

З. К. ДЕХКАНОВ, М. А. ХОШИМХАНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ ФОСФОРИТОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

МОНОГРАФИЯ



2022



**EUROPEAN
SCIENTIFIC
PLATFORM**

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

З. К. ДЕХКАНОВ, М. А. ХОШИМХАНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОБОГАЩЕНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ
ФОСФОРИТОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ
И ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ**

М О Н О Г Р А Ф И Я

СЕТЕВОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Наманган-Винница
«Европейская научная платформа»
2022

Ответственный редактор: доктор технических наук А.Р.Сейтназаров

Рецензент: академик АН РУз, доктор технических наук, профессор Ш.Намазов

Разрешено в печать решением Ученого совета Наманганского инженерно-технического института Протокол №10/5.2 27 январ 2022 года.

Дехканова З. К.

Д 28 Исследование процесса обогащения и регенерации фосфоритов азотной кислотой и этиловым спиртом: монография [сетевое электронное научное издание] / З. К. Дехканова, М. А. Хошимханова. — Наманган-Винница: ОО «Европейская научная платформа», 2022. — 139 с.

ISBN 978-617-8037-59-8 ^{PDF}

DOI 10.36074/zkd-makh-2022.monograph

В монографии дана характеристика апатитовых и фосфоритовых руд и рассмотрены различные методы их обогащения. Для фосфоритов, содержащих большое количество карбонатов и органических веществ, наиболее приемлемым способом обогащения является термический обжиг. Химические методы обогащения основаны на селективном растворении карбонатов или минералов пустой породы. Найдены оптимальные условия процесса: химического обогащения высококарбонатного фосфатного сырья, конверсии нитрата кальция – побочного продукта обогащения фосфатного сырья в нитрат аммония и карбонат кальция и переработки раствора нитрата кальция в жидкую и гранулированную кальциевую селитру. По безотходной технологии проведено химическое обогащение карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотнокислотной кислотой в присутствии органического растворителя – этанола. Последняя легко регенерируется и возвращается в цикл промывки.

Монография предназначена для ученых и специалистов, работающих в области химии и технологии удобрений, агрохимии, бакалавров и магистрантов, обучающихся по технологии неорганических веществ.

Иллюстраций: 39; таблиц: 31; библиографий: 142.

УДК 661.842.622:661.525.1

ISBN 978-617-8037-59-8 ^{PDF}

© З. К. Дехканова, М. А. Хошимханова, 2022
© ОО «Европейская научная платформа», 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	
Методы обогащения фосфатного сырья.....	9
1.1. Обогащение фосфоритовых руд	10
1.2. Химические методы обогащения.....	17
1.3. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	21
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И АММОНИЯ ИЗ НИТРОКАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПУЛЬП, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ ОБОГАЩЕНИИ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ ФОСФОРИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭТАНОЛА.....	32
2.1. Изучение совместной растворимости нитратов аммония, кальция и этанола в воде.....	33
2.2. Теоретический анализ экстракции нитратов кальция и аммония из нитрокальцийфосфатной пульпы с применением изотермы растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C	43
2.3. Азотнокислотное обогащение Кызылкумских фосфоритов путем их декарбонизации азотной кислотой с последующим выщелачиванием нитрата кальция с помощью этилового спирта.....	46
2.4. Химическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой в присутствии этилового спирта с последующей нейтрализацией нитрокальцийфосфатно-спиртовой суспензии аммиаком.....	67
2.5. Реологические свойства аммонизированной нитрокальцийфосфатно-спиртовой пульпы и изучение процесса отделения жидкой фазы от твердой.....	83
Глава III ПРОЦЕСС РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ ЭКСТРАГИРОВАННОГО РАСТВОРА НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И АММОНИЯ.....	87
3.1. Теоретический анализ регенерации спирта из нитратно-аммонийнокальциевого раствора с применением диаграммы растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 70°C	87
3.2. Кинетика регенерации спирта из нитратно-	90

	аммонийнокальциевого раствора в зависимости от температуры и давления.....	90
3.3.	Физико-химические свойства концентрированных нитратно-аммонийнокальциевых растворов, образующихся после регенерация спирта.....	94
3.4.	Переработка нитратноаммонийнокальциевых растворов в гранулированную кальциевую селитру с добавкой бентонитовых глин.....	103
3.5.	Конверсия нитрата кальция – продукта азотнокислотного обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов в аммиачную селитру и карбоната кальция	117
ВЫВОДЫ.....		125
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....		128

ВВЕДЕНИЕ

В мире имеется обширная база данных, включающая научно-исследовательские работы, опытно-промышленные испытания и производства обогащения апатитовых и фосфоритовых руд различными методами (промывка, магнитная сепарация, флотация, термический обжиг, химическое обогащение), а также по переработке фосфатного концентрата в различные минеральные удобрения.

Естественно, для увеличения объёмов производства фосфорных удобрений нужно наращивать мощности Кызылкумского фосфоритового комбината, что пока не предвидится. Нужно увеличивать добычу фосфоритовой руды, совершенствовать способы её обогащения и находить оптимальные технологии переработки фосфоконцентрата, рядовой фосмуки в фосфорсодержащие удобрения.

Для разложения фосфатного сырья используется помимо серной и азотная кислота. Этот процесс осуществлен на Самаркандском химическом заводе при получении нитрокальцийфосфатного удобрения. Так вот, в вышеуказанном Постановлении предусматривается в течение 2017-2021 гг модернизация и техническое перевооружение производства азотной кислоты АС-72 и АС-72М на АО «Максам-Чирчик».

