосАгро» в 2019 г. было выпущено 7.3 млн т фосфорсодержащих удобрений. Выпускаемая продукция в виде удобрений соответствует самым жестким международным экологическим требованиям в силу отсутствия кадмия в готовом продукте.

В мае 2019 года Европейская комиссия, Европейский совет и Европарламент приняли историческое решение о повсеместном ограничении в Европейском Союзе оборота удобрений с высоким содержанием кадмия в 2022 году. С 2022 года фосфорные удобрения с содержанием кадмия выше 60 мг на 1 кг окажутся в Европе вне закона. С каждым годом число стран, которые переходят на экологически чистое сырье и продукцию, становится все больше. К настоящему времени их количество составляет 29 государств мира, в том числе 23 европейских страны. В июне 2019 года Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН в Международном кодексе поведения в области устойчивого использования удобрений дала четкие рекомендации правительствам всех стран мира установить законодательные нормы по ограничению продажи и применения удобрений в случае превышения в них содержания тяжелых металлов и других загрязняющих веществ. На Российской агропромышленной выставке «Золотая осень – 2019» руководство «ФосАгро» анонсировало введение экологической маркировки российских минеральных удобрений, которая применяется впервые в истории отечественной индустрии удобрений [81, 82]. «Российские фосфорсодержащие удобрения, в силу уникальных природных особенностей месторождений руды Кольского полуострова, сами задают эталон экологической чистоты в связи с отсутствием концентраций вредных примесей кадмия, опасных для здоровья и окружающей

среды. Российские производители могут начать переход на экомаркировку уже сейчас, а новый знак может стать прототипом международной маркировки экологически чистых минеральных удобрений», – слова генерального директора ПАО «ФосАгро». Экомаркировка на первом этапе будет распространяться на российские фосфорные и комплексные минеральные удобрения, прошедшие сертификацию на соответствие нормам национального стандарта «Экологически чистая продукция. Удобрения минеральные. Технические условия». На следующих этапах сертификации подлежат другие виды минеральных удобрений и мелиоранты. Для удобства аграриев 39 марок минеральных удобрений сгруппированы по 5 продуктовым категориям в зависимости от их формы, вида, состава и назначения [82]. В январе 2020 года в рамках международной выставки-ярмарки «Зелёная неделя – 2020» в Берлине была представлена новая экомаркировка российских NPK-удобрений [83].

Второй по крупности продуцент – АО «Ковдорский ГОК», входящий в структуру компании АО «МХК «ЕвроХим»», – обеспечивает 18 % ежегодной добычи РФ, разрабатывая комплексное Ковдорское месторождение апатит-магнетитовых руд и одноименное апатит-штаффеллитовых руд, а также два техногенных объекта: Ковдорское техногенное месторождение и Спецотвал апатит-штаффеллитовых руд Ковдорского месторождения [57]. В 2017 г. производство апатитового концентрата составило 2.6 млн т, в 2018 г. – 2.5 млн т, в 2019 г. – уменьшилось на 8 % относительно предыдущего года (2.3 млн т). Основная масса концентрата в 2019 г. была получена из апатит-магнетитовых руд с содержанием ключевого компонента (P_2O_5) 37.3 %. Выпущенная продукция направляется на заводы холдинга (в т. ч. расположенные за пределами страны – АО «Лифоса», Литовская Республика) для переработки на фосфорные и комплексные удобрения. По различным оценкам обеспеченность компаний МХК «ЕвроХима» сырьем составляет порядка 30 лет.

Дочернее предприятие ПАО «Акрон» – ЗАО «Северо-Западная Фосфорная Компания» – является с 2013 г. третьей компанией на российском рынке, выпускающей апатитовый концентрат. Компания разрабатывает апатит-

нефелиновое месторождение Олений Ручей (Хибинская группа) комбинированным способом. На производственных мощностях ГОКа «Олений Ручей» в 2019 году было выпущено 1.1 млн т апатитового концентрата, что на 8 % меньше предыдущего года. Следует отметить тот факт, что произошло не только уменьшение количества выпускаемой продукции, но и пострадало качество: в 2018 г. содержание P_2O_5 было на уровне 38.96 %, в то время как в 2019 г содержание целевого компонента снизилось до 38.82 %. По оценкам специалистов запасов сырья, имеющихся в распоряжении ПАО «Акрон» хватит более чем на 50 лет, но с учетом наращивания производственных мощностей (до 6 млн т руды в год с 2023 г) эти сроки могут сократиться почти в 6 раз.

Помимо этих трех компаний, попутную добычу апатитовых руд на Волковском месторождении в Свердловской области ведет ОАО «Святогор», входящее в ОАО «Уральская горно-металлургическая компания». Кроме того, в статусе разрабатываемых находится участок складирования шламов Полпинского месторождения фосфоритов в Брянской области. Согласно официальным данным [84] на балансе запасов полезных ископаемых учитываются в нераспределенном фонде недр два месторождения – Полпинское и Унечское с балансовыми запасами категорий $A+B+C_1$ – 127.2 млн т (P_2O_5 – 10.3 млн т), категории C_2 – 615.3 млн т (P_2O_5 – 45.9 млн т), забалансовые запасы – 0.2 млн т. ООО «АИП-Фосфаты» проводятся геолого-разведочные работы на участке фосфорсодержащих технологических отходов Шламохранилище – 1 Полпинского месторождения конкреционных фосфоритов с целью использования их для производства фосфоритной муки согласно лицензии БРН 00883 ОП (25.09.2018–01.10.2023).

Помимо расширения действующих мощностей, увеличение добычи апатитовых руд возможно за счет вовлечения в освоение новых месторождений. Подготавливаемыми к освоению на начало 2018 г. числились пять месторождений: два апатитовых и три фосфоритовых руд. В настоящее время рассматриваются три месторождения: два апатитовых – Партомчоррское в Мурманской области и Ошурковское в Республике Бурятия, и одно фосфоритовое

– Кимовское месторождение в Тульской области. Согласно проектной документации мощность предприятия в Тульской области должно было составлять 150 тыс. т руды в год. Но, к сожалению, из-за отсутствия финансирования проект ввода в эксплуатацию остался на уровне обсуждения.

Несмотря на то, что реализация проектов освоения месторождений фосфоритовых руд практически не осуществляется, нельзя не учитывать их в общем балансе фос.сырья, особенно в современных условиях [57].

1.8 Кинетические аспекты гетерогенных реакций

Все ныне существующие технологии получения фосфорсодержащих минеральных удобрений применяют технологии, разработанные много лет назад. Переработка фосфатного сырья подразумевает использование минеральных кислот – серной, азотной, соляной, фосфорной. Основным способ «модернизации» существующих технологий до последнего времени был связан, как правило, с варьированием параметров разлагающего агента, а также с этапами предварительной обработки сырья. В настоящее время в силу того, что вопрос альтернативного вида сырья встал довольно остро, все больше исследований проводится с, так называемым, некондиционным фосфатным сырьем, в котором содержание целевого компонента (P_2O_5) ниже промышленно значимых значений. Для описания механизма взаимодействия нового вида сырья с кислотным реагентом необходимо подобрать кинетическое уравнение, а также описать процесс взаимодействия жидкость – твердое вещество в рамках наиболее подходящей модели.

Особенностью гетерогенных процессов, к которым относится кислотное разложение фосфатного сырья, является зависимость скорости процесса от характеристик поверхности раздела фаз (7) и необходимость ее учета при выборе математического описания

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot S \cdot f(C_A C_B \dots). \quad (7)$$

Очевидно, что в реакциях с твердыми веществами мелкие частицы будут реагировать быстрее, чем крупные, так как у мелких частиц площадь поверхности контакта больше. Форма твердого вещества, вступающего в реакцию с жидкостью или газом, играет важную роль в определении скорости процесса. Если твердое вещество имеет форму пластинки или диска, то площадь поверхности в течение реакции будет неизменной, поэтому скорость реакции будет постоянной (в случае пренебрежения реакции на торцах). Если образец имеет форму цилиндра или шара, то по мере протекания реакции площадь поверхности и, соответственно, скорость реакции будет меняться [85]

$$- \int_{M_0}^M dM = k \cdot S \cdot C \cdot \int_0^\tau d\tau, \quad (8)$$

где M_0 – масса твердой фазы в начальный момент времени ($\tau=0$);

M – масса твердой фазы в момент времени τ ;

k – константа скорости;

S – площадь поверхности твердой фазы;

C – концентрация жидкой фазы.

Так, при различной геометрии твердой фазы и постоянной концентрации жидкой фазы кинетические уравнения будут иметь различный вид:

- плоский образец (пластинка)

$$M_0 - M = kSC\tau, \quad (9)$$

- образец в форме шара ($S = 4\pi r^2$; $M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$)

$$3 \cdot (M_0^{1/3} - M^{1/3}) = k'\tau, \quad (10)$$

- образец в виде цилиндра ($S = 2\pi r l$; $M = \pi r^2 l \rho$)

$$2 \cdot (M_0^{1/2} - M^{1/2}) = k'\tau, \quad (11)$$

- образец в форме куба ($S = 6r^2$; $M = r^3 \rho$)

$$3 \cdot (M_0^{1/3} - M^{1/3}) = k'\tau. \quad (12)$$

В технологических процессах наиболее удобно оперировать таким понятием, как степень превращения, а не остаточная масса. Степень превращения

α представляет собой отношение количества прореагировавшего вещества к исходному количеству

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0}. \quad (13)$$

Тогда кинетическое уравнение примет вид для:

- образца в форме шара

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kC}{r_0\rho} \tau, \quad (14)$$

- образца в виде цилиндра

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{kC}{r_0\rho} \tau, \quad (15)$$

- образца в форме куба

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{2kC}{r_0\rho} \tau. \quad (16)$$

При анализе гетерогенных процессов выделяют две принципиально различающиеся ситуации. В первом случае – скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий. Процесс лимитируется скоростью диффузии. Тогда для увеличения производительности нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует диффузионной области протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что скорость химической реакции при данном режиме осуществления процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий. Интенсификация гетерогенного процесса в целом может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в кинетической области [85].

Критериями протекания реакции в кинетической области: перемешивание и снижение вязкости растворителя не влияет на скорость процесса, а значение температурного коэффициента не меньше двух ($\gamma = 2-4$). Для процесса, протекающего в диффузионной области: резкое изменение скорости реакции при

перемешивании раствора и снижении вязкости растворителя, а также довольно низкая величина температурного коэффициента $\gamma = 1.4-1.6$.

При описании кинетики гетерогенных процессов, как правило, применяют общий аналитический подход, но в силу специфики определенных стадий возникают вариативные модели: модель Яндера, анти-Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, Картера-Валенси, Журавлева-Лесохина-Темпельмана и др. [86]. В качестве идеализированных случаев взаимодействия твердой частицы с жидкостью (газом) выступают квазигомогенная модель и модель с фронтальным перемещением зоны реакции [85, 87].

Квазигомогенная модель основана на представлении того, что внешняя жидкость (газ) проникает внутрь частицы и взаимодействует с веществом во всем объеме. При этом скорость реакции одинакова на различных участках частицы. Таким образом, все вещество постепенно превращается в продукты реакции (рисунок 11).



Рисунок 11 – Схематическое изображение твердой частицы согласно квазигомогенной модели.

Модель с фронтальным перемещением зоны реакции является более распространенной. В соответствии с основными положениями этой модели реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не превратится в соответствующие продукты, более глубинные слои не вступают в реакцию (рисунок 12).



Рисунок 12 – Схематическое изображение твердой частицы согласно модели с фронтальным перемещением зоны реакции

В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего

реагента (поэтому эту модель иногда называют моделью с непрореагировавшим ядром).

Связь между степенью превращения вещества и временем реакции на разных этапах можно выразить следующим образом:

- для внешне диффузионной области

$$\tau = \tau_{\text{п}} \cdot \alpha, \quad (17)$$

где $\tau_{\text{п}}$ – время, за которое частица полностью прореагирует.

- для внутренне диффузионной области:

$$\tau = \tau_{\text{п}} \cdot (1 - 3 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - \alpha)), \quad (18)$$

- для кинетической области:

$$\tau = \tau_{\text{п}} \cdot (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}). \quad (19)$$

Кинетические зависимости и стадии, определяющие процесс взаимодействия жидкость (газ) – твердое вещество, находят путем изучения влияния изменения размеров частицы, температурных условий процесса и т.д. на характер изменения степени превращения твердой фазы [85]. Определение лимитирующей стадии процесса важно с точки зрения дальнейшей математической обработки. Расчет промышленных аппаратов ведется при заданных степенях превращения вещества и времени, необходимом для этого.

В зависимости от природы происхождения ортофосфатов кальция их характеристики значительно отличаются друг от друга и, соответственно, будут различаться механизмы взаимодействия и кинетические параметры процесса.

1.9 Заключение

В материалах Государственных докладов акцентируется внимание на необходимость поиска альтернативного фосфатного сырья с обязательным внесением изменений в действующие технологии, а также на возможности разработки новых подходов к обогащению и переработке минеральных ресурсов. Настало время обращения к законсервированным месторождениям,

месторождениям, входящим в забалансовую область. В современных реалиях изменяется точка зрения на техногенное сырье, ранее считавшееся невыгодным для глубокой переработки, в том числе накопленным гигантским отвалам процессов обогащения.

Безусловно, переход на новые виды сырья требует систематических научных исследований и достаточного времени с последующей оптимизацией процессов производства фосфатной продукции. Вариации с подбором оптимальных условий переработки фосфатного сырья в нашей стране актуальны и по сей день. Всплеск интереса к бедному фосфатному сырью в последнее время обусловлен жизненной необходимостью. Анализ возможности переработки низкосортных фосфоритов ведется вот уже более 40 лет.

Удорожание стоимости кольского апатита, основного сырья для фосфатной промышленности, и изменения его качества в современных реалиях влечет за собой изменения во всей цепочке дальнейшего использования фосфорсодержащей продукции: сокращаются нормы внесения минеральных удобрений на сельскохозяйственные угодья, тем самым снижая урожайность, что в свою очередь приводит к увеличению доли импортируемой сельскохозяйственной продукции.

Для обеспечения продовольственной безопасности России правительством был выбран новый курс государственной политики по импортозамещению. Разработаны положения по ключевым направлениям развития отраслей, в число которых входит и фосфатная промышленность. Согласно статистическим данным до 2015 года наблюдалось сокращение закупок удобрений ввиду их высокой стоимости, что неизбежно повлекло за собой снижение количества вносимых питательных веществ на гектар сельскохозяйственных земель, а иногда и вовсе отказ от минеральных удобрений в ущерб будущему урожаю. Только за последние 5 лет ситуация немного сдвинулась с мертвой точки.

Согласно исследованиям рынка минеральных удобрений в период с 2015–2020 гг. [88] отмечено, что количество вносимых питательных компонентов в почву возросло на 40 %. Но, к сожалению, даже этого не достаточно для ведения

эффективного сельского хозяйства. Необходимо рассмотреть возможность использования местных фосфатных руд на действующих предприятиях и продуктов их переработки для использования на сельскохозяйственных землях.

В настоящее время в России и странах СНГ (Казахстан, Узбекистан, Белоруссия и др.) исследованию особенностей и закономерностей нестандартных фосфатных руд (месторождения Кызылкум, Каратау и др.) посвящено большое количество работ по подбору оптимальных условий обогащения и промышленной переработки на концентрированные фосфорсодержащие удобрения.

2. Методическая часть

Объекты исследований: Представительный образец фосфорита Полпинского месторождения (ПФ) (Брянская обл.), твердая фаза, выделенная из азотно-фосфорнокислотной суспензии, нерастворимый остаток (н.о.) после завершения азотно-кислотного разложения ПФ.

Инструментальная база:

набор лабораторных сит с квадратной ячейкой (Вибротехник, РФ), термостат F12 (Julabo Labortechnik GmbH, Германия), перемешивающее устройство верхнеприводное ES-8300 (Экрос, РФ), фотометр фотоэлектрический КФК-3-01 (ЗОМЗ, РФ), четырёхканальный pH-метр-иономер «Эксперт-001» (Эконикс-Эксперт, РФ), водоструйный насос, колба Бунзена, сушильный шкаф ШС-80-01-СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, РФ), растровый (сканирующий) электронный микроскоп JEOL JSM-6510 LV (JEOL, Япония) с приставкой INCA ENERGY+ (Oxford Instruments, Великобритания), просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss SMT AG Oberkochen, Германия), дифрактометр Bruker D 8 Advance (Bruker Corporation, США), ИК Фурье спектрометр Nicole 380 (ThermoScientific, США), анализатор удельной поверхности Sorbi-MS (Мета, РФ), станция подготовки образцов SorbiPrep (Мета, РФ), адсорбционный анализатор удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics, США), объемнометрическая установка Quantachrome Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США), анализатор удельной поверхности Sorbtometr M (Катакон, РФ), ручной гидравлический пресс CrushIR (PIKE Technologies Inc., США), поляризационный микроскоп МИН-8 (ЛОМО, РФ), рефрактометр ИРФ-22 (ЛОМО, РФ).

Реактивы:

кислота азотная квалификации х. ч. (ГОСТ 4461-77), кислота соляная квалификации х. ч. (ГОСТ 3118-77), кислота серная квалификации х. ч. (ГОСТ 4204-77), аммоний ванадиевокислый квалификации х. ч. (ГОСТ 9336-75), аммоний молибденовокислый квалификации х. ч. (ГОСТ 3765-78), калий

фосфорнокислый однозамещенный квалификации х. ч. (ГОСТ 4198-75), дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72), SiO_2 квалификации о. с. ч. (ГОСТ 9428-73, ТУ 6-09-3379-79), набор иммерсионных жидкостей ИЖ-1 (Реахим, Россия).

При реализации мероприятий, направленных на рациональное использование природных ресурсов и уменьшение загрязнения окружающей среды, активным подходом является изменение технологических процессов для комплексной переработки исходных материалов, с сокращением объемов отходов всех видов или перевода их в формы, легко поддающиеся вторичной переработке или специальному хранению.

В настоящее время модернизации действующих производств удобрений и адаптации их к новым видам сырья придается важное значение. При этом акцент делается на расширении фосфатносырьевой базы, поиске эффективных способов переработки природных фосфатов и аппаратурного оформления процесса, для чего необходимо подробное изучение процесса кислотного разложения минерального сырья.

По оценке отраслевых экспертов РФ количество минеральных удобрений, вносимых в почвы сельскохозяйственного назначения, более чем в 10 раз меньше необходимой по нормативам. Это объясняется высокой стоимостью удобрений, обусловленной высокой ценой качественного фосфатного сырья, диктуемой монополистами и высокими транспортными расходами. Изменить существующее положение возможно путем вовлечения в технологию производства фосфорных и комплексных удобрений бедного фосфатного сырья. Примером, так называемого, низкосортного сырья выступает фосфорит Полпинского месторождения Брянской области. Он является перспективным сырьем для производства сложных минеральных удобрений и развития отечественной сельскохозяйственной отрасли. Расширение фосфатной сырьевой базы и вовлечение в производство NPK-удобрений бедных фосфоритов требует знания основных закономерностей их переработки, свойств промежуточных и конечных продуктов. Для разработки

эффективной технологии с помощью широкого спектра физико-химических методов анализа проводятся исследования сырья.

2.1 Методы исследования образцов

Главная цель – всестороннее изучение свойств объекта исследований (в первую очередь качественного и количественного составов, распределение основных компонентов), а также продуктов его переработки. Для этого применяют широкий спектр физико-химических и инструментальных методов анализа.

2.1.1 Фракционирование (определение гранулометрического состава)

Для подробного изучения фосфорита Полпинского месторождения исходное сырье было подвергнуто измельчению с последующим фракционированием. В лабораторных условиях фракционирование проводилось с помощью набора лабораторных сит «Вибротехник» согласно ГОСТ [89, 90].

2.1.2 Гравиметрический метод

Гравиметрический (весовой) метод анализа является методом количественного химического анализа. Сущность метода заключается в точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений (точно известного постоянного состава [91]).

2.1.3 Фотометрический метод

Определение массовой доли фосфорного ангидрида (P_2O_5) проводят дифференциальным фотометрическим методом [92], с предварительным извлечением фосфатов. Извлечение общих фосфатов проводили смесью соляной и азотной кислот [92, 93]. Сущность метода заключается в образовании желто-

окрашенного фосфорнованадиевомолибденового комплекса и фотометрическом измерении оптической плотности этого комплекса при длине волны $\lambda = 430\text{--}450$ нм относительно раствора сравнения, содержащего известное количество P_2O_5 .

2.1.4 Рентгеновская дифракция

Рентгенографический фазовый анализ является основным методом определения минерального состава фосфоритовых и апатитовых руд. Минералы группы апатита надежно идентифицируются по порошковым рентгенограммам. Примесные минералы в желваковых фосфоритах, представленные карбонатами, силикатами, гидроокислами железа, сульфидами имеют достаточно индивидуальные дифракционные картины [94, 95]. Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали дифрактометр Bruker D 8 Advance (Bruker Corporation, США). Идентификацию фаз проводили при помощи программы Bruker EVA и базы данных ICDD PDF-2.

