

На правах рукописи



Винокурова Ольга Владимировна

**Исследование кинетики процесса разложения высококремнистого
фосфатного сырья**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

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

Научный руководитель:	Почиталкина Ирина Александровна , доктор технических наук, доцент.
Официальные оппоненты:	Успенская Ирина Александровна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», зав. научно-исследовательской лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии. Махоткин Алексей Феофилактович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры «Оборудования химических заводов».
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» – ИРЕА», г. Москва.

Защита состоится 28 ноября 2023 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=147435&id_cat=141

Автореферат разослан «__»_____2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.04,
кандидат химических наук, доцент

Ж.В. Межевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Внутренняя политика Российской Федерации 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, устанавливается химический состав фосфатных руд, выявляются 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 структуру и свойства реакционных систем. Экономическая целесообразность переработки их на фосфорсодержащие продукты также будет определяться возможностью использования стандартного оборудования, ресурсо- и энергозатратами.

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. 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, поэтому требуют уточнения, а вовлечение в промышленную переработку резервных видов сырья требует его детального изучения. 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.

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_n) в процессе взаимодействия фосфорита с HNO_3 : наличие устойчивой к механическому воздействию матричной структуры α -кварца, в пористом пространстве которой ($d_n=3.5-80$ 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 НРК-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: $C_{\text{HNO}_3}=0.1$ М, $N_{\text{HNO}_3}=120$ %, $T=20-30$ °С, $\omega=180$ об/мин, $\tau=1200$ с, обеспечивающие $K_p = 99.7 \pm 0.2$ % 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 $(0.5-1) \cdot 10^3$ м⁻¹ для энергоресурсоэффективной технологии получения основного продукта, дисперсность фосфорита $(2-10) \cdot 10^3$ 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 Fe₂O₃ 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 ($d_{\text{с}} = -2.0 + 0.071$ мм) желвакового типа и нерастворимый в азотной кислоте остаток, полученный в определенные моменты времени.

Положения, выносимые на защиту:

1. Специфика азотнокислотного взаимодействия высококремнистого фосфорита желвакового типа с учетом его вещественного состава и текстурно-структурных особенностей;

2. Интерпретация результатов кинетического эксперимента, полученных независимыми методами анализа жидкой и твердой фаз; механизм взаимодействия высококремнистого

фосфорита с азотной кислотой;

3. Оценка характеристик нерастворимого остатка на пригодность к использованию в качестве вторичного сырья в стекольной промышленности и предложения модернизации стандартной схемы получения NPK-удобрений для его попутного выделения;

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 работы

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 исследования

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 статей, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science, из них 4 статьи – 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, основные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре представлено современное состояние мировой фосфатной промышленности, определено положение Российской Федерации на мировом рынке фосфатов, основываясь на показателях материально-сырьевой базы, отмечены актуальные направления развития отрасли с указанием ее сильных и слабых сторон. Основное внимание уделено производству фосфорсодержащих минеральных удобрений, главным образом, из альтернативного вида сырья – низкокачественных фосфоритов.

Во второй главе представлено описание объекта исследований, химических реактивов, применяемого лабораторного оборудования, а также физико-химических и инструментальных методов анализа образца (фракционного, гравиметрического, фотометрического, адсорбционного, рентгенографического, рентгенофлуоресцентного, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии).

В третьей главе приведены результаты экспериментов и их обсуждение.

Комплексный анализ образца полпинского фосфорита и оценка его потенциальной пригодности к технологической переработке. Литературные данные о химическом составе полпинского фосфорита (ПФ) были получены более тридцати лет назад. В этот период эксплуатация месторождения сводилась к получению фосфоритной муки ($P_2O_5 = 20\text{--}21.5\%$).

Представленные в настоящей работе экспериментальные данные относятся к другим участкам и горизонтам добываемой руды в пределах одного месторождения. Независимо от этого по содержанию целевого компонента (P_2O_5) ПФ относится к бедному карбонизированному

Таблица 1 – Химический состав полифракционного образца ПФ

Объект	Содержание основных компонентов, мас. %							
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_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

фосфатному сырью с высокой долей SiO_2 (таблица 1). Содержание примеси карбонатов, суммы $(Fe,Al)_2O_3$ предполагает ряд

технологических решений, обеспечивающих нормальные условия вскрытия сырья с использованием стандартного оборудования.