Проблема усугубляется ещё и тем, что ныне действующая на Кызылкумском фосфоритовом комбинате многостадийная схема обогащения (дробление, сухое обогащение с получением рядовой фосфоритовой муки, отмывка от хлора, обесшламливание, сушка и обжиг для удаления CO_2) имеет ряд недостатков. Во-первых, не предусмотрено удаление из обожженного фосфоконцентрата свободной CaO , образовавшейся после разложения CaCO_3 и удаления CO_2 . Поэтому кальциевый модуль в обожженном фосфоконцентрате остался очень высоким (2,0 и более). Он на 30% превышает кальциевый модуль в рядовой фосмуке Каратау (1,56). А это значит, что при разложении Кызылкумского фосфоконцентрата расход H_2SO_4 будет на 30% больше, чем при разложении фосмуки Каратау. И количество выбрасываемого в отвал

фосфогипса будет также на 30% больше в случае переработки Кызылкумского концентрата по сравнению с переработкой фосмуки Каратау. Требуется удаление свободного оксида кальция из обожженного фосфоконцентрата. Во-вторых, повышение концентрации P_2O_5 в мытом обожженном фосфоконцентрате (25,77%) по сравнению с его концентрацией в исходной сырой руде (17,12%) всего на 8,65% происходит на фоне значительной потери P_2O_5 (134,77 тыс. т P_2O_5 или 42% от исходного P_2O_5 в руде) с хвостами обогащения со статусом «Забалансовая руда». Из них 9,6% происходят при сухой сортировке, 28,3% при промывке, 4,1% при сушке и обжиге. Это соответственно минерализованная масса (12-14% P_2O_5), шламовый фосфорит (10-12% P_2O_5) и пылевидная фракция (18-20% P_2O_5). На сегодняшний день в отвалах накоплено около 10 млн. т и количество с каждым днём растёт.

Вот почему очень важен поиск новых и эффективных методов обогащения и переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. В этом аспекте наиболее перспективными являются методы химического обогащения. Поэтому наряду с разработкой флотационных и термических методов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов исследователи особое внимание уделяют химическим методам их обогащения. Химический способ обогащения с применением азотной кислоты, по сравнению термическим обжигом, имеет ряд преимуществ: отличается низкими теплоэнергетическими затратами; повышает эффективность обогащения фосфоритной руды, в более чем в 2 раза, за счёт одновременного удаления из неё сразу двух балластных компонентов (CaO и CO_2), отражающийся в снижении кальциевого модуля в фосфоконцентрате до 1,5-1,7 и тем самым сокращении расхода серной кислоты на последующих стадиях его переработки; практически исключается образование как твердых, так и жидких отходов, т.к. HNO_3 используется двусторонне: как источник активного иона водорода для извлечения карбонатов из сырья и в качестве носителя азота – полезной составной части жидких и твердых удобрений.

В литературе имеются материалы по флотационному и химическому обогащению фосфоритов Центральных Кызылкумов. Однако Кызылкумские фосфориты наряду с высокой степенью карбонатизации характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, поэтому попытки обогатить их с помощью флотации не привели к положительным результатам. Были предприняты многочисленные попытки обогатить фосфатное сырье Кызылкумов химическими методами с помощью разбавленных растворов азотной и соляной кислот, азотнокислыми растворами нитратов кальция и магния, позволяющие повысить содержание P_2O_5 в фосфоритных концентратах, при одновременном снижении кальциевого модуля до требуемого значения. Основными их недостатками способов являлись: сильное пенообразование, образование большого количества разбавленных растворов и потери P_2O_5 с ними, так как 100 %-ной селективности извлечения карбонатов достичь невозможно.

Представляет интерес применение в разбавленных растворах органических кислот, таких как муравьиная и уксусная кислоты, которые практически не разлагают фосфатный минерал сырья в качестве растворителя оксида кальция из мытого обожженного фосфоконцентрата и карбонатов из фосфатного сырья Центральных Кызылкумов. Но вряд ли стоит ожидать широкого внедрения такого метода в производство по двум причинам. Во-первых, уксусная и муравьиная кислоты в небольшом объеме производится (порядка 8 тыс. т в год) на АО „Навоиазот”. Их явно не хватает для организации крупнотоннажного производства фосфоритного концентрата. Во-вторых, образование больших объемов низкоконцентрированных растворов ацетата и формиата кальция, которых нельзя сливать в канализацию, а нужно как-то утилизировать. К тому же, органические кислоты очень дорогие.

В наших условиях наиболее реальный путь химического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов – использование азотной кислоты с последующим выщелачиванием нитрата кальция с помощью органического растворителя - этанола. Особенность данного метода заключается в простоте

схемы регенерации расходуемого реагента – этанола и возврата его в технологический цикл, тем самым достигается получение концентрированного раствора нитрата кальция, легко перерабатываемого в целевой продукт. Для предотвращения потери P_2O_5 в жидкую фазу перед разделением пульпа нейтрализуется аммиаком, в результате растворимый фосфор – фосфорная кислота переходит в дикальцийфосфат, что возвращается в состав фосфоконцентрата. Основными критериями выбора HNO_3 в качестве реагента являются: доступность, наличие дешевой сырьевой базы и прямая востребованность нитрата кальция в сельском хозяйстве. Нитрат кальция – это физиологическое щелочное удобрение, так необходимое хлопчатнику на засоленных почвах. Особенно большой репутацией он пользуется у цветоводов и особенно важен для быстрорастущих культур.

В литературе нет сведений по обогащению карбонатных фосфоритов азотной кислотой с последующим выщелачиванием нитрата кальция с помощью этанола.

Настоящая монография в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Месторождения фосфоритов осадочного происхождения, дающие более 80% мировой фосфатной продукции, содержат фосфат чаще всего в виде желваков, обломков размером до 15-20 мм. Пустая порода обычно представлена глинами, силикатами, карбонатами.

Фосфатное сырье, добытое из недр, содержит большое количество нежелательных для производства фосфорсодержащих удобрений примесей. От этих примесей необходимо избавляться.