2.1.5 Рентгенофлюоресцентный анализ (РФЛА)

Простота подготовки образцов и современный уровень проведения анализа способствуют широкому применению этого метода в исследовании состава руд [94, 96]. В настоящей работе с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ (Oxford Instruments, Великобритания), установленном на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV (JEOL, Япония), изучали химический элементный состав объектов исследования.

2.1.6 Инфракрасная спектроскопия (ИКС)

Диагностика минерала осуществляется путем сравнения ИК-спектра изучаемого вещества с эталонным ИК-спектром минерала, приведенным в различных атласах. Различные неорганические ионы обладают характеристичными частотами, что позволяет определить класс соединений и

затем изучать структурные особенности минералов [94]. Для изучения состава объектов исследования наряду с другими методами использовался метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимались на приборе ИК Фурье спектрометр Nicole 380 (ThermoScientific, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

2.1.7 Растровая электронная микроскопия

Электронная микроскопия широко применяется при исследовании микростроения, фазовой и элементной гетерогенности твердых тел (минералов). Метод позволяет получить не только высококачественное изображение наблюдаемого объекта, но и количественную информацию об особенностях его строения, выявляет и определяет формы нахождения элементов-примесей в объекте исследований [94, 97].

Морфология исследуемых образцов изучалась с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JEOL JSM-6510 LV (JEOL, Япония).

2.1.8 Адсорбционный метод

Для определения текстурных характеристик исследуемых образцов применялся метод низкотемпературной (– 196 °C) адсорбции азота [98], реализуемый в приборах Sorbi-MS (Мета, РФ), ASAP 2020MP (Micromeritics, США), Quantachrome Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США), Sorbtometr M (Катакон, РФ). Данные низкотемпературной адсорбции позволяют дополнить данные, полученные с помощью электронной микроскопии. В случае гетерогенных реакций, к которым относится взаимодействие фосфатного вещества с минеральной кислотой, знание величины площади поверхности твердой фазы носит обязательный характер.

2.1.9 Электроаналитический (электрохимический) метод

Для определения содержания ионов водорода, фторидов и хлоридов использовался прямой потенциометрический метод анализа с использованием индикаторных (ионселективных) электродов [99–101]. Измерения проводились на четырёхканальном рН-метр-иономере «Эксперт-001» (РФ).

3. Экспериментальная часть

В целях насыщения внутреннего рынка РФ доступными по цене фосфорсодержащими продуктами оценивается перспектива прямой переработки низкосортного фосфатного сырья Брянской области. Выбор объекта исследования обусловлен наличием промышленно значимых запасов фосфатного сырья, развитой сетью автомобильных и железнодорожных магистралей, близостью сельскохозяйственных потребителей, а также наличием агрохолдинга в регионе [102].

Принципиальная схема проведения эксперимента, направленного на изучение свойств образца фосфорита Полпинского месторождения и нерастворимого остатка, выделенного из азотнокислотной суспензии в процессе вскрытия сырья представлена на рисунке 13.

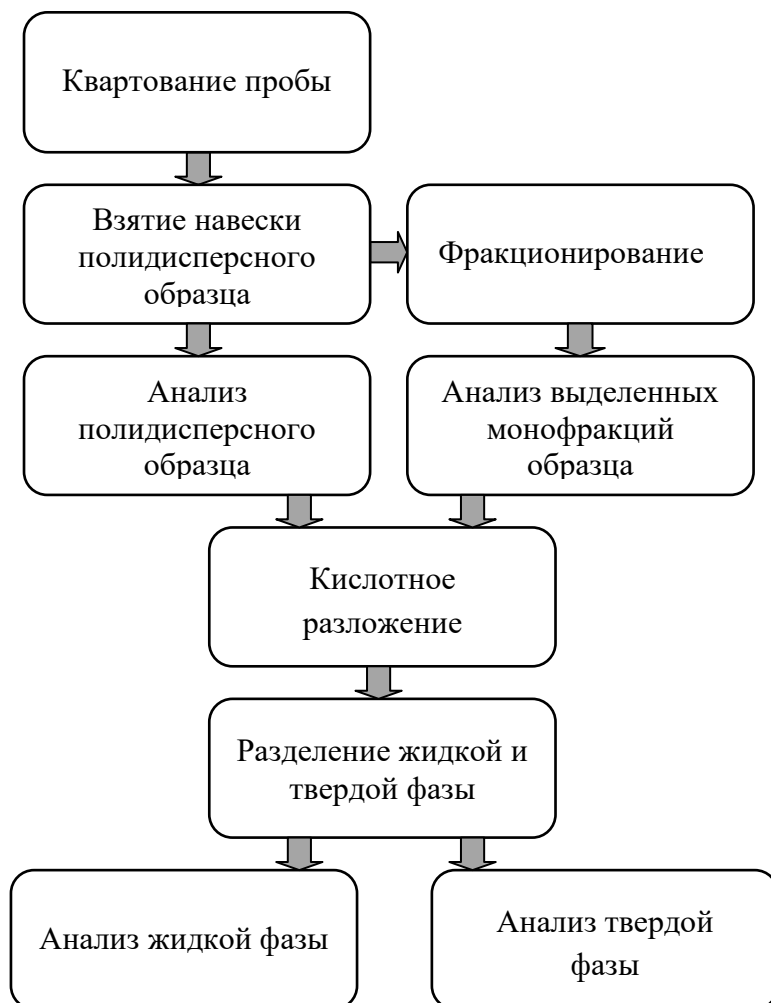


Рисунок 13 – Общая схема лабораторного эксперимента

3.1 Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1.1 Комплексный анализ полидисперсного образца полпинского фосфорита (ПФ)

Химический, фазовый составы, структура, морфология фосфатного сырья обусловлены генезисом, географическим положением и горизонтом залегания рудного массива. Согласно литературным данным [7], химический состав фосфорита (первичного концентрата) Полпинского месторождения Брянской области варьируется в зависимости от горизонта добычи в пределах, указанных в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав фосфоритной руды Полпинского месторождения

Объект	Содержание основных компонентов, мас. %							
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3 + Al_2O_3	F	SO_3	CO_2	н. о., в т. ч. SiO_2
Фосфоритная руда	19.5– 21.5	30.5– 33.3	0.5– 2.3	2.6– 4.0	2.1– 2.8	1.1	3.4– 5.0	31–37

Указанные данные о химическом составе ПФ были получены более тридцати лет назад [7], в течение которых эксплуатация месторождения сводилась, главным образом, к получению фосфоритной муки с содержанием $P_2O_5 = 20–21.5$ %. Представленные в настоящей работе экспериментальные данные относятся к другим участкам и горизонтам добываемой руды в пределах одного месторождения. В целях снижения сроков окупаемости месторождений первоначальной переработке подвергаются более богатые по целевому компоненту слои, вследствие чего с течением времени остаются бедные массивы и отходы обогащения фосфатной руды. В этой связи целесообразно установить их химический состав и свойства, чтобы оценить перспективу их химической переработки на фосфорсодержащие удобрения и обеспечить рациональное природопользование.

С помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ (Oxford Instruments, Великобритания) были проведены исследования элементного состава полифракционного образца ПФ. Усредненное значение трех параллельных измерений приведено в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав полифракционного образца ПФ

Объект	Содержание основных компонентов, мас. %							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	CO ₂	Н. о., в т. ч. SiO ₂
ПФ	15.30	27.42	0.23	2.07	0.90	0.01	5.00	32.5

По содержанию целевого компонента (P₂O₅) исследуемый образец относится к бедному карбонизированному фосфатному сырью с высокой долей диоксида кремния (таблица 6). Наличие примеси карбонатов и полуторных оксидов (Fe, Al)₂O₃ в составе сырья предполагает ряд технологических решений, обеспечивающих регламентируемые реологические характеристики суспензий, и возможность использования стандартного промышленного оборудования.

Для принятия решения о пригодности к кислотной переработке фосфатных руд не достаточно только сведений об их химическом составе, требуется комплексное исследование с помощью инструментальных методов анализа.

С помощью рентгенофазового анализа был установлен минералогический состав полифракционного образца ПФ. Согласно полученным данным образец включает четыре основных минерала: гидроксикарбонатапатит, альфа-кварц, монтмориллонит, боншtedтит (таблица 7) [103].

Таблица 7 – Минералогический состав полифракционного образца ПФ

Минерал	Химическая формула	Содержание, мас. %
Гидроксикарбонатапатит	Ca ₁₀ (PO ₄) ₃ (CO ₃) ₃ (OH) ₂	55.7
Кварц	α-SiO ₂	32.5
Монтмориллонит	(Na)(Fe,Mg) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	7.2
Боншtedтит	Na ₃ Fe(PO ₄)(CO ₃)	4.6

По результатам РФА (рисунок 14) фосфатный минерал исследуемой руды имеет структуру гидроксикарбонатапатита [01-074-2680] гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = b = 9.38\text{\AA}$, $c = 6.89\text{\AA}$. Основная сопутствующая примесь представляет собой альфа-кварц [00-046-1045], который является устойчивой при низких температурах полиморфной модификацией SiO_2 [104, 105] тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 4.9133\text{\AA}$, $c = 5.4053\text{\AA}$.

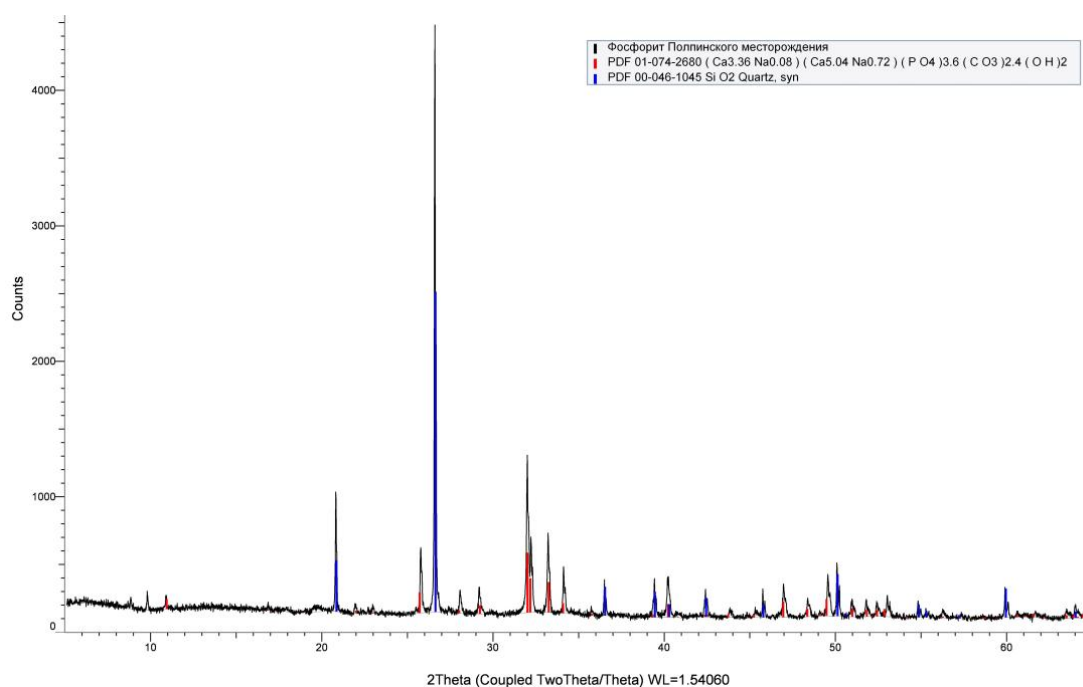


Рисунок 14 – Дифрактограмма образца Полпинского фосфорита

С помощью методов электронной микроскопии изучена морфология и структура исследуемого образца. На рисунке 15 представлена микроструктура частиц полпинского фосфорита при различном увеличении и в различных ракурсах, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

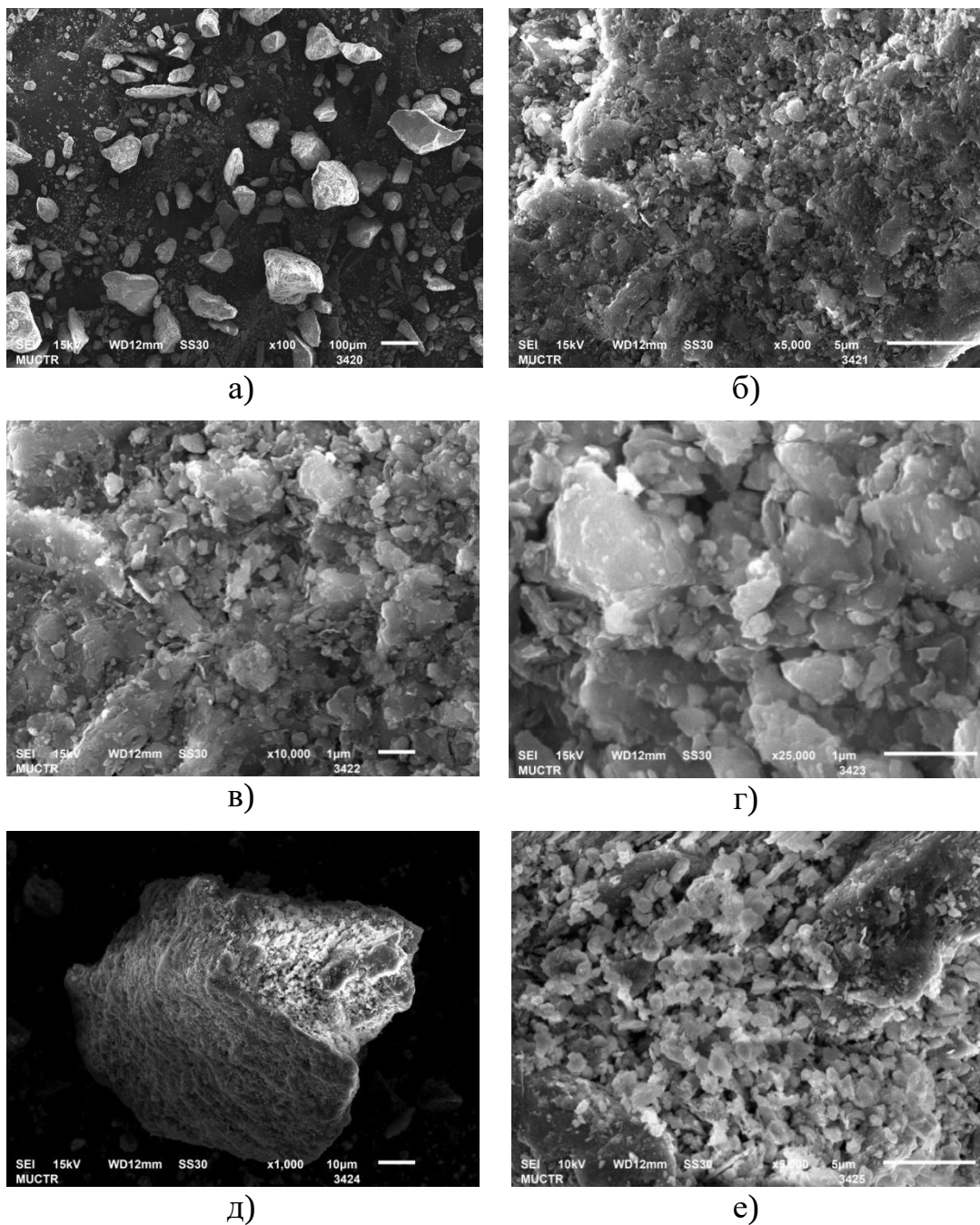


Рисунок 15 – Микроструктура частиц полпинского фосфорита при различном увеличении: а – $\times 100$, б – $\times 5000$, в – $\times 10000$, г – $\times 25000$, а также в различных ракурсах: д – $\times 1000$, е – $\times 5000$

На рисунке 16 (а–г) приведены результаты исследования полидисперсного образца ПФ с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В пользу кристаллической структуры частиц свидетельствует свечение граней частицы (рисунок 16 б) и дифракционная картина (рисунок 16 г).

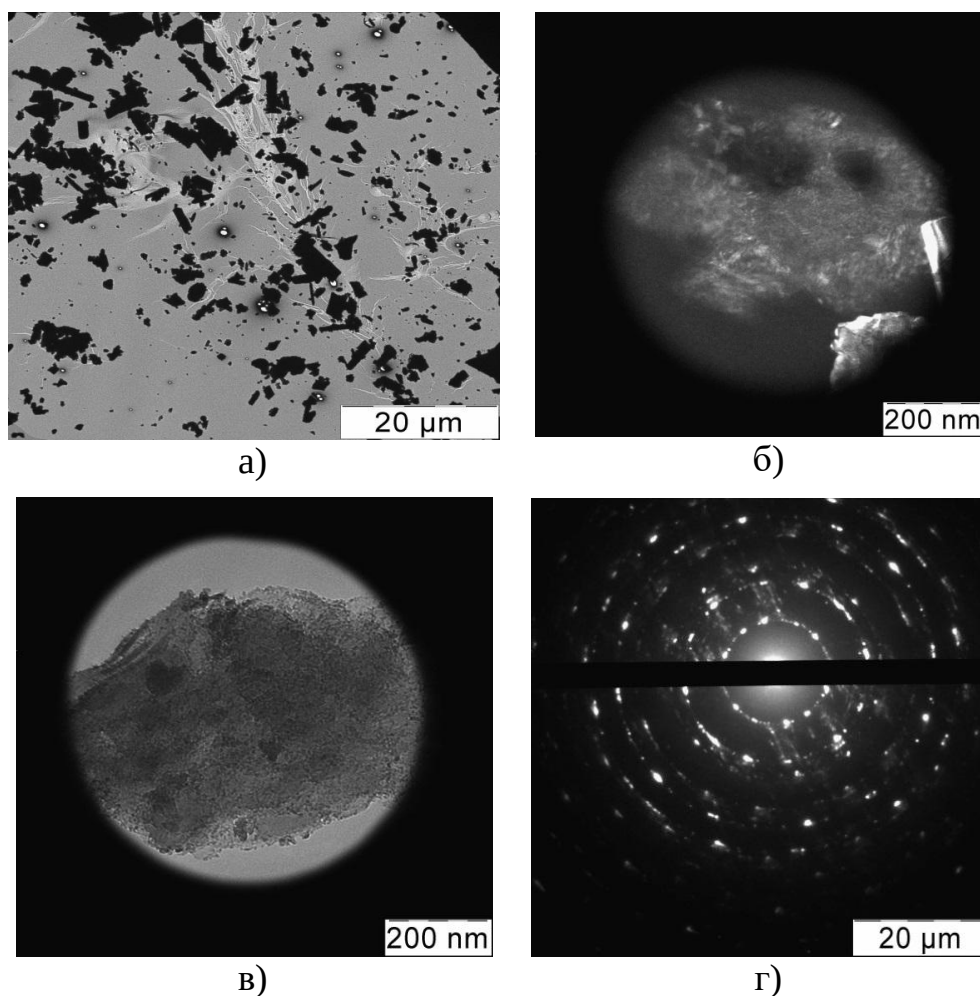


Рисунок 16 – Микроструктура частиц полпинского фосфорита (а–в) и дифракционная картина (г), полученная с помощью ПЭМ

Методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота на приборе Sorbi-MS были определены текстурные характеристики объекта исследований. С помощью обработки изотерм адсорбции-десорбции были рассчитаны значения текстурных параметров, в числе которых удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), общий объем пор ($V_{п}$), а также получена информация о распределение пор по размерам. Предварительная активация проводилась в станции пробоподготовки за счет нагрева навески образца в токе инертного газа.

С помощью метода БЭТ (рисунок 17) было рассчитано значение удельной площади поверхности ($S_{уд}$) полпинского фосфорита.

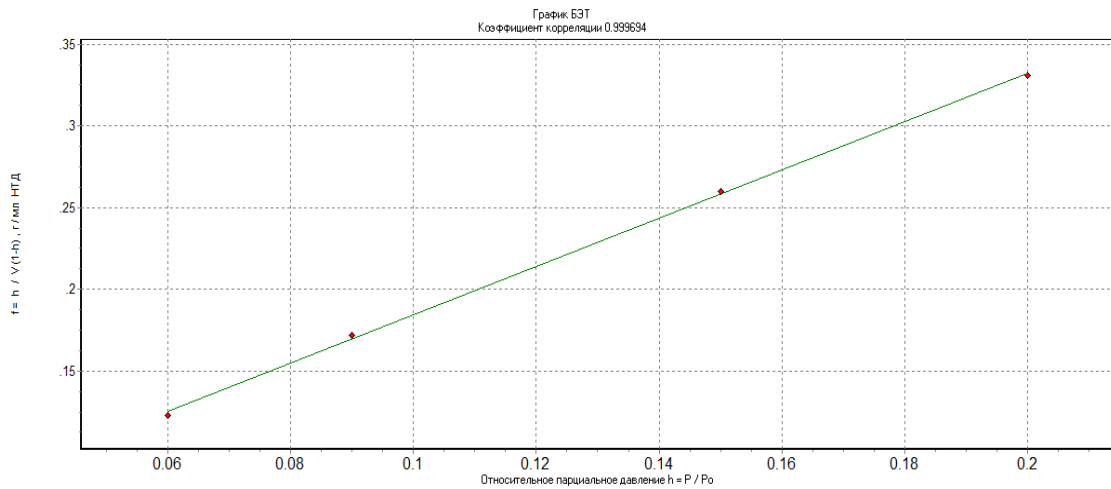


Рисунок 17 – Линейный участок изотермы адсорбции азота (метод БЭТ)

Согласно классификации Брунауэра–Деминга–Деминга–Теллера, изотерма адсорбции-десорбции полифракционного образца фосфорита Полпинского месторождения относится к IV типу и характеризуется наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (рисунок 18), что характерно для мезопористых объектов.