Согласно данным РФА образец имеет поликомпонентный состав и содержит гидроксикарбонатапатит – 55.7, кварц – 32.5, монтмориллонит – 7.2, боншtedтит – 4.6 мас. %. Фосфатный минерал 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 тригональной сингонии с параметрами элемен-

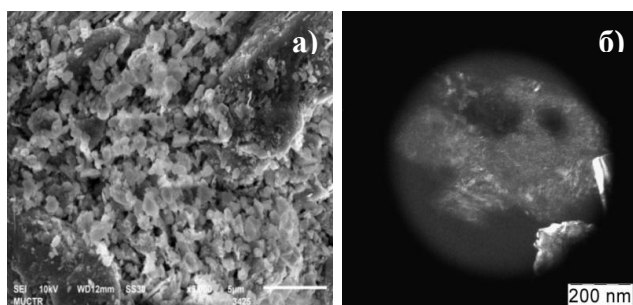


Рисунок 1 – Микроструктура частиц ПФ

тарной ячейки: $a = 4.9133 \text{ \AA}$, $c = 5.4053 \text{ \AA}$.

Пористая структура частиц фосфорита (рисунок 1а) соответствует породе осадочного происхождения, свечение граней частицы свидетельствует о кристаллической структуре (рисунок 1б).

Методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота определены текстурные характеристики полифракционного образца ПФ. Согласно классификации БДТ, изотерма адсорбции-десорбции азота относится к IV типу, характеризуется наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, соответствующей мезопористым объектам. С помощью обработки изотермы методом БЭТ рассчитана удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) ПФ. Анализ пористой структуры образца позволил определить общий объем пор ($V_{п}$), средний диаметр мезопор и факт отсутствия микропор. Для получения достоверных данных использовались различные адсорбционные установки: Sorbi-MS, Quantachrome Nova 1200e, ASAP 2020 Micromeritics, Sorbtometr M. Полученные с их помощью значения $S_{уд}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) и $V_{п}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) согласуются и составляют соответственно: 12.51 и 0.024; 12.14 и 0.029; 12.03 и 0.047; 12.78 и 0.028.

Результаты ИК-спектроскопии в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ показали, что каждый спектр является наложением перекрывающихся полос, связанных с разными типами колебаний основных функциональных групп, входящих в состав образца: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ($1044, 605, 569 \text{ см}^{-1}$), SiO_2 ($830\text{--}750$ и $530\text{--}460 \text{ см}^{-1}$), полоса при 694 см^{-1} соответствует 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 $797\text{--}779 \text{ см}^{-1}$ соответствуют кремнеземной и глауконитовой составляющим.

Технологическую подвижность реакционных систем на основе исследуемого образца оценивали по отношению суммарного содержания соединений железа и алюминия к целевому компоненту, которое удовлетворяет регламентируемому значению ($3 < 4.7 \text{ мас. \%}$). Благодаря низкому содержанию фтора в ПФ примесь кварца практически не претерпевает изменений, и в процессе кислотной экстракции не приводит к образованию гелеобразных продуктов, которые увеличивают вязкость реакционных систем и препятствуют выделению нерастворимого остатка методом фильтрации. Поэтому исследуемый образец пригоден для процесса кислотной переработки с использованием стандартного промышленного оборудования. Полидисперсный образец массой $(200 \pm 0.02) \text{ г}$ подвергался фракционированию (таблица 2) и последующему систематическому анализу выделенных фракций. Установлено, что суммарный выход фракции № 1–6 составляет 88.31, а № 7, 8 – 11.69 мас. %.

Таблица 2 – Характеристики выделенных фракции ПФ

№ фракции	Класс крупности, мм
1	– 2.0 + 1.0
2	– 1.0 + 0.5
3	– 0.50 + 0.355
4	– 0.355 + 0.315
5	– 0.315 + 0.18
6	– 0.18 + 0.09
7	– 0.09 + 0.071
8	– 0.071