Апатиты обычно обогащаются флотацией [1, 384 с; 2, 216 с]. А технология обогащения фосфоритов во многом зависит от типа пустой породы. Если преобладают силикатные руды, то они обычно проще в переработке, карбонатные руды обогащаются труднее. Считается, что две трети мировых запасов фосфатов представлены рудами с высоким содержанием карбонатов [3, 114 с]. Карбонаты должны быть удалены из фосфатного сырья, так как при производстве удобрений мокрым способом во время обработки кислотой они выделяют двуокись углерода, что приводит к избыточному пенообразованию. Если карбонаты присутствуют в виде доломита, то проблемы ещё более обостряются. Повышение содержания MgO в товарных фосфатах приводит к повышению вязкости растворов при производстве удобрений. За рубежом считается общепринятым, что содержание MgO в товарных фосфатах не должно превышать 1%. Более жесткие требования предусматривают содержание MgO в концентратах 0,25% [4, 343 с]. Часто встречающейся вредной примесью в осадочных фосфоритах является хлор. Его присутствие в фосфатных концентратах приводит к интенсивной коррозии оборудования. Поэтому содержание хлора в фосфатной продукции ограничивается 0,13% [4, 343 с], а в Узбекистане 0,04%.

В мировой практике к качеству фосфатного сырья по содержанию основных компонентов предъявляют следующие требования: $R_2O_3 < 2,5-4 \%$; $Cl < 0,13\%$; $MgO < 0,25\%$; $CaO : P_2O_5 < 1,6$; $P_2O_5 : F > 8 : 1$ [4, 343 с].

При сернокислотной экстракции фосфатного сырья в нем отношение $(C_{Fe_2O_3} : C_{P_2O_5}) \cdot 100$ не должно быть выше 8, а отношение $(C_{R_2O_3} : C_{P_2O_5}) \cdot 100$ не должно превышать 12, отношение $(C_{MgO} : C_{P_2O_5}) \cdot 100$ не должно быть более 5-6, содержание CO_2 не должно быть выше 8% [5, 464 с]. Фосфориты Каратау при этом должны содержать P_2O_5 не менее 24,5%, а Кингисеппский флотационный концентрат не менее 28%.

При азотнокислотной переработке природных фосфатов допускается содержание в них 22-24 % P_2O_5 , а содержание полуторных оксидов имеет значительно меньшее значение вследствие более низкой их растворимости в азотной кислоте. Примеси магния не имеют существенного значения, а хлор не вызывает сильной коррозии, так как разложение фоссырья протекает при более низкой температуре, чем при сернокислотной экстракции.

Применяемая в США технология получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) требует, чтобы в фосфатном сырье выдерживалось соотношение $(Fe_2O_3 + Al_2O_3 + MgO) : P_2O_5 < 0,1$, а содержание MgO не превышало 1% [6, С. 92-97].

Фосфатное сырьё с содержанием ниже 30% P_2O_5 практически на международный рынок не поступает, а содержащее менее 32% P_2O_5 находит ограниченный сбыт. Эти концентраты в основном сбывают на внутреннем рынке и перерабатывают в фосфорную кислоту и минеральные удобрения вблизи места производства.

1.1. Обогащение методом обжига

Для фосфоритов, содержащих большое количество карбонатов и органических веществ, наиболее приемлемым способом обогащения является обжиг. Обоганительная фабрика на месторождении Орон в Израиле является

первой в мире, осуществившей в 1965г. высокотемпературный обжиг в промышленном масштабе с целью удаления карбонатов. Она использует вращающиеся печи длиной 150 м и диаметром 4,6 м. На конце этих печей расположены планетарно вращающиеся охладители для обожженного продукта. Органическое вещество улетучивается или выгорает при температуре до 300°C. При 600°C и выше удаляется углекислота из кристаллической решетки карбонат-фторапатита. При температуре 950°C реакция диссоциации карбонатов протекает до конца и содержание CO_2 в обожженном продукте снижается с 13% до величины менее 1,5-1,0%. Карбонаты в руде месторождения Орон представлены главным образом кальцитом, содержание MgO в руде составляет лишь 0,2%. После гашения обожженный продукт обрабатывается в испарителях, после чего из этой массы воздушной сепарацией удаляется класс – 0,044 мм, который содержит 35-40 % активной $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Качество концентрата в значительной степени определяется теми примесями, которые не удаляются при промывке после обжига и способны связываться друг с другом и переходить в другое состояние. Так, алюминий может связываться с кальцием, кальций с кремнеземом. Окислы MgO и CaO совместно с SiO_2 могут образовать фазу диопсида $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, которая не удаляется последующим гашением и промывкой. Качество обожженного продукта зависит от содержания кварца в исходном сырье, который не удаляется при обжиге в том случае, если он не связывается химически с другими компонентами.

На месторождении Хурибга (Марокко) построен завод кальцинирующего обжига фосфоритов с большим содержанием карбонатов, где установлена двухподовая вертикальная печь кипящего слоя (фирма «Дор-Оливер») производительностью 50 т/час. Это самая большая печь в мире (верхний диаметр печи 11 м, нижний – 6 м). Обожженные при 900°C фосфориты охлаждаются на втором этаже печи до 300°C, затем в бункере – до 150°C. К бункеру подведена вода для гашения извести. После пульсационной отмычки

готовый продукт с содержанием 36% P_2O_5 направляется на сушку [8, С. 226-230].

Можно обжигать фосфатное сырьё и в шахтной печи [9, 15 с], но большинство в мире установок используют аппараты с псевдоожиженным слоем [10], в основном фирмы Dorr-Oliver [11]. Германской фирмой Krupp Polysius AG разработан процесс кальцинации фосфатной руды, содержащей органические примеси, отличительной особенностью которого является организация процесса в серии последовательно вертикально расположенных циклонов, в которые поступает аэрируемая воздухом руда с размером частиц менее 2 мм. Навстречу руде, свободно перетекающей из верхнего циклона в нижний, двигаются продукты сгорания топлива. Охлаждение материала производится также в серии циклонов и аппарате кипящего слоя. Процесс обладает более высоким коэффициентом использования тепла, низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с прокалкой руды во вращающихся барабанных печах [12].

В процессе обжига фосфатных руд одним из сложных моментов является удаление из обожженного материала свободной CaO , образовавшейся при разложении $CaCO_3$ и удаления CO_2 . Если её не удалить, то в получаемом концентрате останется высоким отношение $CaO:P_2O_5$ (должно быть менее 1,6 [4, 343 с]), что ведет к большому перерасходу серной кислоты при получении ЭФК и увеличению количества выбрасываемого в отвал фосфогипса. Вот как раз на решение этой проблемы и направлено большинство патентных материалов.