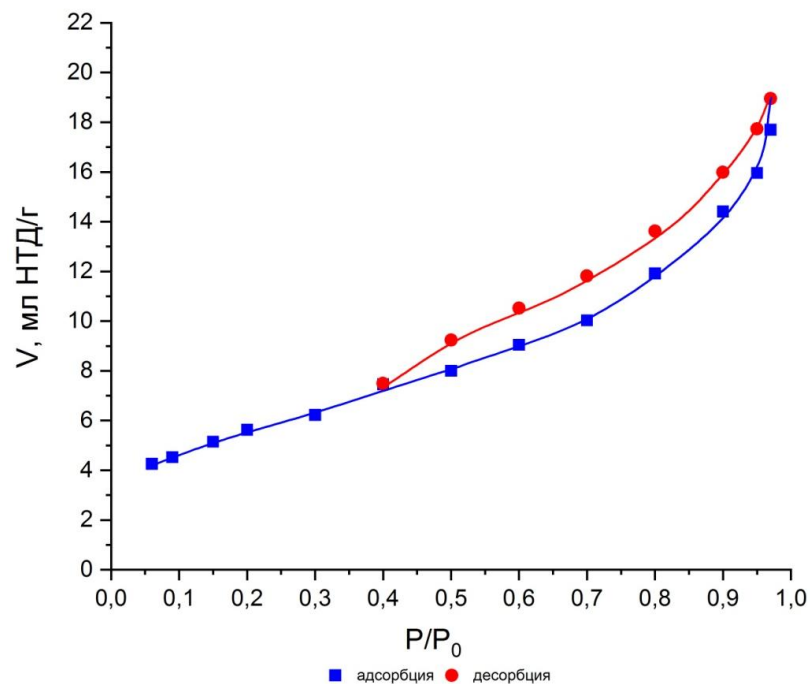


Рисунок 18 – Изотерма адсорбции-десорбции азота образца полпинского фосфорита: 1 – адсорбционная ветвь, 2 – десорбционная ветвь

Анализ пористой структуры ПФ методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) позволил определить общий объем пор ($V_{\text{п}}$), распределение пор по размерам, средний диаметр пор [98, 106]. Анализ пористой структуры ПФ, в том

числе с помощью t -кривой де Бура, указывает на отсутствие микропор в исследуемом образце [98, 106, 107].

Дополнительно были проведены аналогичные измерения полидисперсного образца полпинского фосфорита на адсорбционных установках различных производителей (таблица 8). Получены сходящиеся значения текстурных параметров ПФ.

Таблица 8 – Текстуальные характеристики полидисперсного образца полпинского фосфорита

Аналитическое оборудование	$S_{уд}$, м ² /г	V_p , см ³ /г
Sorbi-MS	12.51	0.024
Quantachrome Nova1200e	12.14	0.029
ASAP 2020 Micromeritics	12.03	0.047*
Sorbtometr M	12.78	0.028

* Диаметр пор 1.7-300 нм

Независимые результаты сорбционных измерений продемонстрировали наличие петли капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота (рисунок 19, 20), что на начальном этапе свидетельствует о принадлежности исследуемого образца к мезопористым объектам и подтверждается результатами распределения пор по размерам.

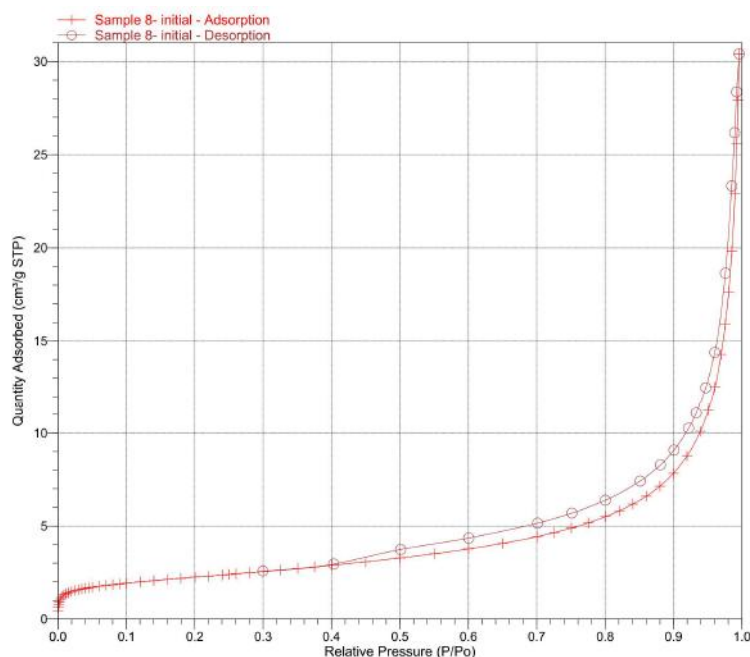


Рисунок 19 – Изотерма адсорбции-десорбции азота ПФ (ASAP 2020 Micromeritics)

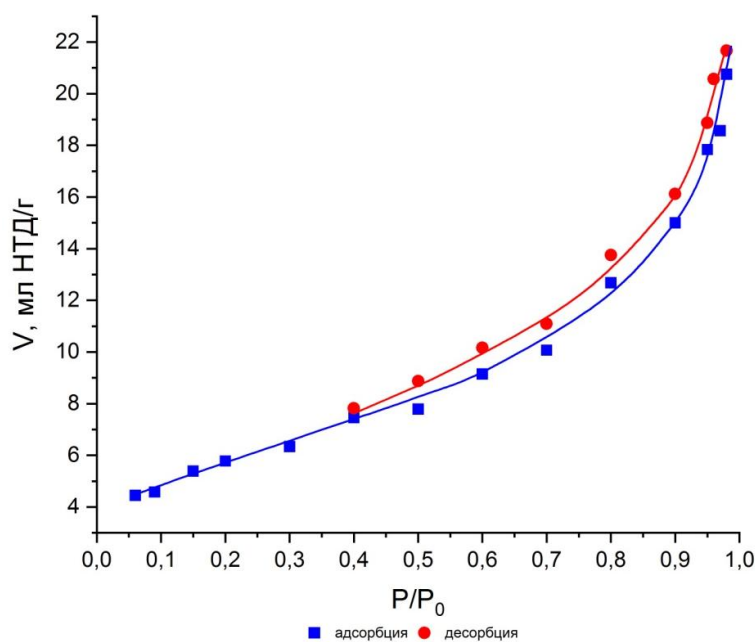


Рисунок 20 – Изотерма адсорбции-десорбции азота ПФ (Sorbi-MS)

Результаты ИК-спектроскопии анализируемого полифракционного образца полпинского фосфорита в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рисунок 21) показывают, что каждый спектр является наложением перекрывающихся полос, которые связаны с разными типами колебаний основных функциональных групп: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (1044 , 605 , 569 см^{-1}), SiO_2 ($830\text{--}750$ и $530\text{--}460\text{ см}^{-1}$; важно отметить, что

полоса при 694 см^{-1} относится к α -кварцу), HCO_3^- , CO_3^{2-} ($1458, 1428, 866, 694\text{ см}^{-1}$), OH^- ($3819, 3368\text{ см}^{-1}$), а полосы поглощения при $694, 516, 463\text{ см}^{-1}$ и дуплет $797-779\text{ см}^{-1}$ соответствуют кремнеземной и глауконитовой составляющим образца [104, 108, 109].

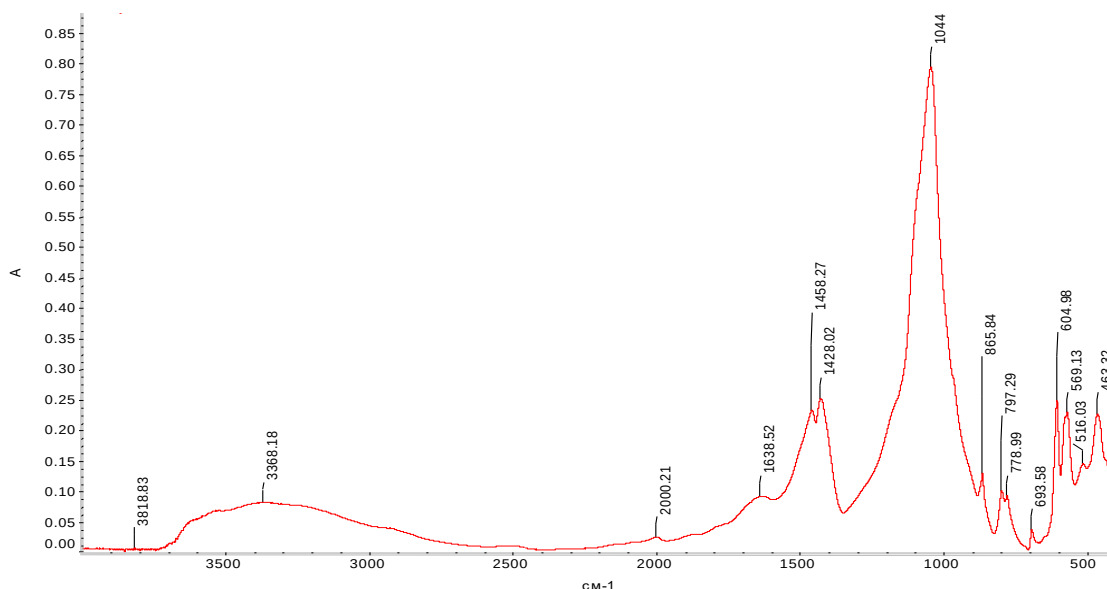


Рисунок 21 – ИК-спектр полифракционного образца полпинского фосфорита

С помощью метода энергодисперсионного рентгеновского анализа исследуемого образца с применением элементного картирования установлен полиэлементный состав частиц фосфоритной руды (рисунок 22).

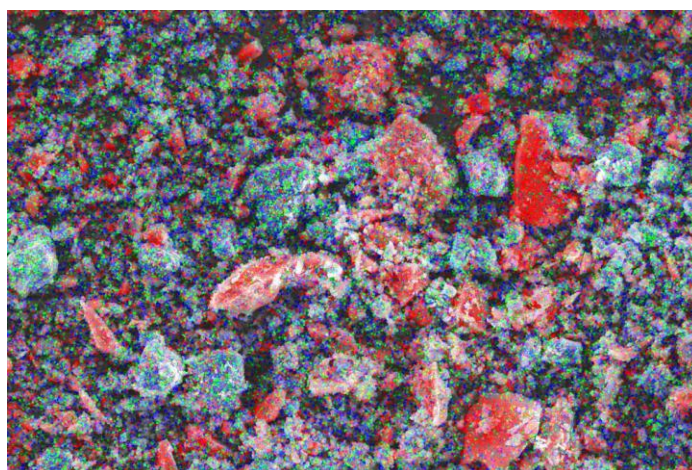


Рисунок 22 – Результат элементного картирования ПФ: зеленый цвет – фосфор, синий цвет – кальций, красный цвет – кремний

Результаты комплексного исследования исходного образца полпинского фосфорита, полученные инструментальными методами анализа, показали, что он

имеет мелкокристаллическую визуально губчато-пористую структуру, характерную для пород осадочного происхождения.

Ранжирование механических характеристик основных компонентов руды согласно Шкале Мооса (таблица 9) предполагает получить лишь первичную информацию о перспективе обогащения руды путем дробления и классификации.

Таблица 9 – Шкала твердости Мооса

Минерал	Тальк	Гипс	Кальцит	Флюорит	Апатит	Ортоклаз	Кварц	Топаз	Корунд	Алмаз
Твердость	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

3.1.2 Фракционирование и комплексный анализ образца полпинского фосфорита

В поисках рациональной технологии переработки исследована взаимосвязь химического и дисперсного состава образца. Для этого полифракционный образец полпинского фосфорита массой 200 ± 0.02 г подвергался фракционированию (таблица 10) с последующим систематическим комплексным анализом фракций.

Таблица 10 – Характеристики выделенных фракции ПФ

№ фракции	Класс крупности, мм	Выход фракции, %
1	– 2.0 + 1.0	13.44
2	– 1.0 + 0.5	20.08
3	– 0.50 + 0.355	12.75
4	– 0.355 + 0.315	4.94
5	– 0.315 + 0.18	16.31
6	– 0.18 + 0.09	20.79
7	– 0.09 + 0.071	3.62
8	– 0.071	8.07

Установлено, что суммарный выход фракции № 1–6 составляет 88.31 %, а № 7, 8 – 11.69 %. Следует отметить, что реальная доля тонкодисперсной фракции (№ 8) могла бы быть больше. На поверхности более крупных частиц за счет электростатических сил удерживаются более мелкие, поэтому данные для фракции № 8 немного занижены.

На рисунке 23 (а–в) показана массовая концентрация основных компонентов, содержащихся в каждой выделенной фракции.

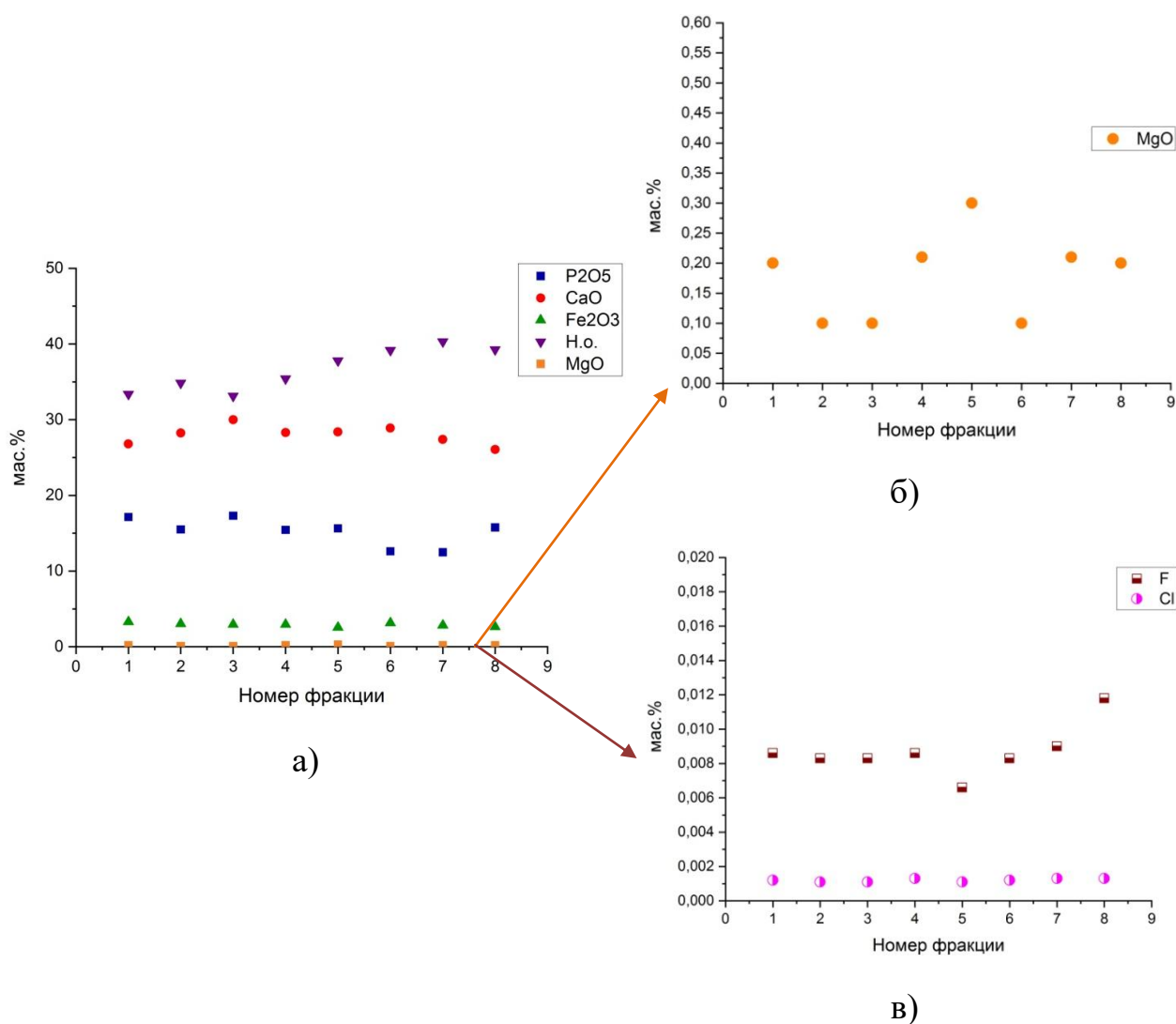


Рисунок 23 – Содержание основных компонентов в монофракциях ПФ

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о достаточно равномерном распределении целевого компонента (P_2O_5) и основной сопутствующей примеси (SiO_2) по фракциям. Из этого следует вывод, что первичное обогащение исследуемого образца путем дробления и последующего

фракционного разделения неэффективно. Объясняется это тесным взаимным проращением минералов, входящих в состав руды, которое препятствует выделению пустой породы и обеспечению обогащенному продукту показателей, соответствующих фосфоритной муке [12, 13].

3.1.3 Термический и сорбционный анализ полпинского фосфорита

Первичная подготовка сырья является важным этапом технологической переработки и заключается в предварительной сушке и измельчении/компактизации руды. С целью определения характеристик исследуемого образца был проведен комплексный термический анализ (ТГА–ДТГ–ДСК) (рисунок 24), который показал, что полпинский фосфорит теряет менее 1 мас. % в интервале температур 31–220 °С (таблица 11), что характеризует его как «негигроскопичный».

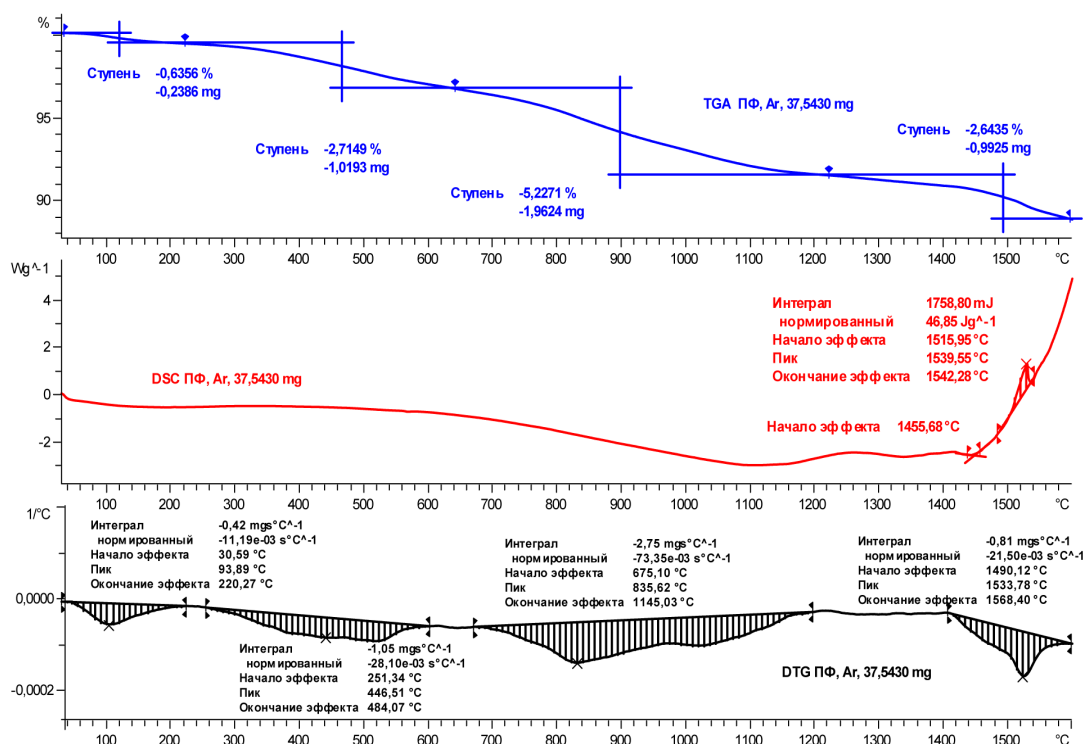


Рисунок 24 – Термограмма образца полпинского фосфорита

Таблица 11 – Результаты термического анализа полифракционного образца ПФ

Температурный диапазон, °С	31–220	251–484	675–1145	1490–1568
Потеря массы, мас. %	0.64	2.71	5.23	2.64

Для установления влияния физических факторов на текстурные характеристики объекта исследований была проведена серия экспериментов. На примере одной из фракций (№ 5) на рисунке 25 показаны зависимости $S_{уд}$ и V_n в температурном диапазоне 200–600 °С, которые свидетельствуют об их экстремальном характере [110].