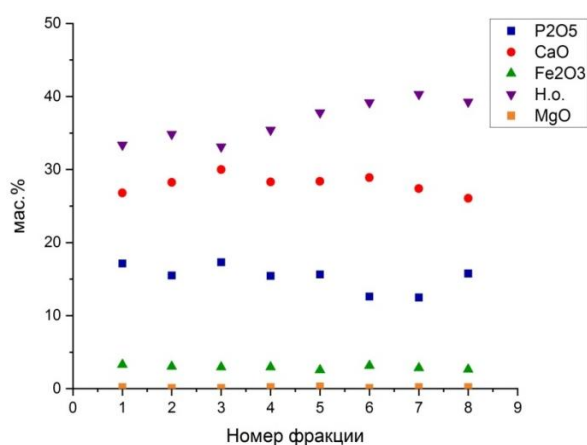


Рисунок 2 – Содержание основных компонентов в выделенных фракциях ПФ

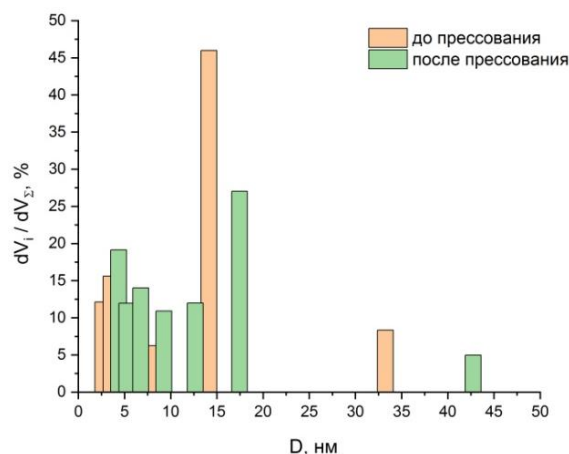


Рисунок 3 – Распределение пор по размерам образца ПФ до и после прессования

ПФ (K_p) 99.7 ± 0.2 %, полученную суспензию разделяли на фильтрат и н. о., который после промывки $H_2O_{\text{дист}}$ и последующей сушки ($T=105$ °C) до постоянной массы направляли на сорбционные и гравиметрические измерения.

Равномерное распределение компонентов по фракциям (рисунок 2) объясняется тесным взаимным прорастанием минералов, что препятствует обогащению образца методом дробления и классификации до показателей соответствующих фосфоритной муке.

Методом ДТА установлено, что образец характеризуется как «негигроскопичный», его влагосодержание не превышает 1 мас. %, следовательно, сушка перед технологической переработкой не требуется. Анализ влияния термообработки в диапазоне 200–600 °C на текстурные параметры образца показал наличие экстремума при 400 °C, при котором значения $S_{\text{уд}}$ и V_p в сравнении с исходными значениями увеличиваются на 14 и 13 %, соответственно. Образец устойчив к механическому воздействию ($P_{\text{пресс}} = 2.8$ МПа). Структурная прочность фосфорита (92 %) близка по значению к альфа-кварцу (95 %), вследствие чего изменение текстурных параметров не превышает 8 %, и заключается в сохранении размерного диапазона пор при незначительном перераспределении их процентного соотношения (рисунок 3).

Анализ твердой фазы в процессе взаимодействия ПФ с азотной кислотой

Взаимодействие исследуемого образца с азотной кислотой описывается основными уравнениями реакции (1)–(4). Условия проведения процесса: $C_{HNO_3}=0.1$ М, $T=(20 \pm 0.05)$ °C, $\tau=1200$ с, $Re \geq 10^4$. По достижении коэффициента разложения

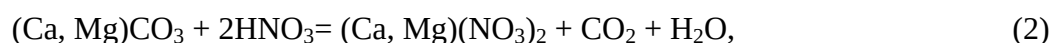
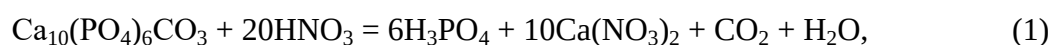




Таблица 3 – Текстурные характеристики ПФ и н. о.

№ фракции	ПФ			Н.о.		
	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$C_{\text{БЭТ}}$	$V_{\text{п}}$, см ³ /г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$C_{\text{БЭТ}}$	$V_{\text{п}}$, см ³ /г
1	12.0	54	0.022	17.5	131	0.034
2	12.9	60	0.032	18.6	150	0.030
3	11.8	63	0.020	13.7	123	0.027
4	12.3	101	0.023	15.9	105	0.033
5	11.0	66	0.015	11.6	108	0.024
6	12.6	90	0.023	14.3	82	0.027
7	12.6	65	0.018	14.7	68	0.025
8	10.5	62	0.018	14.2	51	0.023

Поскольку 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. Поэтому опыты проводили с исходным полидисперсным образцом ПФ, а также с каждой из восьми выделенных фракций.