По патенту [13] фосфорит месторождения Орон (Израиль), содержащий 23% P_2O_5 и 17% CO_2 , что соответствует 21,7% CaO в виде карбоната, прокаливают 1 час при $1000^\circ C$, причём выделяется большая часть (90%) CO_2 . Охлажденный прокаленный материал обрабатывают (30 мин) водным 8-15 %-ным (12 %-ным) раствором NH_4Cl , взятым в количестве, стехиометричным относительно образовавшейся CaO , и отделяют обогащенный фосфорит (35,2% P_2O_5 при 100 %-ном выходе). Из раствора, содержащего NH_3 и $CaCl_2$, отгоняют

NH_3 , который целесообразнее использовать при производстве соды по способу Сольвея. Образующийся в этом способе раствор NH_4Cl возвращают на обогащение фосфорита. Единственным отбросом является раствор CaCl_2 .

По патенту [14] фосфорит (природный или обогащенный флотацией), содержащий кальцит, прокаливают 2 часа при 1000°C , причем выделяется 95% от всего количества CO_2 . Далее прокаленный материал обрабатывают 20 мин при температуре кипения водой, взятой в количестве, необходимом для «мокрого» гашения CaO , образовавшейся при прокаливании (5 т воды на 1 т фосфорита), и отделяют суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и мелкие частицы фосфорита от большей части фосфата – осадка крупных частиц. Суспензию после сгущения до весового соотношения $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 4 - 1 : 5$ обрабатывают водным раствором NH_4Cl , взятого в количестве, стехиометрическом относительно $\text{Ca}(\text{OH})_2$; можно также обработать суспензию (без сгущения) твердым NH_4Cl . Затем отделяют раствор CaCl_2 и NH_3 от осадка фосфатного концентрата. Из раствора отгоняют NH_3 и превращают его в NH_4Cl , например, при производстве соды по способу Сольвея.

По патенту [15] 100 г фосфорита (25,6% P_2O_5) прокаливали при 950°C , гасили CaO 500 мл кипящей воды, добавляли 3,5 л 1 %-ного раствора NH_4Cl и перемешивали 10 мин; после отстаивания в течение 30 мин отделяли раствор декантацией, промывали остаток 2 раза водой и получали 66,9 г концентрата (36,8% P_2O_5). При этом выход P_2O_5 - 96%. Раствор после декантации карбонизируют для осаждения Ca -ионов в виде CaCO_3 и после отделения осадка возвращают в цикл.

По авторскому свидетельству [16] обогащение фосфоритной руды проводят путем её кальцинирующего обжига с последующим растворением образовавшихся CaO и MgO в растворе NH_4Cl и регенерацией отходящих растворов хлоридов кальция и магния. Для наиболее полного извлечения MgO из огарка растворение огарка ведут в трехкратном избытке NH_4Cl против стехиометрии на свободные окислы кальция и магния с последующим

подкислением пульпы разбавленной соляной кислотой до pH 7,5, а регенерацию отходящих растворов ведут раствором углекислого аммония.

По патенту [17] фосфорит (природный или обогащенный каким-либо способом), содержащий кальцит, прокаливают при 850-900°C, а затем проводят «мокрое» гашение образовавшейся CaO. Через полученную суспензию пропускают CO₂-содержащий газ с такой скоростью, чтобы pH оставался постоянным (12,5) до полного превращения Ca(OH)₂ в CaCO₃, на что указывает быстрое падение pH (до 7-8). При большей скорости газа CO₂ реагирует с частицами нерастворенного Ca(OH)₂, покрывая их слоем CaCO₃, что препятствует дальнейшему переходу Ca(OH)₂ в раствор. Затем отделяют декантацией суспензию CaCO₃ от осадка обогащенного фосфорита. Последний промывают, фильтруют и сушат. Этим способом из фосфорита, содержащего, например, 25% P₂O₅ и 13% CO₂, можно получить фосфатный концентрат, содержащий до 34,5-36% P₂O₅ и 2-5% CO₂, при потере 3,9-4,5% от всего количества P₂O₅ и расходе CO₂, соответствующем избытку до 77% против стехиометрически необходимого для образования CaCO₃.

В работах польских исследователей [18; 19, С.442-444; 20] проведен обжиг польских низкопроцентных фосфоритов, содержащих от 4,5 до 12% P₂O₅. После отмывки CaO водой в гидроциклонах получен концентрат с содержанием 28-32% P₂O₅ и 1-4% CO₂. В патенте [20] уточняется, что промывку прокаленного фосфорита проводят последовательно в трёх гидроциклонах под давлением менее 1 кг/см².

Обогащение фосфоритов Djebel Ohk (Алжир), содержащих повышенное количество карбонатов, включает механическую обработку фосфатов, отделение грязи, прокалку, промывку и сушку [21, С.34-35]. Промывка необходима для разрушения агрегатов, образующихся при прокалке, и растворения примесей – солей щелочных металлов. Отделение получающейся при прокалке CaO основано на разнице в удельном весе CaO и фторапатита. Карбонизация промывных вод способствует образованию CaCO₃ и облегчает отделение CaO от фторапатита.

В работе [22, С.78-82] изучены условия обогащения индийской руды, содержащей 16,4% P_2O_5 . Пустая порода представлена доломито-кальцитом и кварцем. Для получения концентрата, содержащего до 35,2% P_2O_5 , 49,7% CaO , 0,4% Fe_2O_3 , 0,5% Al_2O_3 и 3,3% F , предложен процесс обогащения вести в несколько приёмов. Первоначально руда измельчается до размера частиц менее 4 меш. и прокаливается при температуре 960°C в течение 2 ч. Затем материал охлаждается до температуры 450°C и подвергается обработке водой в аппаратах для гашения извести. Для отделения известкового молока пульпу пропускают через сито размером 325 меш. Концентрат промывают водой и высушивают. Выход концентрата составляет 74-78%.