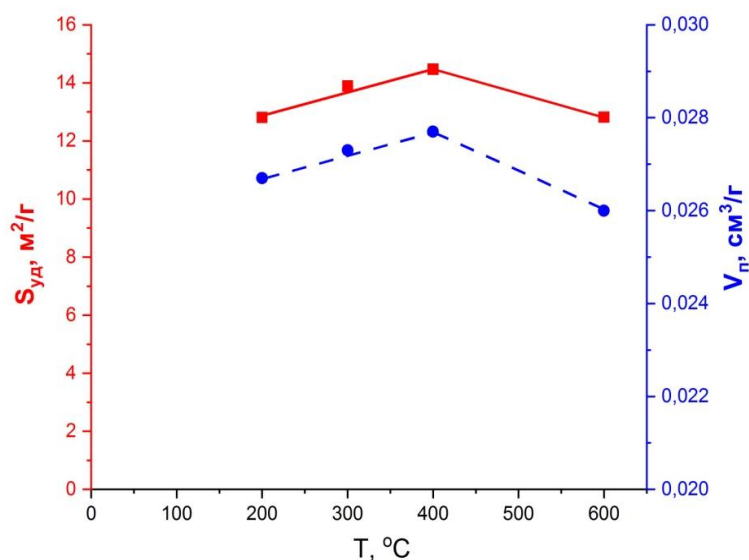


Рисунок 25 – Зависимость текстурных характеристик ПФ от температуры

Установлено, что увеличение значений текстурных параметров в температурном диапазоне 200–400 °С происходит за счет удаления адсорбированной и химически связанной воды. Максимальные значения удельной площади поверхности и общего объема пор образец имеет после прокаливания при температуре 400 °С и составляют 14,5 м²/г и 0,028 см³/г, соответственно, что на 14 и 13 % больше первоначальных значений. Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению значений указанных параметров до исходных, что, на наш взгляд, связано со спеканием глинистых примесей.

На примере фракции № 5 оценено влияние давления прессования (2.8 МПа), создаваемого гидравлическим прессом, на структурную прочность ПФ, которая представляет собой процентное отношение удельной площади поверхности исходного фосфорита к удельной площади поверхности образца после прессования. Рассчитанное значение структурной прочности фосфорита (92 %) близко по значению к альфа-кварцу (95 %) [111], вследствие чего изменение текстурных параметров не превышает 8 %, и заключается в сохранении размерного диапазона пор при незначительном перераспределении их процентного соотношения (рисунок 26).

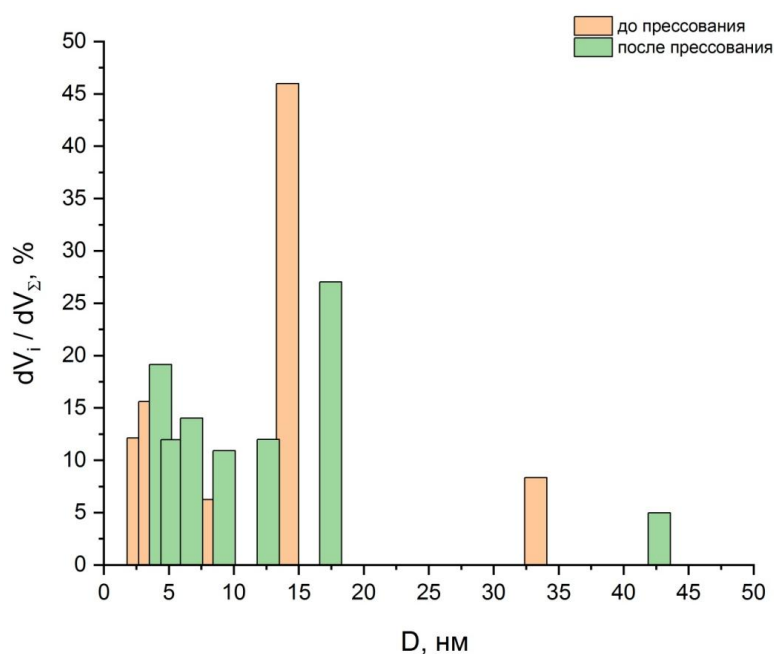
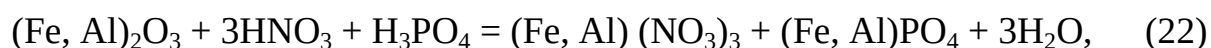
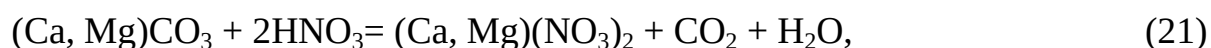
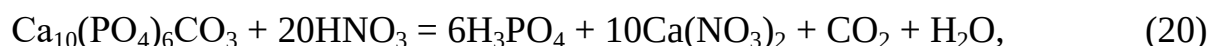


Рисунок 26 – Распределение пор по размерам ПФ до и после прессования

В силу того, что разница между численными значениями механической прочности компонентов руды незначительна, выделить кремнистую составляющую из исходного образца стандартным методом не представляется возможным. Кроме того, очевидно, что структурная прочность ПФ обусловлена входящей в его состав примеси альфа-кварца.

3.1.4 Анализ твердой фазы в процессе взаимодействия полпинского фосфорита с азотной кислотой

Независимо от генезиса фосфатных руд, процесс взаимодействия фосфатного вещества и основных сопутствующих примесей с азотной кислотой описывается уравнениями реакции



Подавляющее большинство научных трудов, посвящённых изучению закономерностей кислотного разложения фосфатного сырья различной природы происхождения, базируется на анализе жидкой фазы (химический анализ, реологические характеристики суспензии). Это связано, в том числе с тем, что содержание нерастворимого остатка (н. о.) в стандартном сырье – кольском апатитовом концентрате, на который рассчитаны практически все промышленные схемы получения ЭФК и фосфорных удобрений, не превышает 1.5 %, в то время как на долю SiO_2 в полпинском фосфорите приходится до 1/3 от общей массы. Для определения условий выделения балластной примеси из реакционной системы требуется установление взаимосвязи химического состава н. о. и его текстуры в процессе разложения сырья. После обнаружения факта химической стабильности одного из компонентов фосфоритной руды (альфа-кварца) представляло интерес подробное изучение характеристик твердой фазы в динамике азотнокислотной экстракции, поскольку они отражаются на кинетике гетерогенного взаимодействия исходного фосфорита с минеральной кислотой. Для корректной интерпретации результатов кинетического эксперимента и описания механизма разложения необходимо знание параметров твердой фазы. Поэтому отличительной особенностью настоящих исследований является

комплексное изучение характеристик твердой фазы до, в процессе кислотной экстракции и после ее завершения [112]. Для гетерогенных процессов, к которым относится кислотное разложение фосфоритов, характеристики поверхности раздела фаз являются одними из ключевых.

На стадии форопытов кинетического эксперимента было установлено, что ни концентрация кислоты, ни дисперсность образца, ни температура разложения в диапазоне 10–50 °С не являются значимыми факторами для рассматриваемого процесса [102], а степень извлечения основного компонента и сопутствующих примесей в большей мере определяется гидродинамикой и временем взаимодействия компонентов. Это объясняется высокой реакционной способностью гидроксикарбонатапатита в отношении кислот, а также дефектностью и пористостью частиц руды.

Опытным путем был выбран эффективный гидродинамический режим ($Re \geq 10^4$), обеспечивающий минимальное диффузионное торможение процесса и практически полное разложение исходного образца. Исходный полидисперсный образец ПФ, а также 8 выделенных монофракций подвергали разложению 0.1 М HNO_3 при температуре 20 ± 0.05 °С в реакторе с верхнеприводной мешалкой. Скорость перемешивания варьировалась от 60 до 180 об/мин (рисунок 27) с помощью системы управления.

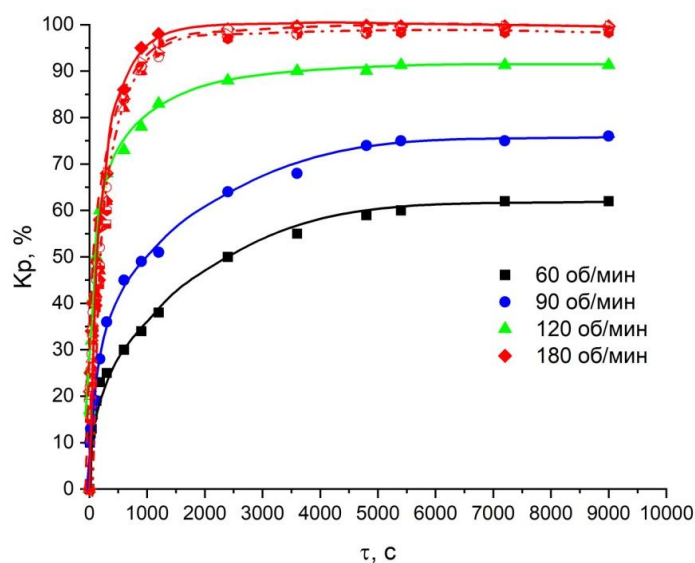


Рисунок 27 – Влияние гидродинамического режима на коэффициент разложения полпинского фосфорита

Процесс завершали по достижении коэффициента разложения (K_p) 99.7 ± 0.2 %, определяемого фотометрическим методом по отношению содержания экстрагированного целевого компонента ($P_2O_{5\text{ycв}}$) к его исходному содержанию в сырье ($P_2O_{5\text{общ}}$) [92, 93, 104, 113, 114]

$$K_p = \frac{P_2O_{5\text{ycв}}}{P_2O_{5\text{общ}}} \cdot 100\% . \quad (24)$$

Коэффициент разложения сырья представляет собой долю фосфора, перешедшего в раствор, и отражает глубину протекания процесса взаимодействия сырья и кислотного реагента.

Полученную суспензию, состоящую из продуктов реакции и нерастворимого остатка, разделяли вакуумным фильтрованием. Фильтрат анализировался на содержание основных кислоторастворимых компонентов. Осадок промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 105°C до постоянной массы [22], после чего направляли на дальнейшие исследования. Кинетика гетерогенных процессов в системе Ж–Т зависит от параметров твердой фазы. Выявленные закономерности изменения ее характеристик (массы, дисперсности, текстуры) позволят подобрать корректное математическое описание.

На рисунке 28 приведены результаты СЭМ с применением элементного картирования твердой фазы в различные моменты времени кислотного разложения ПФ. К 600 с отмечается практически полное исчезновение фосфора и кальция (зеленый и синий цвет на рисунке 28 а) при сохранении формы и размера частиц красного цвета (рисунок 28 б), соответствующих фазе α -кварца, что свидетельствует о его инертности к азотной кислоте. Следует отметить, что количество частиц в ходе кислотного разложения практически не меняется. Совокупность выявленных свойств позволила сделать предположение о том, что нерастворимый остаток ПФ представляет собой кремнистую матрицу руды, в которую инкорпорированы кислоторастворимые компоненты.

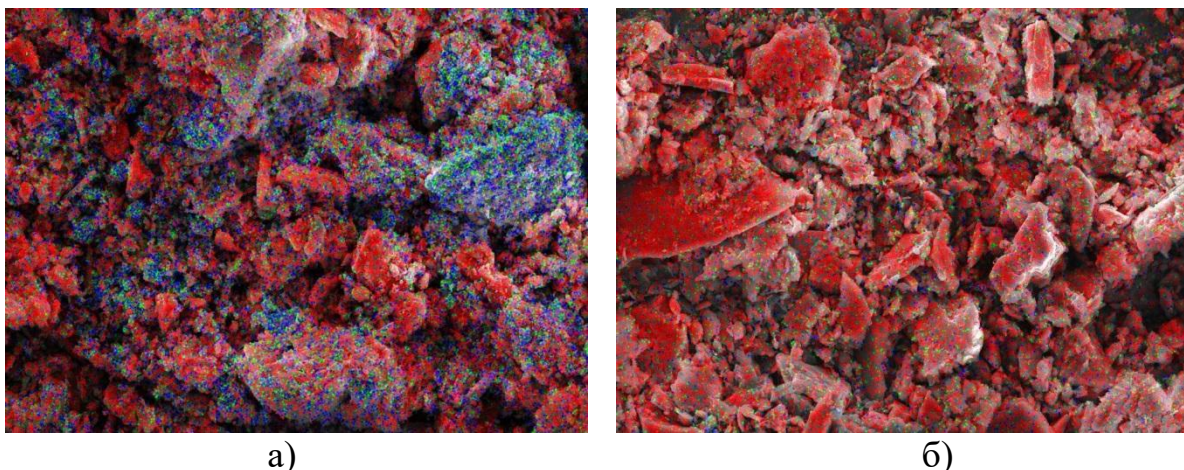


Рисунок 28 – Результаты элементного картирования полпинского фосфорита в процессе азотнокислотного разложения: а – через 30 с, б – через 600 с.

Для изучения влияния дисперсности фосфорита на его текстурные характеристики использовались 8 фракций, выделенные ситовым методом на начальном этапе исследований. Размер частиц от 0.071 до 2.0 мм. Определение текстурных параметров твердой фазы ($S_{уд}$, V_p , распределение пор по размерам) с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота осуществлялось до и после кислотного разложения (рисунок 29) [111]. Перед проведением сорбционных измерений была реализована дополнительная пробоподготовка, заключающаяся в сушке анализируемых образцов в среде инертного газа.

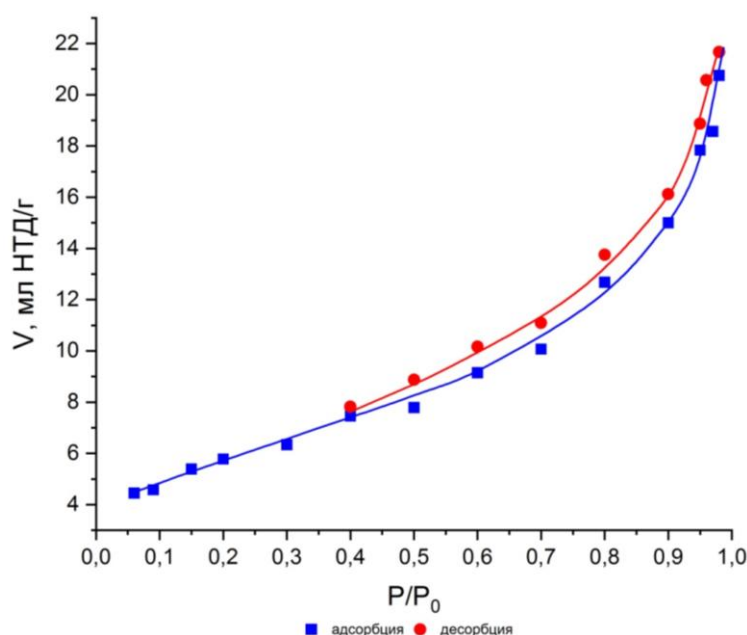


Рисунок 29 – Изотерма адсорбции-десорбции н. о. полпинского фосфорита

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота выделенных фракций № 1–8 до и после кислотной экстракции приведены на рисунках 30, 31.

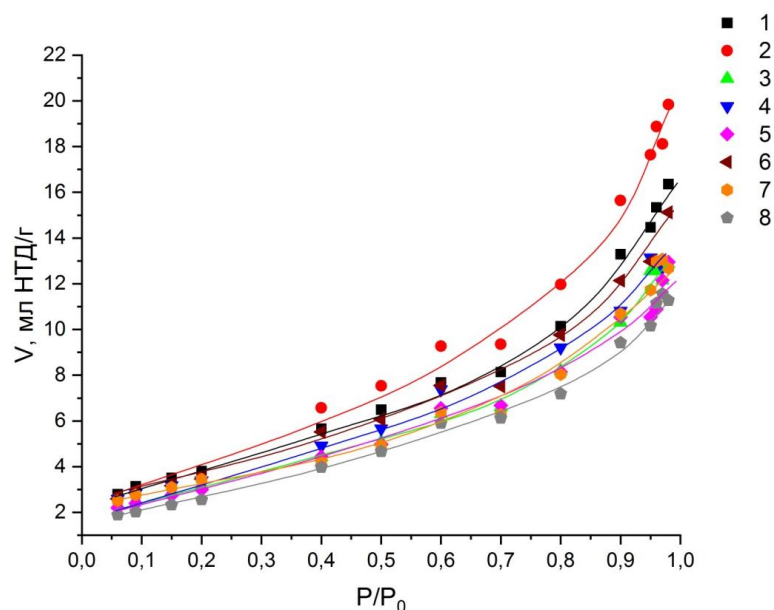


Рисунок 30 – Изотермы адсорбции монофракций полпинского фосфорита до кислотного разложения

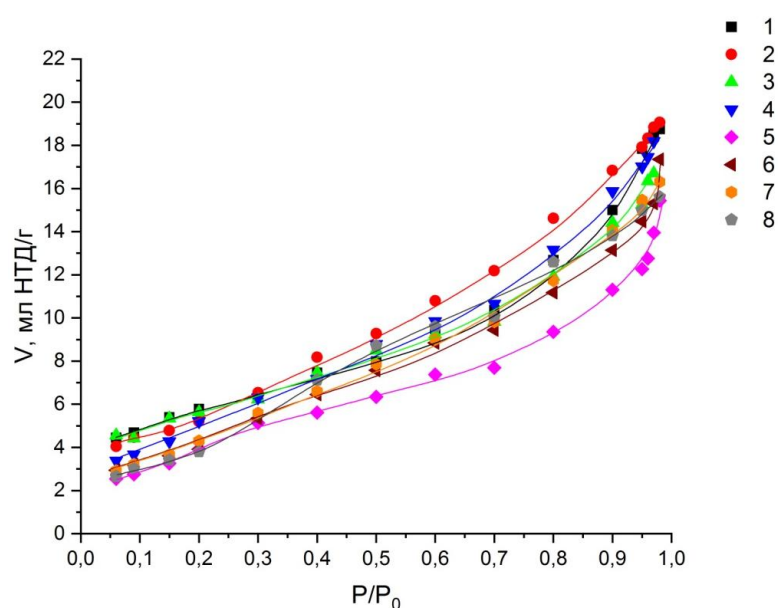


Рисунок 31 – Изотермы адсорбции монофракций полпинского фосфорита после кислотного разложения

Сравнение полученных изотерм адсорбции-десорбции азота исходного образца измельченного фосфорита, восьми выделенных фракций и нерастворимых остатков показало следующее: зависимости идентичны, относятся к IV типу по классификации Брунауэра-Деминга-Деминга-Теллера и характеризуются

наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (рисунок 18, 29), что свойственно мезопористым объектам [111, 115]. По результатам адсорбционных измерений были рассчитаны значения текстурных параметров: удельной площади поверхности, общего объема пор и получена информация о распределении пор по размерам до и после кислотного разложения каждой выделенной фракции исследуемого фосфорита (таблицы 12–14). Обработка изотерм адсорбции методом де-Бура позволила установить факт отсутствия микропор.

Анализ результатов адсорбционных измерений (таблица 12) показал, что несмотря на практически полное извлечение целевого компонента ($K_p = 99.7 \%$) увеличение $S_{уд}$ выделенных фракций в конце кислотного разложения (фактически нерастворимого остатка) относительно первоначальных значений в среднем не превышает 20 % (с 12 в начальный момент времени до 15 $м^2/г$ в конце) и реализуется за счет экстракции кислоторастворимых компонентов.

Таблица 12 – Текстуальные характеристики выделенных фракций полпинского фосфорита

№ фракции	До разложения			После разложения		
	$S_{уд}, м^2/г$	$C_{БЭТ}$	$V_{п}, см^3/г$	$S_{уд}, м^2/г$	$C_{БЭТ}$	$V_{п}, см^3/г$
1	12.0	53.6	0.022	17.5	131	0.034
2	12.9	59.6	0.032	18.6	149.5	0.030
3	11.8	63.1	0.020	16.7	123	0.027
4	12.3	101	0.023	15.9	105	0.033
5	11.0	65.6	0.015	11.6	107.9	0.024
6	12.6	89.5	0.023	14.3	81.5	0.027
7	12.6	64.9	0.018	14.7	68.3	0.025
8	10.5	62.4	0.018	14.2	51.4	0.023
Среднее значение	12 ± 0.7	70.0	0.022 ± 0.004	15.1 ± 1.9	102.2	0.028 ± 0.003

При сравнительном анализе ПФ с другими образцами фосфатного сырья различного происхождения [102] было замечено, что их текстурные

характеристики после кислотной экстракции монотонно уменьшались в отличие от брянского фосфорита. Данный факт является аномальным проявлением свойств твердой фазы полпинского фосфорита.