Сравнение результатов адсорбционных измерений твердой фазы (таблица 3) показало, что увеличение $S_{\text{уд}}$ выделенных фракций в конце кислотного разложения (н. о.) относительно первоначальных значений в среднем не превышает 20 % и реализуется за счет экстракции растворимых компонентов. Анализ распределения пор по размерам в выделенных фракциях показывает, что их размер изменяется от 3.5 до 79.6 нм (таблица 4), причем 50 % от общего объема пор в исходном образце приходится на диапазон 8.4–15.0 нм, а в н. о. – на диапазон 4.4–29.4 нм. Средние значения общего объема пор в исходном образце и н. о. составляют 0.021 и 0.028 см³/г, соответственно. Таким образом, высвобождение пористого пространства частиц исходной руды происходит за счет удаления кислоторастворимых компонентов. В соответствии с полученными данными, и по нашему мнению, текстурные характеристики ПФ, обусловлены текстурой входящего в его состав α -кварца, инертного к кислотам, благодаря чему они не претерпели существенных изменений.

Таблица 4 – Распределение пор по размерам в выделенных фракциях ПФ

№ фракции	$V_{\text{п}}$, см ³ /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	–

Кинетика азотнокислотного разложения высококремнистого ПФ

В результате экстракционного метода переработки фосфатного сырья посредством диффузии происходит переход кислоторастворимых компонентов (реакции (1)–(4)) с поверх-

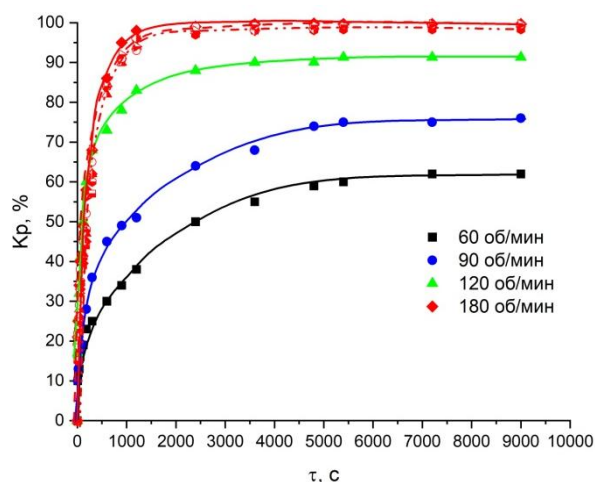


Рисунок 4 – Влияние скорости перемешивания на коэффициент разложения ПФ ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

гетерогенных системах, выступает процесс перемешивания, для выбора эффективного гидродинамического режима были получены зависимости в координатах: коэффициент разложения – время ($K_p - \tau$) (рисунок 4). К моменту времени $\tau = 1200\text{ с}$ при 180 об/мин $K_p = 99.7\%$.

Согласно теоретическому представлению процесса кислотного взаимодействия стандартного сырья магматического происхождения (апатита), не имеющего пор, скорость экстракции определяется растворимостью компонентов и площадью поверхности контакта фаз (внешней поверхностью частиц). Она рассчитывается исходя из гранулометрического состава. Отличительной особенностью ПФ является наличие в его составе кремнистой матрицы с мезопористой структурой. Вследствие этого поверхность контакта фаз определяется суммарной величиной внешней и внутренней поверхности частиц. Для изучения кинетики процесса 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 ($m_{\text{тв.ф.}} = 3.2000\text{ г}$) в начальный момент времени соот-

Таблица 5 – 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

ветствует минимальное значение удельной площади поверхности ($11.0\text{ м}^2/\text{г}$) (таблица 5). 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.

По результатам анализа твердой фазы с использованием интегрального метода определяли кажущийся порядок реакции (n) (рисунок 5 а). Установлено, что полученные зависимости линейари-

ности 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 фаз, а также коэффициента массоотдачи на границе твердая фаза–жидкость со стороны жидкой фазы. Поскольку одним из способов интенсификации процессов, протекающих в

Таблица 6 – Значения кажущихся констант скоростей, полученных по данным гравиметрических и сорбционных измерений

T, K (°C)	k^m, c^{-1}	R^2	k^s, c^{-1}	R^2
293 (20)	$8.54 \cdot 10^{-4}$	0.9951	$2.11 \cdot 10^{-4}$	0.9951
303 (30)	$1.61 \cdot 10^{-3}$	0.9926	$3.78 \cdot 10^{-4}$	0.9938
323 (50)	$3.29 \cdot 10^{-3}$	0.9941	$7.71 \cdot 10^{-4}$	0.9961

ного коэффициента Вант-Гоффа составляют 1.89 и 1.43 (< 2), что свидетельствует о значительном диффузионном торможении рассматриваемой реакции. По результатам двух независимых методов анализа значения кажущейся энергии активации (E_a), определенные графическим путем по тангенсу угла наклона прямой (рисунок 5 б), согласуются и составляют 34.6 и 33.4 кДж/моль.