На примере апатитоносных карбонатитов Ковдорского и Белозиминского месторождений показано значительное повышение эффективности отделения карбонатов при термическом обогащении фосфатно-карбонатных руд путем включения в схему операции карбонизации пульпы углекислым газом, что позволяет практически полностью отделить разложившиеся при обжиге карбонаты и тем самым на 6-7% повысить содержание P_2O_5 в апатитовом концентрате [23, С.87-92].

По патенту [24] прокаленную руду (температура 500-600°C) с размером частиц – 4 меш. В количестве 54 т/час подают в реактор кипящего слоя диаметром 3 м. Исходный материал содержит 10-15% CaO . Над и под слоем материала разбрызгивают соответственно 75-113 и 38-56 л/час воды. Температура в реакторе 167-170°C. Гидроокись кальция, образующаяся при гашении окиси кальция, выносятся из реактора вместе с потоком псевдоожижающего воздуха и выделяется при очистке последнего. В результате получают 50 т/час обогащенной фосфатной руды и 4,5 т/час гидроокиси кальция, имеющей средний размер частиц 65 меш.

В работе [25, С.739-740] отмечается, что фосфоритовая руда с большим содержанием карбонатов перед кальцинирующим обжигом должна подвергнуться обработке пневматическим или гидромеханическим способом для удаления из неё глины и силикатов.

В работе [26, С.147-150] в лабораторных условиях исследована возможность выделения СаО из прокаленного заизвесткованного фосфата путем выщелачивания водным раствором триаммонийцитрата. В качестве исходного сырья использовали бедную иорданскую фосфатную руду, содержащую (%): P_2O_5 20,18; СаО 54,3; CO_2 19,06; F 2,42; потери при прокаливании 20,5. Руду измельчали до размера частиц – 10 меш и прокаливали в течение 30 мин в нагретой до 950°C муфельной печи с последующим охлаждением в эксикаторе и измельчением до – 200 меш. Прокаленный и измельченный продукт содержал (%): P_2O_5 25,87; СаО 66,8; CO_2 0,22; F 3,24.

0,5 М раствор триаммонийцитрата готовили, растворяя 113,6 г химически чистого диаммонийцитрата в 1960 мл дистиллированной воде с последующим добавлением 38 мл 28-29 %-ного NH_4OH (до pH 8,1). В опытах по выщелачиванию на 25 г прокаленного сырья, содержащего Са в основном в форме СаО, брали 2500 мл цитратного раствора. Продолжительность контактирования фаз при непрерывном встряхивании и температуре 20°C составляла 24 ч. Отделение Са-содержащего раствора от выщелоченного фосфатного остатка производили центрифугированием (20 мин., 3000 об/мин). Содержание P_2O_5 в выщелоченном остатке составляло 37%.

В работе [27, С.1645-1648] приведены результаты лабораторных опытов по обогащению фосфатной руды одного из месторождений Турции (разведанные запасы 400 млн. т руды). Образцы руды подвергали термической обработке при температуре 850-950°C, при которой происходит разрушение кальцита. После прокалики материал гасили водой с образованием $Ca(OH)_2$, который экстрагировали растворами сахара. При обработке сахарата кальция диоксидом углерода происходит осаждение $CaCO_3$ и регенерация раствора, который может вновь использоваться для растворения кальция. Полученные образцы концентрата содержат 32,3-35,3% P_2O_5 . Выход P_2O_5 достигает 78%. Согласно оценке, потери сахара составляют 10 кг/т обогащаемого сырья.

Только обжигом высококарбонизованной фосфатной руды, без выделения из обожженного фосфоконцентрата свободной СаО невозможно

получить продукт, в котором соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ было бы менее 1,6, то есть соответствовало бы предъявляемым к нему требованиям. Поэтому в патенте [28] предложено обожженный концентрат обрабатывать фосфорной кислотой с концентрацией 20-40% в количестве 0,9-9,0 кг на 45,3 кг прокаленной руды. В продукте отношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ становится менее 1,5.

Недостатки способов обогащения фосфоритов с использованием обжига связаны с большими энергетическими затратами, невозможностью удаления таким способом кварца и других силикатов, вероятностью образования новых трудноудаляемых соединений типа диопсида и др. Вместе с тем обжиг является эффективным способом обогащения фосфоритов с большим содержанием карбонатов и органических веществ. С применением обжига фосфоритной руды интенсифицируются процессы флотации, сгущения, фильтрации и повышается качество концентрата, который становится пригодным для дальнейшей переработки на водорастворимые фосфорные удобрения [29, С.111-112].

1.2. Химические методы обогащения

Они основаны на использовании таких растворителей, которые селективно растворяют карбонаты или другие минералы пустой породы и не затрагивают при этом фосфатные минералы.

В работе [30, С.751-756] метод извлечения балластных карбонатов из фосфоритной руды основан на растворении малорастворимых карбонатов водными растворами солей (хлоридов Na и Mg и сульфатов Na, K, NH_4 и Mg при 25°C и давлениях CO_2 от 1 до 3 атм.). Наибольшая растворимость карбонатов получена в присутствии сульфатов K и NH_4 . Растворимость малорастворимых карбонатов повышается с ростом парциального давления CO_2 и с понижением температуры. При 0°C и $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм в водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или K_2SO_4 растворяется 47г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ на 1000г воды. При

обыкновенных условиях в воде растворяется 0,15 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Полное удаление карбонатов из фосфоритной муки достигается в 3-4 цикла.

Углекислые солевые растворы, удаляя карбонаты из фосфатного сырья, совершенно не действуют на апатит. Скорость процесса растворения карбонатов в растворах лимитируется концентрацией водородных ионов. Начальный период растворения значительно ускоряется подкислением исходного солевого раствора соляной кислотой до значения pH около 4. Подкисление солевых растворов позволяет полностью удалить карбонаты из фосфоритов, содержащих 10% двуокиси углерода, в течение 3 часов 11 %-ным раствором сульфата натрия и в течение 1 часа 16,5 %-ным раствором сульфата аммония при отношении твердой фазы к жидкой 1 : 10 [31, С.483-489].