Общая пористость и распределение пор по размерам в образце, определенные методом ВЖН (Баррета–Джойнера–Халенды) в соответствии с классификацией, принятой IUPAC, подтверждают принадлежность фосфорита к мезопористым объектам. Анализ распределения пор по размерам в выделенных фракциях показывает, что их размер изменяется от 3.5 до 79.6 нм (таблица 13), причем 50 % от общего объема пор в исходном образце приходится на диапазон 8.4–15.0 нм. Удаление кислоторастворимых компонентов исходной руды способствует высвобождению пористого пространства. В таблице 14 представлены результаты после кислотного разложения.

Результаты адсорбционных исследований твердой фазы после кислотной экстракции свидетельствуют о расширении размерного диапазона для преобладающей половины: 4.4–29.4 нм, с сохранением общих границ размерного ряда (3.5–79.6 нм). Средние значения общего объема пор в исходном образце и н. о. составляют 0.021 и 0.028 см³/г, соответственно.

Таким образом, текстурные характеристики полпинского фосфорита, по нашему мнению, обусловлены текстурой входящего в его состав альфа-кварца, инертного к кислотам, благодаря чему они не претерпели существенных изменений [111].

Таблица 13 – Распределение пор по размерам в монофракциях ПФ до кислотного разложения

№ фракции	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм								
		3.5	4.4	5.9	8.4	15.0	29.4	43.6	56.1	79.6
		Распределение пор по размерам, об. %								
1	0.022	10.3	19.1	0.8	23.5	35.1	1.9	9.4	–	–
2	0.032	7.7	14.0	–	19.7	26.6	13.8	3.2	–	14.9
3	0.020	8.6	16.2	2.8	19.3	24.8	20.6	–	–	7.7
4	0.023	7.8	19.3	19.2	–	15.3	17.5	–	–	20.9
5	0.015	10.1	31.5	1.3	26.4	30.8	–	–	–	–
6	0.023	5.9	16.1	–	24.5	24.6	5.3	23.8	–	–
7	0.018	21.1	–	26.7	38.4	13.8	–	–	–	–
8	0.017	–	21.3	2.8	16.2	33.3	10.5	14.0	1.7	–

Таблица 14 – Распределение пор по размерам нерастворимых остатков монофракций ПФ после кислотного разложения

№ фракции	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм								
		3.5	4.4	5.9	8.4	15.0	29.4	43.6	56.1	79.6
		Распределение пор по размерам, об. %								
1	0.034	15.2	11.7	–	6.3	25.1	23.0	11.4	7.4	–
2	0.030	18.4	24.7	–	19.5	19.2	9.0	7.5	0.1	1.7
3	0.027	19.3	21.5	–	22.8	22.1	10.2	4.2	–	–
4	0.033	13.6	14.4	–	18.7	19.3	7.7	2.8	4.9	18.6
5	0.024	10.8	14.5	–	17.4	19.2	9.0	4.7	11.0	13.5
6	0.027	11.8	18.7	–	16.5	17.6	11.4	3.8	–	20.2
7	0.025	15.1	22.3	–	20.6	23.8	13.7	4.4	–	–
8	0.025	16.2	23.7	–	22.7	21.2	12.8	3.4	–	–

Помимо комплексного анализа твердой фазы ПФ осуществлялся анализ жидкой фазы. Полученные результаты экстракции основных компонентов приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Степень извлечения основных компонентов ПФ в процессе его азотнокислотного разложения, %

Время, с	P ₂ O ₅	CaO+MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	39.0	40.0	30.3	19.8	0.0
10	57.6	60.1	42.5	30.3	0.0
300	77.8	79.8	54.8	40.5	0.0
600	98.6	99.1	63.4	57.9	0.0
1200	99.8	99.8	73.6	69.9	0.0

Высокая реакционная способность фосфоритов в сравнении с апатитами позволяет сэкономить энергоресурсы на стадии вскрытия сырья. Перспектива вовлечения фосфорита Полпинского месторождения в переработку азотнокислотным способом разложения оценивается, в том числе и по содержанию примесей, в частности, железа и алюминия (Fe, Al)₂O₃, которое по требованиям не должно превышать 4.7 % [7, 22, 24–26, 48]. В составе ПФ их суммарное значение находится в пределах 3 %, что не препятствует использованию стандартного технологического оборудования, поскольку реологические свойства суспензий удовлетворяют регламентируемым нормам [102]. При указанных условиях кислотного разложения значительная часть примесей алюминия, железа и магния переходит в раствор [110], повышение температуры до 50 °С и увеличение времени разложения до 25 мин приводит практически к полному извлечению полуторных оксидов в жидкую фазу.

Примеси кварца в процессе кислотной экстракции фторсодержащих фосфатных руд вызывают серьезные технологические проблемы, связанные с образованием гелеобразных фторсиликатов, которые увеличивают вязкость суспензий и, тем самым, ухудшают их реологические характеристики [7]. Благодаря низкому содержанию фтора в фосфорите Полпинского месторождения

примесь кварца практически не претерпевает изменений в процессе кислотной переработки и путем фильтрации нерастворимый остаток может относительно легко выделяться из системы по завершении процесса [102].

Результаты комплексного анализа исследуемого образца показали, что он относится к бедному высокореакционному фосфатному сырью, имеет мезопористую структуру, содержание примесей по отношению к основному компоненту удовлетворяет технологическим требованиям. Полученный массив данных позволяет рассматривать варианты контролируемого извлечения примесей, ориентируясь на характеристики конечного продукта. Совокупность данных фактов предполагает потенциальную пригодность исследуемого фосфатного сырья к кислотной переработке.

3.1.5 Кинетика азотнокислотного разложения высококремнистого полпинского фосфорита

В результате экстракционного метода переработки фосфатного сырья посредством диффузии происходит переход кислоторастворимых компонентов (КК) (реакции (20)–(23)) с поверхности частиц фосфорита в раствор азотной кислоты у границы раздела фаз и отвод растворенных компонентов от этой границы в ядро потока. Скорость процесса экстракции зависит от скорости протекания каждой из стадий. В этих условиях существует многофакторная зависимость скорости перехода компонента в раствор: от его растворимости, площади поверхности контакта (которая определяется гранулометрическим составом сырья), а также коэффициента массоотдачи (который зависит от интенсивности перемешивания) на границе твердая фаза–жидкость со стороны жидкой фазы [116].

Дефектность кристаллов фосфатного вещества со структурой апатита вследствие изоморфного замещения в анионной подрешетке (F^- на OH^- и CO_3^{2-}) будет способствовать высокой реакционной способности высококремнистого фосфорита желвакового типа, а его мезопористая текстура – проникновению

ионов водорода во внутреннее пространство частиц и оттоку продуктов реакции. Выделяющийся CO_2 будет минимизировать толщину диффузионного слоя на поверхности частиц и частично разрушать его, обеспечивая на начальном этапе доминирование кинетических факторов над диффузионными. По мере увеличения степени превращения CO_3^{2-} в CO_2 и снижения движущей силы процесса (ΔC_{H^+}) влияние диффузионных факторов будет нарастать.

Поскольку одним из способов интенсификации процессов, протекающих в гетерогенных системах, выступает процесс перемешивания, для выбора эффективного гидродинамического режима были получены зависимости в координатах: коэффициент разложения – время ($K_p - \tau$) (рисунок 27), на основании которых выбрана скорость перемешивания $\omega = 180$ об/мин, соответствующая развитому гидродинамическому режиму ($Re \geq 10^4$).

Согласно теоретическому представлению процесса взаимодействия кислотного реагента со стандартным сырьем – апатитом, не имеющим пор вследствие магматического происхождения, скорость экстракции определяется растворимостью компонентов и площадью поверхности контакта фаз, образованной внешней поверхностью частиц. Она рассчитывается исходя из гранулометрического состава сырья.

Отличительной особенностью ПФ является наличие в его составе кремнистой матрицы с мезопористой структурой – этот факт оставался за пределами внимания исследователей фосфатного сырья. Вследствие выявленной особенности фосфоритов желвакового типа поверхность контакта фаз будет определяться суммарной величиной внешней и внутренней поверхности частиц, последняя из которых имеет преобладающее значение. В силу этого фактора, по нашему предположению, гранулометрический состав не будет оказывать существенного влияния на кинетику процесса.

Для изучения кинетики взаимодействия ПФ с HNO_3 необходимо знание изменения хотя бы двух параметров во времени. Поэтому анализ твердой фазы (массы, текстурных характеристик, дисперсности) проводили с помощью трех

независимых методов. Каждая экспериментальная точка являлась среднеарифметическим результатом трех параллельных опытов с торможением реакции в заданное время. По данным сорбционно-гравиметрических измерений установлено, что максимальному значению массы твердой фазы ($m_{\text{тв.ф.}}=3.2000$ г) в начальный момент времени соответствует минимальное значение удельной площади поверхности ($11.0 \text{ м}^2/\text{г}$) (таблица 16, рисунок 32).

Таблица 16 – Результаты кинетического эксперимента

$\tau, \text{с}$	0	10	30	60	120	300	600
$m_{\text{тв.ф.}}, \text{г}$	3.2000	1.7557	1.6945	1.6447	1.5704	1.3861	1.0446
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	11.0	11.9	12.0	12.1	12.3	12.7	13.5

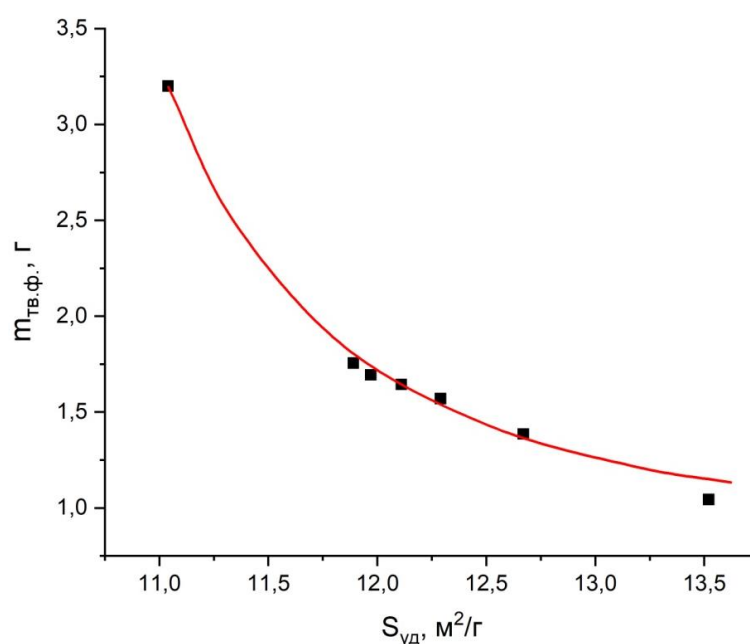


Рисунок 32 – Изменение параметров твердой фазы в процессе взаимодействия фосфоритной руды Полпинского месторождения с азотной кислотой

В ходе опыта с уменьшением $m_{\text{тв.ф.}}$ отмечается рост значения $S_{\text{уд}}$, за счет экстракции кислоторастворимых компонентов и освобождения пористого пространства матрицы. Однако к моменту завершения процесса разложения отмечается непропорциональное изменение параметров твердой фазы (таблица 16, рисунок 32): $\Delta m = 67.5 \%$, $\Delta S_{\text{уд}} = 19 \%$.

Для определения кажущегося порядка реакции (n) по данным независимых измерений, использовали кинетическое уравнение в интегральной форме с применением графического варианта метода подстановки, заключающемся в построении линейных анаморфоз кинетических кривых для реакций 0–2-го порядка в соответствующих им координатах [117]. Установлено, что полученные зависимости по данным гравиметрического и сорбционного методов анализа линеаризуются в координатах $\ln m = f(\tau)$ и $\ln S = f(\tau)$ (рисунок 33), соответствующих первому порядку реакции, с коэффициентами детерминации 0.9951 и 0.9941, соответственно.

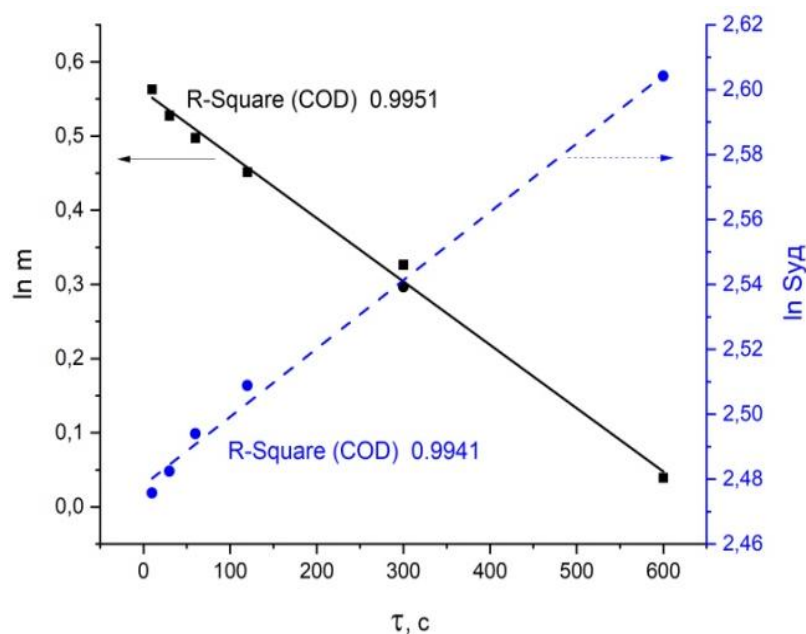


Рисунок 33 – Определение порядка реакции по результатам сорбционно-гравиметрических измерений

Для определения значений кажущейся константы скорости реакции (k) в температурном диапазоне 20–50 °С проведена серия экспериментов с последующей математической и графической обработками полученных результатов (таблица 17).

Таблица 17 – Значения кажущейся константы скорости реакции кислотного разложения полпинского фосфорита, полученные по данным гравиметрического и сорбционного методов анализа

Температура, К (°C)	$10^3/T$, 1/K	Метод измерений			
		Гравиметрический		Сорбционный	
		k^m , с ⁻¹	$\ln k^m$	k^s , с ⁻¹	$\ln k^s$
293 (20)	3.413	$8.54 \cdot 10^{-4}$	-7.0656	$2.11 \cdot 10^{-4}$	-8.4637
303 (30)	3.300	$1.61 \cdot 10^{-3}$	-6.4309	$3.78 \cdot 10^{-4}$	-7.8814
323 (50)	3.096	$3.29 \cdot 10^{-3}$	-5.7178	$7.71 \cdot 10^{-4}$	-7.1683

Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза [118].

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (25)$$

$$\gamma = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}. \quad (26)$$

Экспериментальные значения температурного коэффициента (γ) составляют 1.89 и 1.43 (< 2), что свидетельствует о значительном диффузионном торможении рассматриваемой реакции [118, 119].

Используя найденные значения k (таблица 17) в исследуемом температурном диапазоне, построены графические зависимости в аррениусовских координатах $\ln k = f(1/T)$ (рисунок 34), по которым определены значения кажущейся энергии активации (E_a).

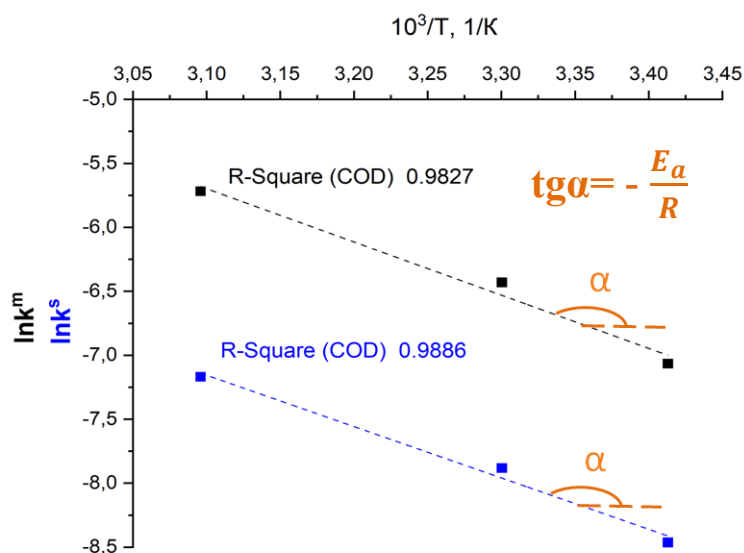


Рисунок 34 – Определение кинетических параметров процесса по результатам сорбционно-гравиметрических измерений

Полученные значения E_a , исходя из двух независимых методов анализа твердой фазы, согласуются и составляют: $E_{a(m)} = 34.6$ и $E_{a(s)} = 33.4$ кДж/моль.

Таким образом, благодаря мезопористой текстуре и высокой дефектности кристаллов апатита вследствие изоморфного замещения в анионной подрешетке (F^- на OH^- и CO_3^{2-}), реакция взаимодействия высококремнистого ПФ и HNO_3 протекает бурно. Выделяющийся CO_2 не только минимизирует толщину диффузионного слоя на поверхности частиц (рисунок 35), но и частично разрушает его, обеспечивая на начальном этапе (до 9 с) доминирование кинетических факторов над диффузионными.

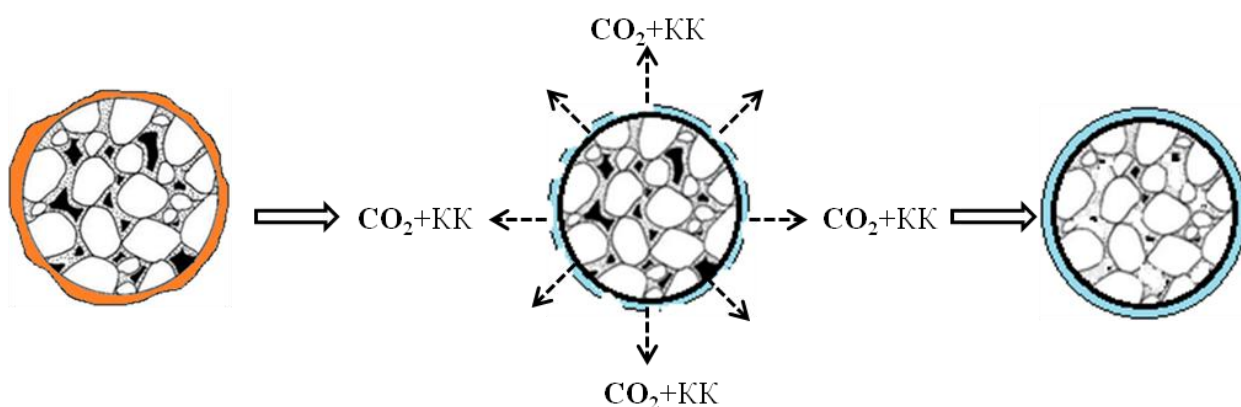


Рисунок 35 – Схематическое изображение формирования диффузионного слоя на поверхности частицы фосфоритной руды

По мере увеличения степени превращения CO_3^{2-} в CO_2 и снижения движущей силы процесса (ΔC_{H^+}) влияние диффузионных факторов нарастает.

3.1.6 Механизм разложения высококремнистого полпинского фосфорита

Для корректной интерпретации результатов кинетического эксперимента в системе Ж–Т важно получить адекватную математическую модель. С этой целью при описании механизма реакции проводили сопоставления результатов анализа жидкой и твердой фаз: величину изменения контролируемых параметров определяли относительно его максимального значения (рисунок 36).

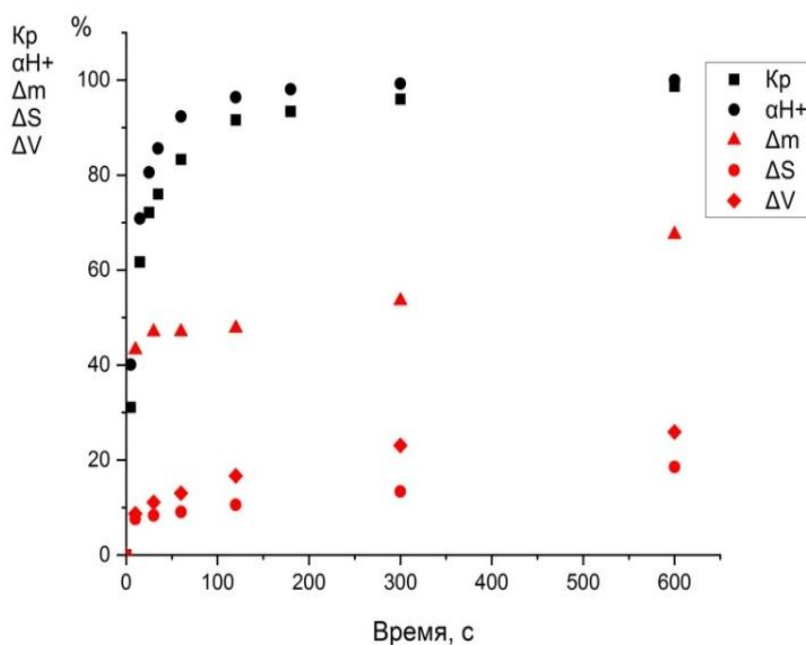


Рисунок 36 – Изменение контролируемых параметров жидкой и твердой фаз

В процессе разложения полпинского фосфорита азотной кислотой характеристики жидкой фазы (K_p , α_{H^+}) достигают предельных значений в отличие от характеристик твердой фазы (Δm , $\Delta S_{уд}$, $\Delta V_{п}$). Так, по результатам гравиметрического анализа изменение массы образца составляет 67.5 мас. %, что соответствует доле извлекаемых в жидкую фазу кислоторастворимых компонентов, а оставшаяся 1/3 часть образца представлена нерастворимым остатком. В ходе исследований было выдвинуто предположение о том, что нерастворимый остаток полпинского фосфорита представляет собой

мезопористую кремнистую матрицу, в которую инкорпорированы кислоторастворимые компоненты фосфоритной руды. Схематические варианты предполагаемых структурных элементов частиц фосфорита приведены на рисунке 37.