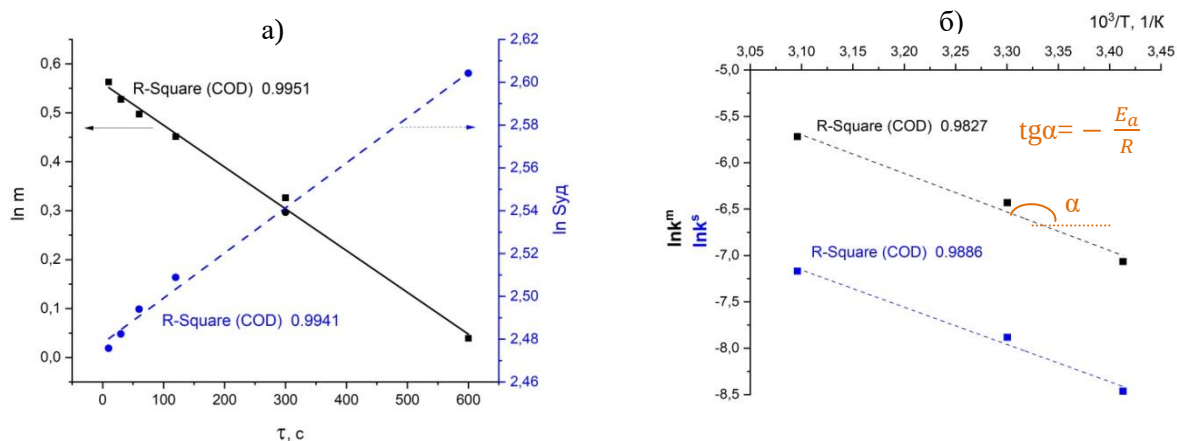


Рисунок 5 – Определение кинетических параметров процесса по результатам сорбционно-гравиметрических измерений: а – $\ln m$, б – E_a

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, но и частично разрушает его, обеспечивая на начальном этапе (до 9 с) 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 нарастает.

Механизм разложения высококремнистого ПФ

Для корректной интерпретации результатов кинетического эксперимента в системе Ж–Т важно получить адекватную математическую модель. Описание механизма реакции осуществляли с помощью сопоставления результатов анализа жидкой и твердой фаз. Для этого величину изменения контролируемых параметров определяли относительно его максимального значения. В процессе разложения ПФ HNO_3 характеристики жидкой фазы (K_p , α_{H+}) достигают

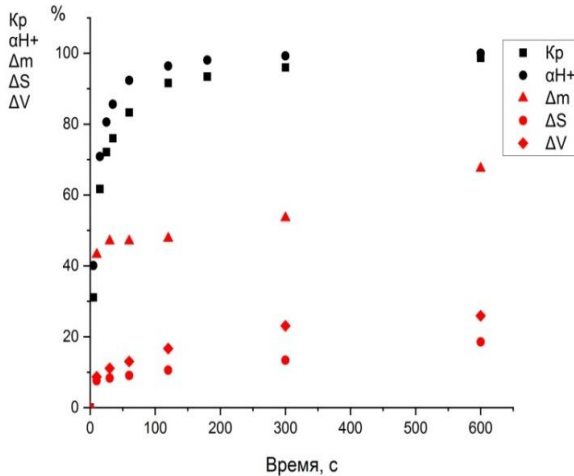


Рисунок 6 – Изменение контролируемых параметров жидкой и твердой фаз

конечной величине. 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.

Скорость гетерогенных химических реакций относится к единице поверхности реагирования в единице объема или к пропорциональным ей величинам (5). 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 (6).