В работе [32, С.2335-2337] выявлены граничные значения кислотности экстрагирующих растворов, обеспечивающих разложение основного и примесных компонентов низкосортного фосфатного сырья. Объектом исследования был Чилисайский фосфоритовый концентрат, а в качестве экстрагирующих использовали растворы соляной кислоты при соотношении Т : Ж = 1 : 3. Растворение кальцийсодержащих соединений из минералов примесей происходит при pH равном или более 3, а разложение фосфатного минерала начинается и происходит при величинах pH = 3 и ниже.

По авторскому свидетельству [33] способ химического обогащения фосфоритов включает селективное растворение их карбонатов азотной кислотой в присутствии нитратов аммония, отделение обогащенного фосфорита от раствора фильтрованием и использование последнего в производстве удобрений. С целью интенсификации процесса отделения обогащенного фосфорита от раствора и исключения операции регенерации раствора, полученного после обогащения, фосфорит предварительно перед селективным растворением карбонатов обрабатывают раствором сульфата аммония до pH = 8-11. Расход сульфата аммония эквивалентен содержанию CO_2 в фосфорите. Для создания pH = 8-11 в образующую пульпу фосфорита при необходимости вводят аммиак. Обработку фосфорита раствором сульфата

аммония ведут в течение 30-60 мин. При таком ведении процесса практически весь кальций осаждается в виде гипса.

Сернистая кислота также селективно растворяет карбонаты и не затрагивает при этом фосфатный минерал [34, С.969-971]. Лабораторные опыты показали, что в результате обработки суспендированного в воде фосфорита сернистым ангидридом в количестве, на 15% превышающим норму, необходимую для разложения карбонатов, возможно повысить содержание P_2O_5 в продукте с 27 до 31-32% P_2O_5 , снизить содержание CO_2 до 0,7% и соответственно – CaO и MgO . Степень перехода в раствор карбонатов кальция и магния в виде сульфитов составляла 91-92%. Фосфатная часть руды почти не затрагивалась, то есть обогащение протекало избирательно при 30-40 минутной обработке руды сернистой кислотой.

Известны способы химического обогащения фосфоритов, включающие разложение их карбонатов разбавленными сильными кислотами: азотной, соляной, серной и фосфорной. Высокая эффективность обогащения фосфоритов достигается при использовании растворов этих кислот концентрации 0,1-5%. Степень разложения карбонатов в этом случае составляет 70-80% при разложении фосфатного минерала на 2-3% [35, С.50-56]. Сложность в этом случае – переработка низкоконцентрированных растворов после обогащения и потеря P_2O_5 с ними.

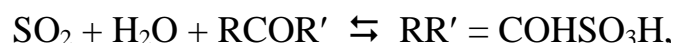
Способ обогащения фосфоритов [36] заключается в обработке фосфоритов слабой соляной кислотой концентрацией 5-7% при температуре от 20 до 60°C и при $T : Ж = 1 : 1,5 - 2,0$ в течение 30-60 мин.

В работе [37, С.11-13] было проведено обогащение фосфоритов растворами нитратов и сульфатов аммония. На степень разложения карбонатов влияют температура, время, концентрация раствора и норма раствора против стехиометрии. При обогащении иорданского фосфорита состава (%): P_2O_5 34,6; CO_2 4,77; CaO 51,53; MgO 0,55; SiO_2 1,58; SO_3 2,46; R_2O_3 0,34 обработкой его раствором технического нитрата аммония оптимальными условиями (при степени разложения карбоната 31,6%) являются: температура 90°C, время 75

мин., норма 400% и концентрация 50%. При обогащении растворами сульфата аммония и степени разложения карбонатов 32,9% оптимальными условиями являются: температура 90°C, время 90 мин., норма 270% и концентрация 39%.

Способ обогащения природных фосфатов [38] путем кислотного выщелачивания содержащихся в них карбонатов магния и кальция отличается тем, что с целью дополнительного выделения полуторных окислов и повышения содержания P_2O_5 в фосфорите на 7-9% выщелачивание ведут кислым раствором нитрата кальция, содержащим 30-70% нитрата кальция, 1,1-3,2% азотной кислоты и 0,15-3,4% фосфорной кислоты.

Предложен метод избирательного отделения кальцита и доломита (содержание минералов до 60%) от апатита и фосфорита [39], заключающийся в обработке материала при температуре 60-90°C смесью, содержащей SO_2 , H_2O и карбонильные соединения (циклогексанон и т.п.). В присутствии карбонильных соединений протекает обратимая реакция:



продукты которой растворяют кальцит и доломит. Сернистый газ вводят в количествах равных или более 150% от стехиометрии на образование бисульфитов щелочноземельных металлов. Твердая фаза после обработки содержит в основном апатит в смеси с нерастворимыми в данных условиях сопутствующими минералами. После отделения её сушат для выделения SO_2 , воды и карбонильных соединений. В жидкую фазу переходят ионы кальция и магния. При нагревании жидкой фазы происходит распад оксисульфонов и в осадок первоначально при температуре 55°C выпадает полугидрат сульфита кальция, который отделяют, а затем при температуре 90-100°C – тригидрат сульфита магния. Газовую фазу и фильтраты рециркулируют на растворение кальцита и доломита. Сернистый газ также регенерируют термической обработкой сульфитов кальция и магния.

Способ обогащения природных фосфатов [40], включающий обработку последних смесью азотной кислоты и нитрата кальция с последующим фильтрованием суспензии и переработкой полученного раствора обогащения и

обезмагненного концентрата в удобрения, отличается тем, что с целью увеличения производительности фильтрования суспензии и повышения степени извлечения кальция и магния в смесь вводят серную кислоту в количестве 20-100 % от стехиометрического на карбонат кальция природного фосфата, азотную кислоту берут в количестве 100-225% на карбонат магния природного фосфата, а нитрат кальция берут с концентрацией 5-25%; концентрация азотной кислоты 4-10%.