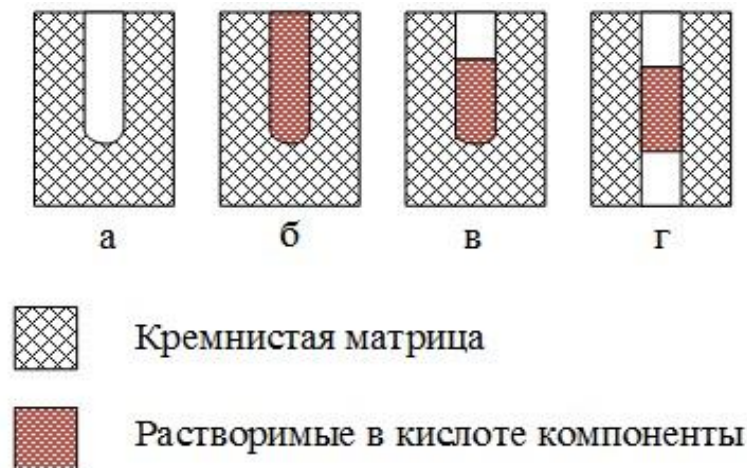


Рисунок 37 – Варианты предполагаемых структурных элементов частицы полпинского фосфорита

Иллюстрация заполнения пористого пространства предполагает следующие варианты: а) пустая пора; обнаруживается в размерных группах, вносит вклад в удельную площадь поверхности и общий объем пор до разложения, не изменяя его в ходе разложения; б) растворимые компоненты располагаются внутри поры кремнистой матрицы и полностью ее заполняют; пора не обнаруживается в размерных группах до разложения и не вносит вклад в удельную площадь поверхности и общий объем пор, но после разложения происходит увеличение текстурных параметров; в) растворимые компоненты располагаются внутри поры кремнистой матрицы; при таком заполнении поры обнаруживаются в размерных группах до разложения, после разложения значения удельной площади поверхности и общего объема пор увеличиваются; г) растворимые компоненты расположены так, что после разложения пора кремнистой матрицы становится сквозной, удельная площадь поверхности увеличивается, а объем пор уменьшается.

Как было показано выше, каждая частица фосфоритной руды имеет поликомпонентный состав и представляет собой агрегаты из кислоторастворимых

и нерастворимых неорганических минералов. В результате дробления и измельчения руды макрочастицы ($d_q = -2 + 0.071$ мм) покрыты слоем пылевидной фракции (< 1 мкм) идентичного состава относительно исходной руды (рисунок 38 а),

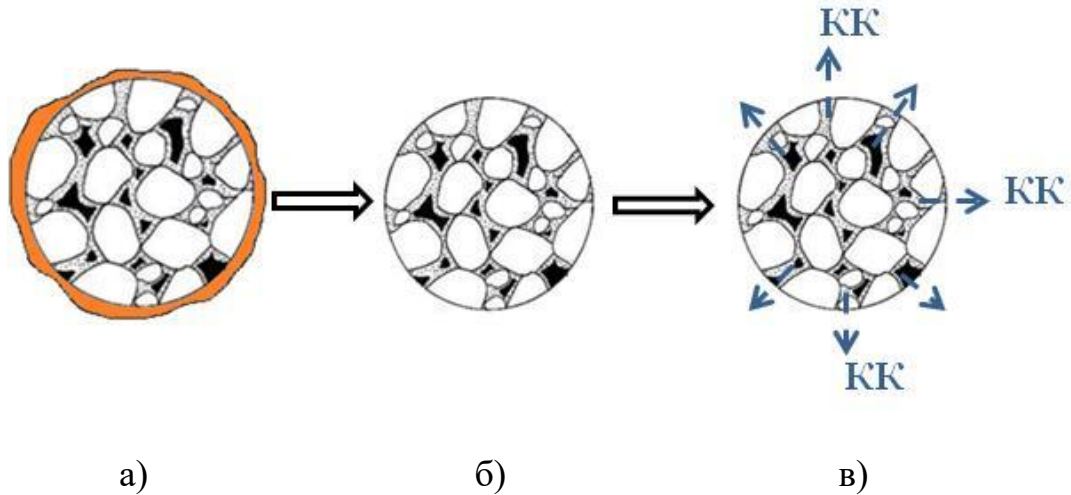


Рисунок 38 – Схематическое изображение частицы фосфоритной руды: а – покрытой слоем пылевидной фракции, б – без пылевидной фракции, в – извлечение кислоторастворимых компонентов (КК) из пористого пространства которая подвергается первичному взаимодействию с кислотой и приводит к удалению пылевидного слоя. В итоге происходит уменьшение диаметра частиц (d_q), в основном, на толщину пылевидного слоя и мало сказывается на их конечной величине (рисунок 38 б).

Ионы водорода, взаимодействуя с кислоторастворимыми компонентами, способствуют освобождению пористого пространства (рисунок 38 в). При этом, $S_{уд}$ и $V_{п}$ увеличиваются относительно исходных значений на 19 и 26 %, а внутри диапазона пор (3.5–79.6 нм) наблюдается лишь перераспределение их процентного соотношения (таблицы 13, 14). Матричная структура SiO_2 , инертная по отношению к азотной кислоте, претерпевает лишь незначительные текстурные изменения за счет преобразований внешней и внутренней поверхности частиц.

В итоге, по мере протекания реакции взаимодействия исследуемого образца с азотной кислотой происходит увеличение текстурных параметров одних компонентов твердой фазы с одновременным уменьшением других. Таким образом, происходит частичная взаимокомпенсация, которая объясняет

незначительное изменение контролируемых параметров твердой фазы в конце процесса кислотного разложения относительно первоначальных значений.

Скорость гетерогенных химических реакций относится к единице поверхности реагирования в единице объема или к пропорциональным ей величинам

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = k \cdot S \cdot f(C_1, C_2, \dots), \quad (27)$$

где k – константа скорости реакции, S – площадь поверхности раздела фаз, м^2 ; C_1, C_2 – концентрация веществ.

Площадь поверхности раздела фаз представляет собой площадь поверхности частиц исходного фосфорита или твердой фазы в процессе реакции (S), которую определяли расчетным путем, используя экспериментальные данные сорбционного и гравиметрического методов анализа

$$S = S_{\text{уд}} \cdot m, \quad (28)$$

где $S_{\text{уд}}$ и m – удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) и масса (г) твердой фазы.

Полученные результаты позволили установить, что S линейно убывает в рассматриваемом временном интервале (рисунок 39) до некоторого постоянного значения: $m_k \approx 1/3 \cdot m_0$, где m_0 и m_k – масса твердой фазы (г) в начальный и конечный момент времени.

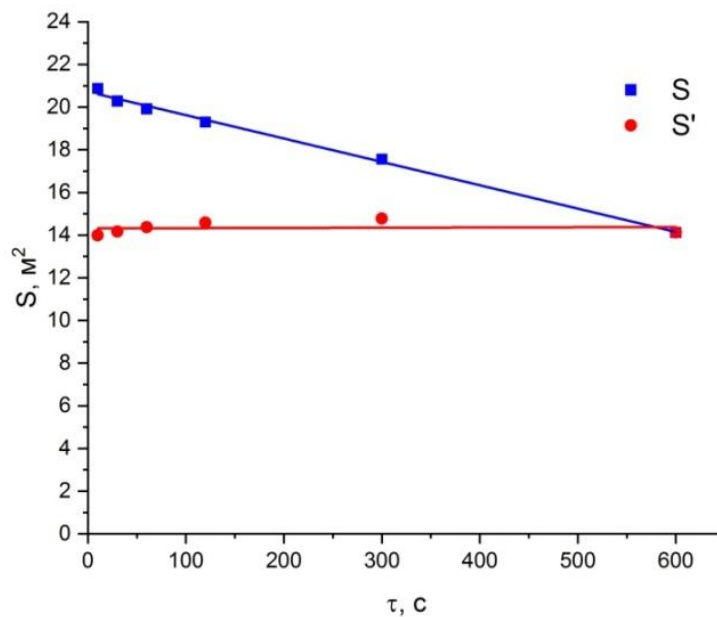


Рисунок 39 – Изменение общей поверхности частиц ПФ во времени

Убыль S происходит за счет того, что убыль массы твердой фазы не компенсируется пропорциональным увеличением удельной площади поверхности. Умножение уравнения (28) на относительную степень превращения твердой фазы (в виде доли растворимых компонентов, перешедших из пористой кремнистой матрицы в раствор) (29), приводит к стабилизации значений площади поверхности частиц (S') в рассматриваемом временном интервале (рисунок 37). В итоге, кинетическое уравнение для процесса разложения высококремнистого фосфорита принимает вид

$$w = k \cdot S \cdot \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_k} \cdot C(H^+) = k \cdot S' \cdot C(H^+). \quad (29)$$

Среднее значение скорректированной площади поверхности (S') при доверительной вероятности $P = 0.95$ составило $(14.3 \pm 0.3) \text{ м}^2$ [120, 121].

Обработка экспериментальных данных осуществлялась в соответствии с тремя известными моделями: Яндера, Чепелевецкого и моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Описание результатов кинетического эксперимента с использованием результатов анализа твердой фазы наиболее согласуется с последней из указанных моделей ($R^2=0.998$). Согласно ей фронт реакции продвигается от внешней поверхности частицы, образованной пылевидной фракцией компонентов руды к внешней границе кремнистой матрицы и далее внутрь пористой структуры, заполненной теми же кислоторастворимыми компонентами, что и внешняя поверхность частицы фосфорита. За счет удаления кислоторастворимых компонентов из пористого пространства кремнистой матрицы происходит изменение $S_{уд}$ и $V_{п.}$. Полученное значение приведенной константы скорости процесса извлечения растворимых компонентов с учетом поверхности твердой фазы соответствует теоретической модели.

Экспериментально определенные текстурные характеристики ПФ позволили получить новые данные об изменении параметров твердой фазы, предложить новые кинетические закономерности и механизм процесса разложения высококремнистого фосфатного сырья.

3.1.7 Оценка соответствия технического альфа-кварца требованиям, предъявляемым к кварцевым пескам для стекольной промышленности

В связи с высоким уровнем развития промышленности и увеличением экологической нагрузки на окружающую среду особое внимание уделяется безотходным технологиям и комплексной переработке сырья. Стремление максимального использования разведанных запасов полезных ископаемых и снижения уровня промышленных отходов при их переработке стимулируют к поиску новых путей вовлечения неиспользуемого ранее сырья в целевые и смежные отрасли промышленности [122, 123]. Учитывая вероятность газо-жидкостных включений, механических, сорбированных и структурных примесей [124–127], их вид и форму нахождения в сырье, важно выбрать эффективные способы его обогащения и переработки [114, 127]. Эффективная технология переработки низкосортных высококремнистых фосфоритов заключается в комплексном использовании целевого и сопутствующего продуктов. Учитывая высокое содержание нерастворимого остатка (SiO_2) в фосфорите Полпинского месторождения целесообразно рассмотреть возможность его выделения из кислотной вытяжки по достижении заданного значения коэффициента разложения сырья. Это позволит не только получить более концентрированный продукт, но и минимизировать абразивное действие SiO_2 на конструкционные материалы технологических аппаратов, а также использовать его в качестве вторичного сырья для смежных отраслей промышленности [123]. Рассматривая нерастворимый остаток ПФ как сопутствующий продукт, выполнено его детальное исследование.

Методом РФА нерастворимый остаток идентифицирован как α -кварц (рисунок 40), он отличается высокой кристалличностью, на фоне которого фаза примеси железа в виде Fe_2O_3 определяются только на уровне шумов дифрактометра (рисунок 41).

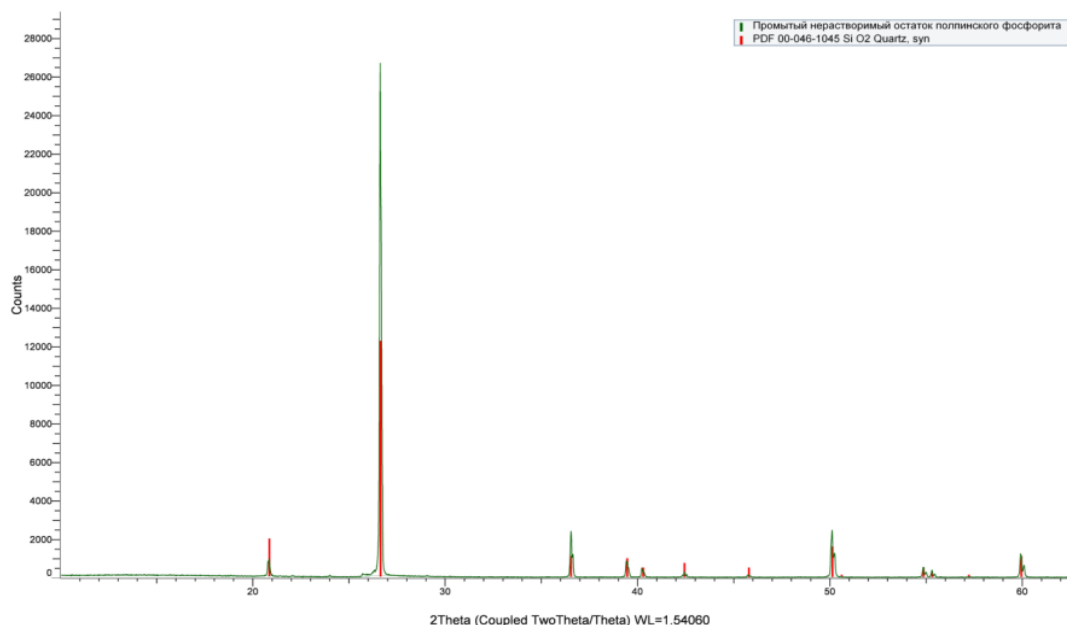


Рисунок 40 – Дифрактограмма нерастворимого остатка образца Полпинского фосфорита после кислотной экстракции

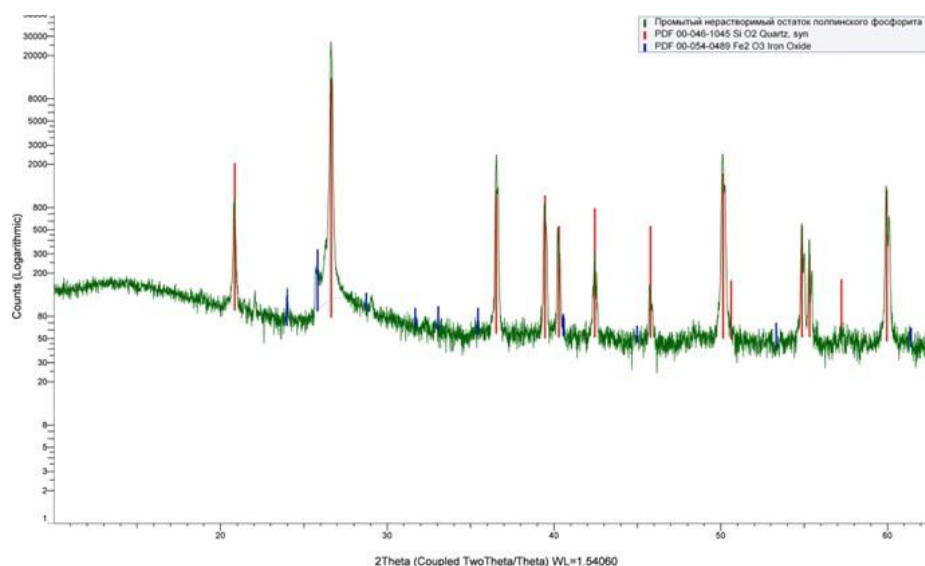
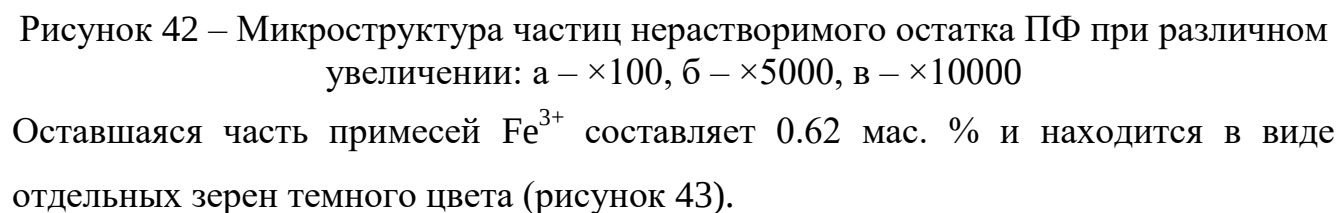


Рисунок 41 – Дифрактограмма нерастворимого остатка полпинского фосфорита в логарифмических координатах

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии нерастворимый остаток, выделенный после кислотного разложения исследуемого образца, сохраняет пористую структуру, что наблюдается на микрофотографиях при различном увеличении и в различных ракурсах (рисунок 42). Частицы н. о. имеют округлую форму независимо от размера.

С помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФЛА) исследован элементный состав нерастворимого остатка полпинского фосфорита. Согласно



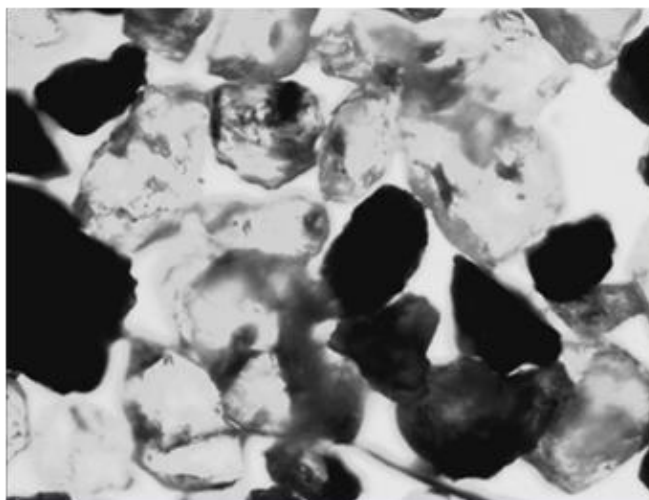


Рисунок 43 – Микрофотография частиц нерастворимого остатка полпинского фосфорита (фракция №8)

Области применения кварца крайне широки и разнообразны. При рассмотрении возможности использования попутного продукта переработки высококремнистого фосфатного сырья в стекольной промышленности следует помнить, что критериями при выборе сырьевого материала в смежной области промышленности являются содержание основного компонента, вредных примесей, а также гранулометрический состав. Зная зависимость степени извлечения целевого компонента в жидкую фазу от класса крупности и с учетом требований, предъявляемых к гранулометрическому составу кварцевого сырья в стекольной промышленности (оптимальный размер: 0.1–0.5 мм), на первоначальных этапах подготовки исходного фосфорита возможно задавать тонину помола с целью комплексной переработки высококремнистого фосфатного сырья.

Существует условное деление сырьевых материалов, используемых при производстве стекла на основные, содержащие оксиды, образующие основу стекла и определяющие его свойства (стеклообразователи) и вспомогательные, содержащие соединения, вводимые в стекло для варьирования его свойств (модификаторы) и ускорения варки. Технический α -кварц может содержать различные примеси в зависимости от условий процесса переработки исходного фосфатного сырья. Особое внимание в нормативных требованиях, предъявляемых к качеству сырья для стекольной промышленности, уделяется, так называемым,

«окрашивающим примесям» – железу и алюминию. По требованиям ГОСТ 22551-2019 «Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности» для первой группы сырьевых материалов установлен интервал содержания основных компонентов. Благодаря тому, что примесь Fe_2O_3 не входит в структуру выделенного технического альфа-кварца и обладает умеренными парамагнитными свойствами, она успешно удаляется методом магнитной сепарации. Это технически и экономически целесообразнее дополнительной обработки нерастворимого остатка минеральными кислотами HCl или $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ [128], которые применяются при наличии в составе исходной руды трудноудаляемых примесей, например, пирита FeS_2 [129]. В таблице 18 приведена сопоставительная оценка содержания основных компонентов песка различных марок и технического α -кварца до и после магнитной сепарации.