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot S \cdot f(C), \quad (5)$$

где k – константа скорости реакции, S – площадь поверхности раздела фаз, m^2 ; C – концентрация вещества.

$$S = S_{уд} \cdot m, \quad (6)$$

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

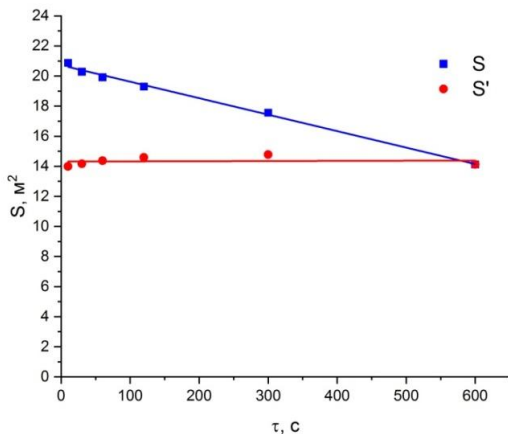


Рисунок 7 – Изменение общей поверхности частиц ПФ во времени

предельных значений в отличие от характеристик

твердой фазы (Δm , $\Delta S_{уд}$, $\Delta V_{п}$) (рисунок 6). 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 н. о.

По результатам СЭМ макрочастицы ПФ ($d_q = -2 + 0.071$ мм) покрыты слоем пылевидной фракции (<1 мкм) идентичного состава. При взаимодействии с кислотой уменьшение d_q происходит, в основном, на толщину микрослоя и мало сказывается на ее

Полученные результаты позволили установить, что S линейно убывает в рассматриваемом временном интервале (рисунок 7) 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. Умножение уравнения (6) на относительную степень превращения твердой фазы (в виде доли растворимых компонентов, перешедших из пористой кремнистой матрицы в раствор), приводит к стабилизации значений площади поверхности частиц в рассматриваемом

временном интервале (рисунок 7). Среднее значение скорректированной площади поверхности (S') при доверительной вероятности $P = 0.95$ составило $(14.3 \pm 0.3) \text{ м}^2$.

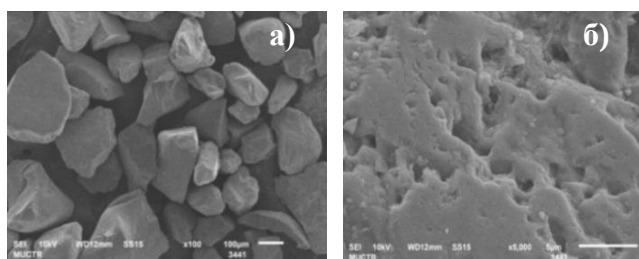
В итоге, кинетическое уравнение для процесса разложения высококремнистого фосфорита принимает вид

$$w = k \cdot S' \cdot C(H^+). \quad (7)$$

Обработка экспериментальных данных осуществлялась в соответствии с тремя известными моделями: Яндера, Чепелевского и моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Описание результатов кинетического эксперимента по твердой фазе 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. Вследствие этого 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.

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



Согласно дифрактограмме образец н. о. является однофазным и представлен α -кварцем. По результатам СЭМ частицы н. о. имеют округлую форму и пористую структуру (рисунок 8).

Рисунок 8 – Микрофотография частиц н.о. ПФ

Сравнение оптических характеристик частиц н. о. и α -кварца (о.с.ч.) свидетельствует о близости значений показателей преломления n_e , n_o , которые составили: 1.555, 1.538 и 1.553, 1.544, соответственно.

По данным РФЛА н. о. имеет следующий состав (мас. %): SiO_2 – 98.78, Fe_2O_3 – 0.62, Al_2O_3 – 0.19, CaO , MgO – 0.38, Na_2O , K_2O – 0.03. Таким образом, к концу процесса разложения ПФ (1200 с) большая часть примесей Fe^{3+} и Al^{3+} (70 и 73.6 % соответственно) переходит в раствор. Оставшаяся часть примесей Fe^{3+} составляет 0.62 мас. % и находится в виде отдельных зерен. Для уменьшения содержания примеси железа в техническом α -кварце применялся метод магнитной сепарации. Химический состав нерастворимого остатка после очистки (мас. %): SiO_2 – 99.29, Fe_2O_3 – 0.11, Al_2O_3 – 0.19, CaO , MgO – 0.38, Na_2O , K_2O – 0.03.