В работах [41; 42, С.727-729] показано, что высококремнистые фосфориты можно успешно обогащать с помощью фторида аммония. Последний используется в количестве 100-300% от стехиометрии на образование гексафторсиликата аммония, а обработку ведут при 200-300°C.

В авторском свидетельстве [43] предложено извлекать свободные СаО и MgO из обожженной фосфатной руды с помощью 2-х процентного раствора малеиновой кислоты. После 20-ти минутного взаимодействия при 50°C выход СаО в раствор составляет более 77%, а MgO – более 85%. Но 2,3% P₂O₅ от его общего количества также переходит в раствор.

В работе [44, С.24-29] фосфорит Ново-Амвросиевского рудника Донецкой области (Украина), содержащий до 30% карбонатов, обогащался молочной кислотой. При норме кислоты к карбонатам 1 : 1, температуре 60°C и времени взаимодействия 2 часа степень декарбонизации фосфорита достигала 90%, а выщелачивание фосфатного минерала не происходило.

1.3. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов

Фосфориты Центральных Кызылкумов стали основным фосфатным сырьём для заводов Узбекистана, производящих фосфорсодержащие минеральные удобрения [45, С.12-23]. Они имеют трехкомпонентный состав. Главным минералом, слагающим фосфатные зерна, является фторкарбонатапатит (франколит), содержащий 33% P₂O₅, 3,5-4% CO₂ и до 3% SO₃, изоморфно входящих в его кристаллическую структуру. Содержание его в руде составляет 56,0%. Второй важный минерал – кальцит образует цемент, а

также входит в состав зернистого материала фосфоритовых руд. Вместе с франколитом они составляют от 75-80 до 93-95% массы руды. Отличительной особенностью Кызылкумских фосфоритов является наличие в них трех форм карбонатов: реликты кальцита, сохранившегося от замещения фосфатом внутри фосфатизированных раковин – «эндокальцит»; кальцит цемента – «экзокальцит»; карбонатные группы, изоморфно входящие в кристаллическую решетку фосфатного минерала. От взаимоотношения кальцита и фторкарбонатапатита в значительной мере зависят технологические свойства руд. Если в рыхлых рудах пелитоморфный кальцит легко может быть отделен отдувкой или мокрой классификацией, то в плотных рудах он тесно ассоциирует с фосфатным материалом. Ещё большую трудность представляет выделение кальцита из фосфатных зерен, где он слагает как пелитовую фракцию, так и незамещенные створки фауны.

Третий, в количественном отношении, минеральный компонент фосфоритных руд – глинистое вещество – обычно входит в состав цемента. Его содержание варьируется от 5 до 25%. Преобладающим минералом является гидрослюда, с ней ассоциируют монтмориллонит и каолинит. Частичное выделение их из фосфоритовых руд может быть осуществлено при промывке или сухой оттирке до обжига.

Усредненная проба фосфорита Джерой-Сардаринского месторождения содержит (вес. %): 16,2 P_2O_5 ; 46,2 CaO; $CaO : P_2O_5 = 2,85$; 17,7 CO_2 ; 0,6 MgO; 2,9 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$); 1,5 ($K_2O + Na_2O$); 2,65 SO_3 ; 1,94 F; 0,1 Cl; 7,8 нерастворимого остатка. Низкое содержание фосфора (16,2), большое значение кальциевого модуля (2,85) и высокие содержания CO_2 (17,7) и хлора (0,1) делают непригодным такое сырье для производства концентрированных фосфорсодержащих удобрений. Его необходимо обогащать. Прежде всего необходимо избавиться от карбонатов. Наиболее распространенный метод обогащения – это флотация. Но Кызылкумские фосфориты наряду с высокой степенью карбонатизации характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, поэтому попытки обогатить их с помощью флотации не

привели к положительным результатам [46, С.18-26; 47; 48, С.73-82; 49, С.87-89; 50, С.77-79].

Кызылкумские фосфоритный комбинат (КФК) освоил в промышленном масштабе обогащение фосфоритов методом обжига в кипящем слое и отмывкой сырья от хлора [51, С.19-22; 52, С.54-58]. С 2006 г. он производит 400 тыс. т в год мытого обожженного фосфоконцентрата (МОФК) состава (вес. %): 27,26 P_2O_5 ; 53,36 CaO; $CaO : P_2O_5 = 1,96$; 1,30 Al_2O_3 ; 0,51 Fe_2O_3 ; 0,61 MgO; 1,91 F; 2,41 CO_2 ; 0,04 Cl, 200 тыс. т в год мытого сушеного фосфоконцентрата (МСК) состава (вес. %): 18,22 P_2O_5 ; 47,28 CaO; $CaO : P_2O_5 = 2,60$; 1,18 Al_2O_3 ; 0,60 Fe_2O_3 ; 0,99 MgO; 2,29 F; 14,90 CO_2 ; 0,04 Cl и 200 тыс. т в год рядовой фосфоритовой муки (РФМ) состава (вес. %): 17,20 P_2O_5 ; 46,22 CaO; $CaO : P_2O_5 = 2,69$; 1,24 Al_2O_3 ; 1,05 Fe_2O_3 ; 1,75 MgO; 2,00 F; 16,0 CO_2 ; 0,1 Cl. МОФК направляется на АО «Алмалык-Максам» для производства из него концентрированных фосфорсодержащих удобрений. МСК направляется на «Кукон суперфосфат заводи» для получения из него простого аммонизированного суперфосфата. А рядовая фосфоритовая мука перерабатывается в нитрокальцийфосфатное удобрение на АО «Самаркандкимё». В 2014г наши заводы из полученного сырья произвели 133,8 тыс. т фосфорных удобрений в пересчете на 100%-ный P_2O_5 . Потребность же сельского хозяйства республики в них составляет 525,21 тыс. т 100%-ного P_2O_5 . То есть промышленность удовлетворяет потребность сельского хозяйства в фосфорных удобрениях только на 25%. Не хватает фосфатного сырья. МОФК является единственным фосфатным сырьем, пригодным для производства ЭФК и аммофоса. Но из-за недостаточного количества МОФК производственные мощности АО «Аммофос-Максам» загружены не полностью.