Таблица 18 – Содержание основных компонентов песка различных марок и технического α -кварца

Марка	Массовая доля, %		
	SiO_2 , не менее	Fe_2O_3 , не менее	Al_2O_3 , не менее
ООВС-010-В	99.8	0.010	0.10
ОВС-020-В	99.0	0.020	0.40
ВС-040-1	98.5	0.040	0.60
С-070-1	98.5	0.070	0.60
ПБ-150-1	98.0	0.150	1.50
ВС-050-2	95.0	0.050	2.00
ПС-250	95.0	0.250	4.00
Т	95.0	не норм.	4.00
Технический α -кварц до магнитной сепарации	98.78	0.62	0.19
Технический α -кварц после магнитной сепарации	99.29	0.11	0.19

Сравнение составов различных марок кварцевого песка и нерастворимого остатка, выделенного из АФК суспензии, указывает на его пригодность к использованию в качестве сырья для стекольной промышленности (марка Т). Применение магнитной сепарации для очистки нерастворимого остатка от примесей железа расширяет возможности его использования в качестве кварцевого сырья, в

частности, для производства различных марок лабораторных и промышленных стекол (таблица 19) [128, 130–137].

Из указанного в таблице списка продукции наличие железа допустимо только в листовом стекле. Содержание диоксида кремния в марках светотехнического, листового, сортового и химико-лабораторного стекла типа «пирекс» варьируется от 71.5 до 79.93 мас. %. Более высокие требования по содержанию SiO_2 (от 95 до 99.8 мас. %), предъявляются к высокотермостойкому и кварцевому стеклу [130, 137], соответственно.

Таблица 19 – Химический состав стекол различных марок и назначений

Вид продукта	Содержание, мас. %							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	B_2O_3
Листовое стекло	71.7–72.8	1.5–2	6.7–8.6	3.5–4.1	13.4–14.6	0.1–1.3	0.1–0.11	–
Сортовое	73.0	0.2–0.5	6.4–7.5	2.0–2.2	13.5–14.5	1.0–2.0	–	–
Светотехническое	71.5	0.2	8.0	2.3	17.0	1.0	–	–
Химико-лабораторное								
-типа пирекс	79.93	1.93	0.43	0.17	3.68	1.74	–	12.12
-высокотермостойкое	96.0	0.4	–	–	–	–	–	3.6
- С-5 (кварцевое)	99.5	–	–	–	–	–	–	–

Несмотря на широкое распространение кремнезема в земной коре, количество сырья, пригодного для получения прозрачного кварцевого стекла весьма ограничено. К диоксиду кремния, используемому в промышленном производстве кварцевого стекла, предъявляется ряд основных требований:

1. Содержание SiO_2 не менее 99.5 мас. %;
2. Отсутствие молочно-белой окраски кусков сырья;
3. Минимальное количество инородных твердых и жидких включений, камней, минеральных корок, бесцветных и окрашенных мелкопузырных завес;
4. Сумма примесей в кварцевом сырье не должна превышать 0.01–0.02 % [130].

Данные о химическом составе нерастворимого остатка полпинского фосфорита были дополнены результатами иммерсионного метода анализа. С помощью иммерсионных жидкостей № 33–36 (рисунок 44) были определены оптические характеристики частиц нерастворимого остатка (таблица 20) и сопоставлены с показателями преломления (n_e , n_o) основных минералов, отвечающих по составу диоксиду кремния (таблица 21) [138–140].

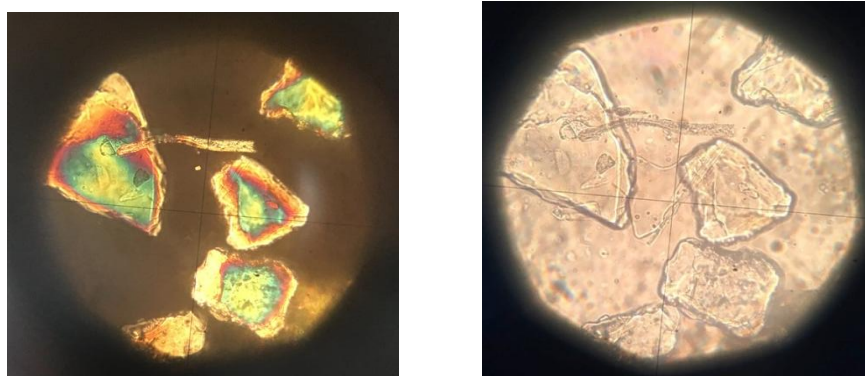


Рисунок 44 – Микрофотография нерастворимого остатка при определении оптических характеристик (иммерсионный метод)

Таблица 20 – Показатели преломления нерастворимого остатка ПФ

Образец технического α -кварца	n_e	n_o
1	1.554	1.539
2	1.554	1.537
3	1.556	1.540
4	1.554	1.535
5	1.557	1.541
Среднее значение	1.555	1.538

Таблица 21 – Показатели преломления основных минералов, отвечающих по составу диоксиду кремния

Минерал	n_e	n_o
α -Кварц (о.с.ч)	1.553	1.544
Тридимит	1.473	1.469
Кристаллит	1.484	1.487
Коэсит	1.604	1.599
Стишовит	1.826	1.799
Технический α -кварц	1.555	1.538

Очевидно, что оптические характеристики частиц н. о. (технического α -кварца) наиболее близки к α -кварцу квалификации (о. с. ч.).

В результате комплексного анализа нерастворимого остатка, полученного после азотнокислотного разложения фосфорита Полпинского месторождения, показана потенциальная возможность его использования в качестве сырья для производства широкого спектра продукции при условии удаления примеси железа.

На основании выполненных исследований с целью реализации ресурсосберегающей технологии переработки высококремнистого полпинского фосфорита предлагается использовать стандартную схему производства азофоски из хибинского апатита, оснастив ее дополнительно оборудованием для фильтрации кислотной суспензии после завершения процесса разложения и оборудованием для магнитной сепарации нерастворимого остатка (рисунок 45). Таким образом, возможно реализовать получение основного продукта в виде NPK-удобрения и попутного продукта – кварцевого песка для смежных отраслей промышленности, в частности, для стекольной в качестве вторичного сырья [133].

Фосфорит из бункера 1 поступает на ленточный весовой дозатор 2 и в форреактор шнекового типа 3а, где происходит смачивание сырья и частичная декарбонизация, в том числе за счет возврата в цикл промывных вод после стадии фильтрования, после чего густая суспензия поступает в реакторное отделение 3б на основное кислотное разложение. По достижении $K_p = 99.7 \pm 0.2 \%$ азотнокислотная суспензия (АКС) направляется на разделение в вакуум-фильтр 13, откуда азотнокислотная вытяжка (АКВ) направляется в отделение нейтрализации 3в, а нерастворимый остаток на фильтре 13 промывается и отправляется на магнитную сепарацию 14. При использовании схемы производства для получения основного продукта NPK-удобрения АКС, минуя отделение фильтрации, направляется непосредственно на нейтрализацию 3в, куда вводится кислота для исключения градиента аммиака в реакционной массе и снижения содержания водорастворимого фосфора. Далее, в аммонизированную

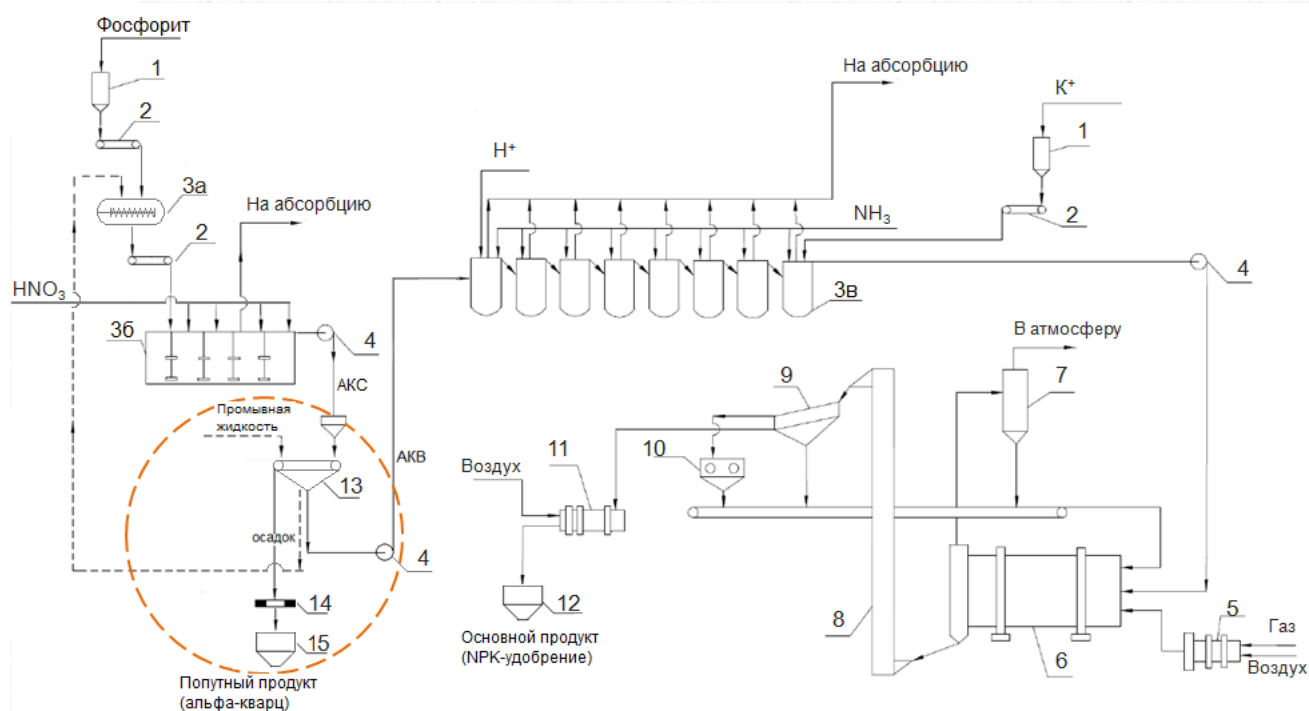


Рисунок 45 – Технологическая схема комплексной переработки высококремнистого фосфорита Полпинского месторождения: 1 – бункеры сырья, 2 – весовые дозаторы, 3а – форреактор шнекового типа, 3б, 3в – реакторы, 4 – центробежный насос, 5 – топка, 6 – БГС, 7 – циклон, 8 – элеватор, 9 – грохот, 10 – дробилка, 11 – охлаждающий барабан, 12 – бункер для основного продукта, 13 – вакуум-фильтр ленточный, 14 – сепаратор магнитный, 15 – бункер для попутного продукта.

суспензию вводят калийную соль (хлорид, карбонат, сульфат калия). Полученная пульпа NPK-удобрения из последнего реактора с помощью насоса перекачивается в аппарат БГС 6 на грануляцию. Гранулированный продукт поступает на элеватор 8 и грохот 9 для классификации, товарная фракция после охлаждения в барабане 11 поступает на склад, крупная фракция после дробления и пылевидная из циклона 7 направляются на грануляцию, где используются в качестве ретура. Содержание питательных компонентов зависит от технологии, предусматривающей выделение нерастворимого остатка или нет, и расходных норм сырья, которые варьируются в широком диапазоне, что позволяет получать продукт с суммарным содержанием NPK от 28 до 42 %.

Заключение

Исследование кинетики процесса взаимодействия высококремнистого фосфорита Полпинского месторождения с азотной кислотой с помощью комплексного систематического анализа твердой фазы позволило:

1. Обосновать возможность комплексной азотнокислотной переработки высококремнистого фосфорита Полпинского месторождения на неорганические продукты (NPK-удобрения и SiO_2) с учетом выявленной отличительной особенностью сырья желвакового типа. Наличие матричной мезопористой структуры рудообразующей породы α -кварца, стабильной в исследуемых условиях разложения и механического воздействия ($P_{\text{пресс}} = 2.8 \text{ МПа}$), объясняет непропорциональное изменение параметров твердой фазы: изменение массы и удельной площади поверхности каждой из 8 выделенных фракций в среднем не превышает 67.5 и 20 % соответственно;
2. За счет варьирования дисперсности частиц ПФ $(0.5\text{--}14.08) \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$, температуры ($20\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$) и скорости перемешивания ($60\text{--}180 \text{ об/мин}$) установить оптимальные параметры вскрытия сырья в лабораторных условиях: эффективный диаметр частиц $(0.1\text{--}1.0) \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $T = 20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 180 \text{ об/мин}$, обеспечивающие $K_p = 99.7 \pm 0.2 \text{ \%}$ при $C_{\text{HNO}_3} = 0.1 \text{ М}$, $N_{\text{HNO}_3} = 120 \text{ \%}$;
3. По результатам сорбционно-гравиметрических измерений твердой фазы установить кажущиеся кинетические параметры процесса (n , k , E_a); значения энергии активации ($E_{a(m)} = 34.6$ и $E_{a(s)} = 33.4 \text{ кДж/моль}$), согласующиеся между собой, при прочих равных условиях сопоставимы по величине с энергией активации ($E_{a(\text{liq})} = 42.1 \text{ кДж/моль}$), рассчитанной по результатам анализа жидкой фазы;
4. Предложить механизм кислотной экстракции растворимых веществ из фосфорита желвакового типа, соответствующий модели с фронтальным перемещением зоны реакции ($R^2 = 0.998$); было получено математическое описание процесса с учетом площади поверхности раздела взаимодействующих фаз;

5. Предложить модернизированную технологическую схему получения NPK-удобрений из высококремнистого фосфатного сырья желвакового типа, на примере полпинского фосфорита, с выделением нерастворимого остатка после кислотной экстракции и возможностью его дальнейшего использования в смежных отраслях промышленности;
6. Рекомендовать дооснащение стандартной схемы получения азофоски оборудованием для фильтрации и магнитной сепарации для выделения нерастворимого остатка и его последующей очистки от примеси Fe^{3+} с целью использования в стекольной промышленности в качестве вторичного сырья.

Список литературы

1. **Российская Федерация. Правительство.** Распоряжение правительства : об утверждении Стратегии развития минерально-сырьевой баз Российской Федерации до 2035 года : [от 22 декабря 2018 г. № 2914-р]. – М. : [б. и.], 2018. – 31 с.
2. **Российская Федерация. Президент.** (2000–по н. в.; В. В. Путин) Указ Президента Российской Федерации : об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации : [от 21 января 2020 г. № 20]. – М. : [б. и.], 2020. – 21 с.
3. **Киперман, Ю. А.** Агрономические руды и минеральные удобрения в обеспечении продовольственной безопасности России / Ю. А. Киперман, М. А. Комаров [и др.] // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление : научно-технический журнал. – 2015. – № 2. – С. 22–27.
4. **Рассохина, Л. Ю.** Переработка низкосортных фосфоритов на комплексные минеральные удобрения / Л. Ю. Рассохина, Н. П. Белова [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 85–91.
5. **Дормешкин, О. Б.** Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк [и др.] // Труды БГТУ. Химия и технол. неорг. в-в. – 2013. – № 3 (159). – С. 71–76.
6. **Филенко, И. А.** Получение комплексных удобрений из бедного фосфатного сырья / И. А. Филенко, И. А. Почиталкина [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2016. – Т. 30, № 3. – С. 102–104.
7. **Андреев, М. В.** Технология фосфорных и комплексных удобрений / М. В. Андреев [и др.] ; под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. – М. : Химия, 1987. – 463 с.

8. Фосфатные руды. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых / ФГУ «ГКЗ» ; Министерство природных ресурсов Российской Федерации. – М., 2007. – 42 с.
9. **Pochitalkina, I. A.** Structural–crystallographic and morphological properties of silicon composition of phosphate ore / I. A. Pochitalkina, O. V. Vinokurova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 525 (2019) 012008. – P. 1–6. doi:10.1088/1757-899X/525/1/012008.
10. **Волков, А. В.** Витамины плодородия с Кольского полуострова // Портал о развитии Арктики. – 2018. – Режим доступа : <https://goarctic.ru/work/vitaminy-plodorodiya-s-kolskogo-poluostrova/>. – Текст : электронный.
11. Обзор мирового рынка фосфорных удобрений / Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. – 2011. – Режим доступа : http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=7524. – Текст : электронный.
12. **Позин, М. Е.** Технология минеральных удобрений : учеб. для вузов по спец. «Технология неорган. веществ» / М. Е. Позин. – 5-е изд., перераб. – Л. : Химия : Ленингр. отд-ние, 1983. – 835 с.
13. **ГОСТ 5716-74.** Мука фосфоритная. Технические условия. – Взамен ГОСТ 5716-65 ; введ. 1976–01–01. – М. : Госстандарт СССР : Изд-во стандартов, 1993. – 16 с.
14. **ГОСТ 22275-90.** Концентрат апатитовый. Технические условия. – Взамен ГОСТ 22275-76 ; введ. 1992–01–01. – М. : Госстандарт СССР : Изд-во стандартов, 1991. – 19 с.
15. **ТУ 113–12–93–90.** Концентрат апатитовый Ковдорского горно-обогатительного комбината. – 1991. – 27 с.
16. Удобрения, их свойства и способы использования / под ред. Д.А. Коренькова. – М. : Колос, 1982. – 415 с.

17. **Марголис, Ф. Г.** Производство комплексных удобрений / Ф. Г. Марголис, Т. П. Унанянц. – М. : Химия, 1968. – 204 с.
18. **Кармышов, В. Ф.** Химическая переработка фосфоритов / В. Ф. Кармышов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
19. Труды Геологического института / Геол. ин-т РАН – М. : Изд-во АН СССР, 1932–1964. М. : Наука, 1964.
Вып. 587: Древние (эдиакарские) фосфориты / А.В. Ильин - М.: ГЕОС, 2008, – 160 с.
20. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / под ред. А. Л. Гольдинова, Б. А. Копылева. – Л. : Химия, 1982. – 207 с.
21. **Бетехтин, А. Г.** Текстуры и структуры руд / А. Г. Бетехтин, А. Д. Генкин, А. А. Филимонова [и др.]. – М. : Госгеолтехиздат, 1958. – 435 с.
22. **Миловский, А. В.** Минералогия и петрография : учеб. для техникумов / А. В. Миловский; – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1985. – 432 с.
23. **ГОСТ 22275-90.** Концентрат апатитовый. Технические условия. – Взамен ГОСТ 22275-76 ; введ. 1992-01-01. – М. : Госстандарт СССР : Изд-во стандартов, 1991. – 19 с.
24. **Можейко, Ф. Ф.** Фосфоритная мука : способы ее получения и применения / Ф. Ф. Можейко, И. И. Гончарик [и др.] // Труды БГТУ. Химия и технол. неорг. в-в. – 2014. – № 3. – С. 84–88.
25. **ТУ 113-12-93-90.** Концентрат апатитовый Ковдорского горно-обогатительного комбината. – 1991. – 27 с.
26. **ТУ 113-12-96-88.** Мука фосфоритовая для промышленной переработки. – 1988. – 60 с.
27. **ТУ 113-12-83-85.** Фосмука сухого помола. – 1986. – 10 с.
28. **Ясковский, П. П.** Технологические свойства руд при оценке месторождений : уч. пособие / П. П. Ясковский. – М. : МГГА, 2001. – 54 с.

29. **Минаковский, А. Ф.** Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 43–50.
30. **Янева, В.** Структурные преобразования сирийского фосфорита при механохимической активации / В. Янева, В. Петкова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 2. – С. 351–358.
31. **Жаксыбаева, Г. С.** Новые технологии переработки низкосортных фосфоритов на удобрения / Г. С. Жаксыбаева, М. Т. Ошакбаев [и др.] // Междун. журн. экспериментального образования. – 2016. – № 9–2. – С. 244–248.
32. **Ошакбаев, М. Т.** Выбор условий реализации различных вариантов процесса получения азот-, фосфорсодержащих удобрений из ЭФК / М. Т. Ошакбаев [и др.] // Хим. журн. Казахстана. – 2007. – № 4. – С. 217–221.
33. **Лигач, А. В.** Изучение флотационных свойств основных минералов содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения / А. В. Лигач, В. А. Игнаткина // Горный информ.-аналит. бюлл. – 2018. – № 8. – С. 163–175.
34. **Шаповалов, Н. А.** Отечественные фосфорсодержащие ПАВ – активные собиратели комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд / Н. А. Шаповалов, А. И. Городов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 1689–1693.
35. **Шаповалов, Н. А.** Применение отечественных фосфорсодержащих ПАВ для решения экологических проблем горнодобывающей промышленности / Н. А. Шаповалов, А. И. Городов [и др.] // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологич. процессы защиты окруж. среды: матер. междун. науч.-технич. конф. (Белгород, 6–8 декабря 2016). – Белгород : БГТУ, 2016. – С. 221–224.