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. Критериями при выборе сырьевого материала являются содержание основного компонента, вредных примесей, а также гранулометрический состав. Особое внимание в стекольной промышленности уделяется, так

Таблица 7 – Содержание основных компонентов песка различных марок

Марка	Массовая доля, %		
	SiO ₂ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не менее	Al ₂ O 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

называемым, окрашивающим примесям, к которым, в частности, относятся соединения железа и алюминия. 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 (таблица 7). 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.

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, либо использовать загрубленный помол фосфорита с последующим измельчением и классификацией промытого нерастворимого остатка, выделенного на стадии фильтрования азотнокислотной суспензии.

С целью реализации ресурсосберегающей технологии переработки высококремнистого ПФ 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 с целью получения основного продукта – NPK-удобрения и попутного продукта – кварцевого песка (рисунок 9). 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,

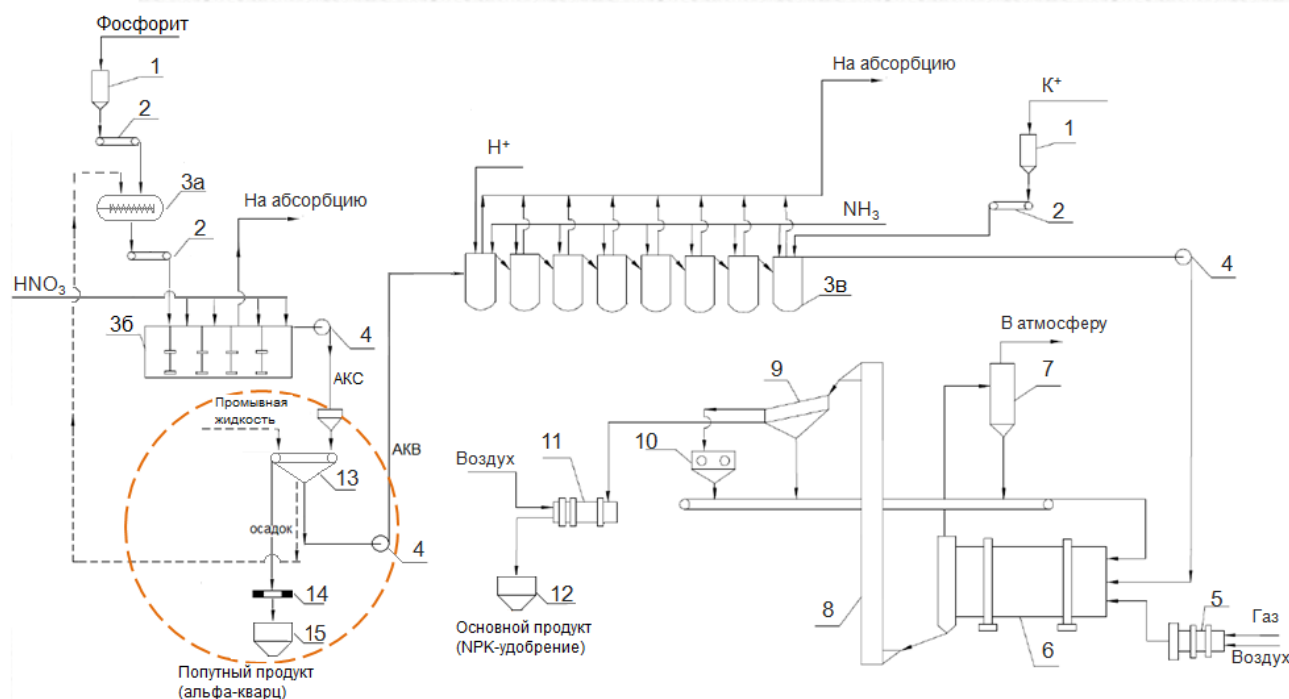


Рисунок 9 – Технологическая схема комплексной переработки ПФ

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 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

1. Обоснована 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 ($P_{\text{пресс}}=2.8$ 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. Варьируя дисперсностью частиц ПФ $(0.5\text{--}14.08)\cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$, температурой ($20\text{--}50$ °С) и скоростью перемешивания ($60\text{--}180$ об/мин), в лабораторных условиях установлены оптимальные параметры вскрытия сырья: эффективный диаметр частиц $(0.1\text{--}1.0)\cdot 10^{-3} \text{ м}$, $T=20\text{--}30$ °С, $\omega=180$ об/мин, обеспечивающие $K_p=99.7\pm 0.2$ % при $C_{\text{HNO}_3}=0.1 \text{ М}$, $N_{\text{HNO}_3}=120$ %;

3. По результатам сорбционно-гравиметрических измерений твердой фазы установлены кажущиеся кинетические параметры процесса (n , k , E_a); значения энергии активации ($E_{a(m)}=34.6$ и $E_{a(s)}=33.4$ кДж/моль), согласующиеся между собой, при прочих равных условиях сопоставимы по величине с энергией активации ($E_{a(\text{liq})} = 42.1$ кДж/моль), рассчитанной по результатам анализа жидкой фазы;

4. Предложен механизм кислотной экстракции растворимых веществ из фосфорита желвакового типа, соответствующий модели с фронтальным перемещением зоны реакции ($R^2=0.998$); получено математическое описание процесса с учетом площади поверхности раздела взаимодействующих фаз;

5. Предложена модернизированная технологическая схема 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. Рекомендовано 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. **Pochitalkina, I. A.** Textural and Structural Characteristics of Phosphorites from the Polpinsky Deposit [Text] / I. A. Pochitalkina, D. F. Kondakov, O. A. Artamonova, O. V. Vinokurova // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 62, № 11. – P. 1489–1495.

2. **Pochitalkina, I. A.** Behavior of Impurities of Polpino Phosphorites in Acid Extraction [Text] / I. A. Pochitalkina, D. F. Kondakov, O. V. Vinokurova // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 63, № 5. – P. 583–586.

3. **Pochitalkina, I. A.** Effect of Physicomechanical Factors on Textural Characteristics of Silica-Rich Phosphorite [Text] / I. A. Pochitalkina, D. F. Kondakov, O. V. Vinokurova // Inorg. Materials. – 2019. – V. 55, № 8. – P. 793–797.

4. **Pochitalkina, I. A.** Properties and applicability of technical α -quartz in the glass industry [Text] / I. A. Pochitalkina, D. F. Kondakov, O. V. Vinokurova // Glass and Ceramics. – 2020. – V. 77, № 5–6. – P. 178–182.

5. **Pochitalkina, I. A.** Structural–crystallographic and morphological properties of silicon composition of phosphate ore [Text] / 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.

6. **Винокурова, О. В.** Влияние кислотной экстракции на текстурные характеристики фосфатного сырья [Текст] / О. В. Винокурова, Я. В. Зайцева, Ю. О. Кутафина, И. А. Почиталкина, // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2017. – Т. 31, № 6 (187). – С. 133–134.

7. **Винокурова, О. В.** Свойства и оценка возможности дальнейшего использования инертной примеси высококремнистого фосфатного сырья [Текст] / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина, Я. В. Зайцева, Ю. О. Кутафина // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – Т. 32, № 3 (199). – С. 34–35.

8. **Зайцева, Я. В.** Свойства нерастворимого остатка после кислотной экстракции высококремнистого фосфатного сырья [Текст] / Я. В. Зайцева, Ю. О. Кутафина, О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – Т. 32, № 3. – С. 30–31.

9. **Винокурова, О. В.** Физико-химические исследования кремнистых фосфатных руд [Текст] / О. В. Винокурова, И. А. Почиталкина, И. А. Петропавловский // Четвертый междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. III. – М. : Буки Веди. – 2018. – С. 423–425.

10. **Винокурова, О. В.** Подбор кинетического уравнения гетерогенного взаимодействия природных ортофосфатов кальция с минеральными кислотами [Текст] / 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.

11. **Почиталкина, И. А.** Особенности текстуры фосфатов кальция различного генезиса [Текст] / И. А. Почиталкина, О. В. Винокурова // Пятый междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. 2. – М: НПП ИСИС. – 2019. – С. 526–528.

12. **Почиталкина, И. А.** Исследование свойств технического альфа-кварца и технология его очистки [Текст] / И. А. Почиталкина, О. В. Винокурова // Пятый междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. 2. – М. : НПП ИСИС. – 2019. – С. 528–529.

13. **Мальгинова, А. М.** Комплексный анализ твердой фазы и определение кинетических параметров процесса экстракции в системе Ж-Т [Текст] / А. М. Мальгинова, И. А. Почиталкина, О. В. Винокурова // Шестой междисц. науч. форум с междун. уч. «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат. Т. 2. – М. : АНО ЦНТР. – 2020. – С. 741–746.