36. **Комаров, З. А.** Вещественный состав и обогатимость пробы микрозернистой фосфоритовой руды месторождения Коксу (Казахстан) / З. А. Комаров // Горный информ.-аналит. бюлл. – 2012. – № 9. – С. 379–388.
37. **Можейко, Ф. Ф.** Комбинированные методы получения высококачественного фосфатного концентрата и кондиционной фосфоритной муки при обогащении желваковых фосфоритов / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина [и др.] // Труды БГТУ. Химия и технол. неорг. в-в. – 2015. – № 3. – С. 41–47.
38. **Смирнов, Ю. М.** О получении фосфатного сырья для производства сложных удобрений из железистых фосфоритов Егорьевского и Вятско-Камского месторождений / Ю. М. Смирнов, И. С. Бражник [и др.] // Хим. пром-сть сегодня. – 2011. – № 1. – С. 18–26.
39. **Терещенко, С. В.** Использование методов предконцентрации для повышения качественных показателей руд / С. В. Терещенко, Д. Н. Павлишина [и др.] // Тр. Ферсмановской науч. сессии ГИ КНЦ РАН. – 2017. – № 14. – С. 328–330.
40. **Терещенко, С. В.** Исследования по приоритетным направлениям переработки минерального сырья / С. В. Терещенко, В. В. Марчевская [и др.] // Горный информ.-аналит. бюлл. – 2015. – № 6. – С. 105–112.
41. **Лагов, Б. С.** Поисковые исследования по радиометрической сепарации бедных апатитовых руд Хибинского массива / Б. С. Лагов, С. В. Терещенко [и др.] // Лаб. и технол. исслед. обогащ. мин. сырья. Отечественный и произв-ный опыт. – 1984. – Вып. 5. – С. 8–15.
42. **Терещенко С. В.** Рациональное недропользование на основе разработки месторождений с применением радиометрическое предконцентрации полезных ископаемых / С. В. Терещенко, В. В. Марчевская // Маркшейдерия и недропользование. – 2002. – № 3. – С. 32–40.

43. **Ангелова, М. А.** Техничко-экономическая оценка качества фосфатного сырья / М. А. Ангелова, Ю. А. Забелешинский [и др.] // Хим. пром-сть. – 1996. – № 9. – С. 544–548.
44. **Артеменко, В. Г.** Влияние концентрации кислоты на процесс сернокислотного разложения фосфоритов Кинешемского месторождения / В. Г. Артеменко // Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова. – 2014. – № 6. – С. 28–31.
45. **Классен П. В.** Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере Егорьевского) для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений / П. В. Классен, С. В. Сущев [и др.] // Хим. пром-сть сегодня. – 2010. – № 2. – С. 24–31.
46. **Сахаров, Ю. Н.** Механизм и кинетика разложения фосфатного сырья / Ю. Н. Сахаров, А. Ф. Махоткин [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 11. – С. 18–22.
47. **Сахаров, Ю. Н.** Обобщение закономерностей кинетики процессов разложения фосфорита и апатита растворами фосфорной и серной кислот / Ю. Н. Сахаров, А. Ф. Махоткин [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 22. – С. 37–38.
48. **Дормешкин, О. Б.** Физико-химические особенности кислотного разложения сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев [и др.] // Тр. БГТУ. Серия 3. Химия и технол. неорг. в-в. – 2009. – Т. 1, № 3. – С. 98–102.
49. **Копылев, Б. А.** Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев; – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, – 1981. – 224 с.
50. **Рассохина, Л. Ю.** Переработка низкосортных фосфоритов на комплексные минеральные удобрения / Л. Ю. Рассохина, Н. П. Белова [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 85–91.

51. **Мирзакулов, Х. Ч.** Исследование процессов пенообразования и поведения органических веществ при азотнокислотном разложении фосфоритов Центральных Кызылкумов / Х. Ч. Мирзакулов, Х. С. Талипова [и др.] // *Universum: Технич. науки.* – 2016. – № 6 (27). – 5 с.
52. **Реймов, А. М.** О процессе разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов при неполной норме азотной кислоты / А. М. Реймов, А. У. Эркаев [и др.] // *Узб. хим. журн.* – 2001. – № 3. – С. 64–66.
53. **Федотов, П. С.** Исследование кинетики солянокислотного разложения фосфорита Полпинского месторождения ионометрическим методом / П. С. Федотов, А. И. Ряшко [и др.] // *Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр.* – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2012. – Т. 26, № 8 (137). – С. 63–66.
54. **Кириянов, А. О.** Разложение вятско-камского фосфорита в присутствии карбоновых кислот / А. О. Кириянов, Н. Н. Правдин [и др.] // *Известия СПбГТИ(ТУ).* – 2017. – № 39 (65). – С. 49–52.
55. **Хузиахметов, Р. Х.** Технология фосфорных и комплексных удобрений из низкокачественных фосфоритов различных месторождений / Р. Х. Хузиахметов, А. М. Губайдуллина [и др.] // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* – 2009. – № 6. – С. 106–112.
56. **Турсунова, И. Н.** Микрозондовое исследование продуктов переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами / И. Н. Турсунова, У. М. Мардонов [и др.] // *Universum: Технич. науки.* – 2016. – № 12 (33). – 5 с.
57. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году» / Минприроды РФ ; глав. ред. Е. А. Киселев. – М. : [б. и.], 2019. – 424 с.
58. **Носков, А. Ю.** Реформирование сельского хозяйства Марокко: проблемы и перспективы / А. Ю. Носков // *Аграрный науч. журн.* – 2017. – № 2. – С. 80–86.

59. **Williams, G.** Top phosphate mining production by country / G. Williams // Phosphat. Investing news. – 2018. – Режим доступа : <https://investingnews.com/daily/resource-investing/agriculture-investing/phosphate-investing/top-phosphate-producing-countries/>. – Текст : электронный.
60. **Ким, С.** Мировой рынок фосфорной кислоты. Потребление удобрений в мире неуклонно растет / С. Ким // Хим. журн. (The Chemical Journal). Агрохимия. – 2011. – № 12. – С. 20–24.
61. **Веселов, А. Ю.** О добыче фосфатов и производстве фосфорных удобрений в Марокко / А. Ю. Веселов // Инст-т Ближнего Востока. – 2016. – Режим доступа : <http://www.iimes.ru/?p=27724>. – Текст : электронный.
62. **Ridder, M.** Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market / Marjolein de Ridder, Sijbren de Jong [et. al.] // The Hague Centre for Strategic Studies. – 2012. – № 12. – P. 101.
63. Добыча фосфатов в Соединенных Штатах (Phosphate mining in the United States) // Wikipedia. – Режим доступа : https://ru.qwe.wiki/wiki/Phosphate_mining_in_the_United_States. – Текст : электронный.
64. **Shuler, K. A.** A History of the Phosphate Mining Industry in the South Carolina Lowcountry / K. A. Shuler, R. Bailey [et. al.] // Brockington and Associates, Mt. Pleasant, SC. – 2004. – P. 47.
65. ЕвроХим открывает третий завод по производству удобрений в Бразилии // ЕвроХим. – 2019. – Режим доступа : <https://www.eurochemgroup.com/ru/media-announcements/evrohim-otkryvaet-tretij-zavod-po-pro/>. – Текст : электронный.
66. ФосАгро намерена увеличить поставки удобрений в аргентину в связи с отменой ввозных пошлин на DAP // Вестник агропромышленного комплекса. – 2017. – Режим доступа :

http://vestnikapk.ru/articles/aktualno/fosagro-namerena-udelichit-postavki-udobreniy-v-argentinu-v-svyazi-s-otmenoy-vvoznykh-poshlin-na-dap/?sphrase_id=17383. – Текст : электронный.

67. ЕвроХим открывает в Литве новый завод по производству удобрений стоимостью \$16 млн // ЕвроХим. – 2018. – Режим доступа : <https://www.eurochemgroup.com/ru/media-announcements/evrohim-otkryvaet-v-litve-novyyj-zavod/>. – Текст : электронный.
68. **Волкова, А. В.** Рынок минеральных удобрений 2019 год / А. В. Волкова. – М. : НИУ ВШЭ, 2019. – 52 с.
69. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году» / Минприроды РФ ; глав. ред. Е. А. Киселев. – М. : [б. и.], 2020. – 494 с.
70. **Коршунов, В. В.** Минеральные удобрения: кроме частного контроля требуется госрегулирование / В. В. Коршунов, А. Ф. Лещинская // Экономика в промыш-сти. – 2017. – Т. 10, № 1. – С. 44–52.
71. About fertilizers // IFA. – Режим доступа : https://www.fertilizer.org/Public/About_fertilizers/Library/Public/About_Fertilizers/Library.aspx?hkey=ee9428e5-6f0a-4a3a-92b0-ac89f391bdc. – Текст : электронный.
72. **Шавкун, Г. А.** Конкурентные преимущества отрасли минеральных удобрений России / Г. А. Шавкун, А. А. Репина // // Вестн. Твер. гос. ун-та. – 2019. – № 1. – С. 217–225.
73. Российский федеральный геологический фонд // IFA. – Режим доступа : <https://rfgf.ru/info-resursy/gosudarstvennyj-balans>. – Текст : электронный.
74. Россия в цифрах 2006 : крат. стат. сб. / Федер. служба гос. статистики (Росстат). – М. : Статистика России, 2006. – 462 с.

75. Сельское хозяйство, охота и лесоводство в России : стат. сб. / Федер. служба гос. статистики (Росстат) ; [редкол. : К. Э. Лайкам (пред.) и др.]. – М. : Статистика России, 2004. – 478 с.
76. **Российская Федерация. Приказ № 651/172 от 8 апреля 2014.** Об утверждении Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года : с изм. на 14 января 2016 г. / Минпромторг РФ и Минэнерго РФ. – М. : [б. и.], 2016. – 115 с.
77. **Кролевецкая, М. Н.** Восемь принципов качества / М. Н. Кролевецкая // Химия и бизнес. – 2004. – № 2 (60). – С. 17–19.
78. **Ангелов, А. И.** Фосфатное сырье : справочник / А. И. Ангелов, Б. В. Левин [и др.]. – М. : Недра, 2000. – 120 с.
79. **Коршунов, В. В.** Совершенствование организации производства и управления развитием промышленности минеральных удобрений / В. В. Коршунов // Экономика в промыш-ти. – 2012. – № 1. – С. 65–69.
80. **Коршунов, В. В.** Совершенствование управления предприятиями промышленности / В. В. Коршунов // Экономика в промыш-ти. – 2012. – № 2. – С. 40–45.
81. Экологичность в каждой детали – от руды до еды / б. а. // Азбука плодородия. – 2019. – № 6 (92). – С. 1–4.
82. **Межак, С.** Глава «ФосАгро» представил экологическую маркировку российских удобрений / С. Межак // Fertilizer Daily. – 2019. – Режим доступа : <https://www.fertilizerdaily.ru/20191010-glava-fosagro-predstavil-ekologicheskuyu-markirovku-rossijskix-udobrenij/>. – Текст : электронный.
83. «ФосАгро» представило экологическую маркировку российских минеральных удобрений на «зеленой неделе» в Берлине / [б. а.] // Азбука плодородия. – 2020. – № 1 (93). – 1 с.

84. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Брянской области на 15.03.2021 / ФГБУ «ВСЕГЕИ». – [Б. м. : б. и.]. – 2021. – 9 с.
85. **Дьяченко, А. Н.** Химическая кинетика гетерогенных процессов : уч. пособие / А. Н. Дьяченко, В. В. Шагалов; Томский политехнический ун-т. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 102 с.
86. **Гаврилова, Л. Я.** Методы синтеза и исследование перспективных материалов : уч. пособие / Л. Я. Гаврилова. – Екатеринбург : УРГУ, 2008. – 74 с.
87. **Петков, В. И.** Гетерогенные химико-технологические некаталитические процессы в системах газ (жидкость) – твердое тело : электрон. уч.-методич. пособие / В. И. Петков, А. К. Корытцева. – Нижний Новгород : Изд-во Нижегородского ун-та, 2010. – 57 с.
88. **Волкова, А. В.** Рынок минеральных удобрений 2020 год / А. В. Волкова. – М. : НИУ ВШЭ, 2019. – 52 с.
89. **ГОСТ 16187-70.** Сорбенты. Метод определения фракционного состава. – Введ. 1971–07–01. – М. : Госстандарт СССР : Комитет стандартов, мер и измер. приборов при Совете министров СССР, 1970. – 6 с.
90. **ГОСТ 6613-86.** Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия (с изм. №1). – Введ. 1988–01–01. – М. : Госстандарт СССР : Стандартиформ, 1970. – 6 с.
91. **Крешков, А. П.** Основы аналитической химии. Теоретические основ. Количественный анализ / А. П. Крешков. – Кн. 2. – Изд. 4-е, перераб. – М. : Химия, 1976. – 480 с.
92. **ГОСТ 20851.2-75.** Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. – Введ. 1976–01–01. – М. : Госстандарт СССР : Изд-во стандартов, 1996. – 39 с.

93. **Рудометкина, Т. Ф.** Фотометрическое определение фосфора в фосфоритах, апатитах, гидроксиапатитах / Т. Ф. Рудометкина // НАУ. – 2016. – № 6 (22). – С. 98–99.
94. **Панкратьев, П. В.** Лабораторные методы исследования минерального сырья. Физико-химические методы исследования : учеб. пособие / П. В. Панкратьев, Г. А. Пономарева. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2007. – 133 с.
95. **Карпова, М. И.** Фосфатные руды России: классификация, особенности состава и строения / М. И. Карпова, В. Ф. Крутиков [и др.]. – Казань : ЦНИИГеолнеруд, 2005. – 226 с.
96. **Комисаренков, А. А.** Рентгенофлуоресцентный метод анализа : методич. указания к лабор. работам / А. А. Комисаренков, С. Б. Андреев. – СПб : ГОУВПО СПб ГТУ РП, 2008. – 36 с.
97. **Власов, А. И.** Электронная микроскопия : учеб. пособие / А. И. Власов, К. А. Елсуков [и др.]. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.
98. **Карнаухов, А. П.** Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
99. **Корыта, И.** Ионселективные электроды : [пер. с чешск.] / И. Корыта, К. Штулик. – М. : Мир, 1989. – 272 с.
100. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : В 2 т: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто [и др.]. – М. : Мир: АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с.
101. **Винник, М. М.** Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 215 с.
102. **Почиталкина, И. А.** Физико-химические и технологические основы комплексной переработки бедного и техногенного фосфатного сырья на

минеральные удобрения : дис. ... доктора тех. наук : 05.17.01 : защищена 31.03.20 / Почиталкина Ирина Александровна. – М., 2019. – 302 с. – Библиогр.: с 256–289.

103. **Почиталкина, И. А.** Текстурно-структурные характеристики фосфорита Полпинского месторождения / И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62, № 11. – С. 1503–1506.
104. **Pochitalkina, I. A.** Structural–crystallographic and morphological properties of silicon composition of phosphate ore / I. A. Pochitalkina, O. V. Vinokurova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 525 (2019) 012008. – P. 1–6.
105. **Айлер, Р.** Химия кремнезема / Р. Айлер; пер. с англ.; под ред. В. П. Прянишникова. – М. : Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
106. **Адамова, Л. В.** Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем : учеб. пособие / Л. В. Адамова, А. П. Сафронов. – Екатеринбург : УрГУ им. А. М. Горького, 2008. – 62 с.
107. **Pochitalkina, I. A.** Textural and Structural Characteristics of Phosphorites from the Polpinsky Deposit / I. A. Pochitalkina, D. F. Kondakov [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 62, № 11. – P. 1489–1495.
108. **Накамото, К.** ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с англ. – М. : Мир, 1991. – 536 с.
109. **Плюснина, И. И.** Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснина. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 175 с.
110. **Почиталкина, И. А.** Поведение примесей фосфорита Полпинского месторождения в процессе кислотной экстракции / И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63, № 5. – С. 550–553.

111. **Почиталкина, И. А.** Влияние физико-механических факторов на текстурные характеристики высококремнистого фосфорита / И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков [и др.] // Неорг. материалы. – 2019. – Т. 55, № 8. – С. 841–845.
112. **Винокурова, О. В.** Физико-химические исследования кремнистых фосфатных руд / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина [и др.] // Четвертый междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. III. – М. : Буки Веди. – 2018. – С. 423–425.
113. **Окрушко, Е. Ю.** Кинетика азотнофосфорнокислотного разложения полпинского фосфорита / Е. Ю. Окрушко, И. А. Почиталкина [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2014. – Т. 28, № 5 (154). – С. 133–135.
114. **Федотов, П. С.** Исследование кинетики солянокислотного разложения фосфорита Полпинского месторождения ионометрическим методом / П. С. Федотов, А. И. Ряшко [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2012. – Т. 26, № 8 (137). – С. 63–66.
115. **Грег, С.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг ; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
116. **Брагинский, Л. Н.** Перемешивание в жидких средах : Физические основы и инженерные методы расчета / Л. Н. Брагинский, В. И. Бегачев, В. М. Барабаш. – Л. : Химия. 1984. – 336 с.
117. **Степановских, Е. И.** Использование графических зависимостей в физической химии : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына [и др.] ; [науч. ред. В. Ф. Марков] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 130 с.

118. **Вишняков, А. В.** Физическая химия : учеб. для студентов вузов, обучающихся по химико-технологич. направ. подготовки и специальностям / А. В. Вишняков, Н. Ф. Кизим. – М. : Химия, 2012. – 839 с.
119. **Киперман, С. Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С. Л. Киперман. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
120. **Винокурова, О. В.** Подбор кинетического уравнения гетерогенного взаимодействия природных ортофосфатов кальция с минеральными кислотами / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2019. – Т. 33, № 8 (218). – С. 10–11.
121. **Почиталкина, И. А.** Экспериментально-теоретические основы энергоресурсоэффективного процесса экстракции ценного компонента из природных матричных руд / И. А. Почиталкина, П. А. Кекин, О. В. Винокурова, В. П. Мешалкин, Н. Н. Кулов / Теор. основы хим. технологии. – 2023. – Т. 57, № 3. – С. 1–7.
122. **Винокурова, О. В.** Особенности текстуры фосфатов кальция различного генезиса / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина // Пятый междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. 2. – М. : НПП ИСИС. – 2019. – С. 526–528.
123. **Винокурова, О. В.** Свойства и оценка возможности дальнейшего использования инертной примеси высококремнистого фосфатного сырья / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – Т. 32, № 3 (199). – С. 34–35.
124. **Хинт, Й. А.** Основы производства силикатных изделий / Й. А. Хинт ; Науч.-исслед. и проектный ин-т силикальцита УПСМ СНХ ЭССР. – Ленинград ; М. : Госстройиздат, 1962. – 642 с.

125. **Исаев, В. А.** Структурные примеси в кварце. Часть I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей / В. А. Исаев // Горный информ.-аналит. бюлл. – 2006. – № 9. – С. 11–23.
126. **Исаев, В. А.** Структурные примеси в кварце. Часть II. Обоснование способа глубокой очистки кварца с использованием процессов его термомодификационной обработки / В. А. Исаев // Горный информ.-аналит. бюлл. – 2007. – № 9. – С. 29–37.
127. **Почиталкина, И. А.** Разложение высокореактивного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты / И. А. Почиталкина, И. А. Петропавловский [и др.] // Хим. технология. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 136–138.
128. **Винокурова, О.В.** Исследование свойств технического альфа-кварца и технология его очистки / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина // Пятый междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. 2. – М. : НПП ИСИС. – 2019. – С. 528–529.
129. **Савко, А. Д.** Новые данные по геохимии и минералогии месторождений фосфоритов ЦЧР (Полпинское, Унечское, Щигровской группы) / А. Д. Савко, В. А. Шатров [и др.] // Вестник ВГУ. Геология. – 2005. – № 2. – С. 96–112.
130. **ГОСТ 22551-2019** Песок кварцевый, молотые песчаник, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. – Введ. 01–02–2020. – М. : Стандартинформ, 2019. – 11 с.
131. **ГОСТ 15130–86.** Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. – Введ. 1988–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1999. – 30 с.
132. **Гадиятов, В. Г.** К проблеме использования кварцевого песка для получения особо чистого кварца / В. Г. Гадиятов, Д. А. Киях [и др.] // Вестник ВГУ. Геология. – 2010. – № 2. – С. 324–327.
133. **ИТС 5-2015** Производство стекла. – М. : Бюро НДТ, 2015. – 99 с.

134. **ГОСТ 111-2014** Стекло листовое бесцветное. – Введ. 2016–04–01. – М. : Стандартинформ, 2015. – 12 с.
135. **ГОСТ 9784-75** Стекло органическое светотехническое листовое. – Введ. 1977–01–01. – М. : Из-во стандартов, 1989. – 19 с.
136. **ГОСТ 21400-75** Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний. – Введ. 1977–07–01. – М. : Стандартинформ, 2011. – 7 с.
137. **ГОСТ 15130-86.** Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. – Введ. 1988–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1994. – 31 с.
138. **Костов, И.** Минералогия / И. Костов; пер. с англ. Г. И. Бочаровой [и др.]. – М. : Мир, 1971. – 584 с.
139. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2 / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
140. **Зверев, В. А.** Оптические материалы. Часть 2 : учеб. пособие / В. А. Зверев, Е. В. Кривоустова [и др.]. – СПб : СПб НИУ ИТМО, 2013. – 248 с.