В 2014г в рамках реализации проекта «Расширение существующего производства по обогащению фосфоритного сырья» на базе КФК вступил в строй в действие новая схема термического обогащения фосфоритной руды, которая позволила увеличить мощность производства МОФК от 400 до 716 тыс. тонн с содержанием не менее 26% P_2O_5 и не более 0,04% хлора.

Однако примененный до настоящего времени и ныне действующий вариант схемы обогащения КФК имеют следующие недостатки:

1) Не предусмотрено удаление из обожженного фосфоконцентрата свободной CaO , образовавшейся после разложения CaCO_3 и удаления CO_2 . Поэтому кальциевый модуль (1,96) в обожженном фосфоконцентрате остался очень высоким. Он на 26% превышает кальциевый модуль в рядовой фосмуке Каратау (1,56). А это значит, что при разложении Кызылкумского фосфоконцентрата серной кислотой расход кислоты будет на 26% больше, чем при разложении фосмуки Каратау. И количество выбрасываемого в отвал фосфогипса будет также на 26% больше в случае переработки Кызылкумского концентрата по сравнению с переработкой фосмуки Каратау.

2) На карьере «Фосфориты» месторождения Джерой-Сардара (участок «Ташкура») для предварительного обогащения фосфоритов используется грохочение на фракции ± 5 мм отдельно для рядовых (P_2O_5 более 18%) и бедных (P_2O_5 от 16 до 18%) руд. Фосфориты с исходным содержанием P_2O_5 менее 16% и фракция +5 мм, образующаяся при грохочении бедных фосфоритов, складировются в резерв. Они называются забалансовыми рудами, или минерализованной массой. По объему они составляют одну треть от исходной массы добытых фосфоритов. Усредненный состав минерализованной массы следующий (вес. %): 14,68 P_2O_5 ; 40,8 CaO ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,78$; 1,17 Al_2O_3 ; 1,37 Fe_2O_3 ; 0,53 MgO ; 1,85 F; 12,84 CO_2 ; 0,1 Cl. На сегодняшний день её скопилось более 6 млн. т. Никаких попыток её обогащать не предусмотрено.

3) Потери фосфорного ангидрида в хвостах промывки руды от хлора достигают 15-25 % от исходной массы концентрата [53, С.25-29]. Эти шламы также никак не используются.

4) Задействованная схема является ещё энергоемкой, где производится большой расход природного газа для получения потока обжиговых топочных газов с температурой более 1000°C , что затрачивается только с целью обогащения сырья по P_2O_5 путем удаления из неё CO_2 .

Поэтому наряду с разработкой и совершенствованием флотационных и термических методов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов привлекают внимание исследователей и химические методы их обогащения. В работе [46, С.18-26] исследован процесс химического обогащения Кызылкумских фосфоритов участка Джерой (18,56 % P_2O_5 , 45,89% CaO , 16,18% CO_2) путем вскрытия карбонатных минералов растворами слабой соляной кислоты. Концентрация соляной кислоты варьировалась от 2 до 7%, норма кислоты на разложение карбонатных минералов – от 90 до 110%, время разложения – от 20 до 60 мин, температура процесса – от 20 до 40°C. При оптимальных параметрах: концентрация кислоты 2,0%, норма кислоты 87%, время взаимодействия 77 мин, температура 30°C получен концентрат, содержащий 27,04% P_2O_5 и 3,90% CO_2 . Степень извлечения P_2O_5 в концентрат составила 95,92%, степень декарбонизации 83,14% и выход концентрата 66,0%. Недостаток процесса – образование большого количества низкоконтрированного раствора хлорида кальция.

В работах [54, С.42-45; 55, 22 с] для химического обогащения фосфорита с участка Джерой были выбраны два образца: первый содержал 19,7% P_2O_5 , 41,6% CaO , 10,0% CO_2 , а второй - 11,4% P_2O_5 , 45,7% CaO и 15,0% CO_2 . Для их обогащения предложен азотнокислый раствор нитратов кальция и магния, содержащий 12% $Ca(NO_3)_2$, 10% $Mg(NO_3)_2$ и 4,06% HNO_3 . Оптимальные параметры процесса: температура 80°C, время взаимодействия 60 мин, норма кислоты 100% в пересчете на CO_2 в фосфорите, размер частиц фосфорита 0,25 мм. Из первого образца получен концентрат, содержащий 27,1% P_2O_5 , 41,5% CaO , 4,1% CO_2 , с выходом 74,0%. Из второго образца концентрат содержал 20,0% P_2O_5 , 44,8% CaO и 5,6% CO_2 с выходом 62,0%. Степень извлечения двуокиси углерода составила 63-65%, а переход P_2O_5 в жидкую фазу был равен 0,14-0,78%. Недостаток тот же – получаемый большой объем низкоконтрированного раствора нитратов кальция и магния.

В работе [56, С.48-49] исследованы химические методы обогащения высококарбонатных руд Джерой-Сардаринского месторождения путем

селективного удаления из руды карбонатов разбавленными растворами азотной и серной кислот. При обработке фосфорита растворами азотной кислоты определена зависимость степени перехода CO_2 в газовую фазу, а CaO и P_2O_5 в раствор от температуры ($25-60^\circ\text{C}$), продолжительности (10-30 мин), концентрации азотной кислоты (1-10%) и её нормы от стехиометрической на весь CO_2 в руде (30-150%). Установлены условия максимального выделения CO_2 в газовую фазу и CaO в раствор. При использовании азотной кислоты концентрации 9% в количестве 30% от стехиометрии и ведении процесса химической обработки в течение 50 мин удаётся понизить содержание CO_2 в руде от 17% до 8,2%. Потери P_2O_5 с жидкой фазой при этом не превышают 1%. В то же время в раствор переходит 7,2% CaO .

При обработке растворами серной кислоты определена зависимость степени перехода CO_2 в газовую фазу и P_2O_5 в раствор от температуры ($20-70^\circ\text{C}$), концентрации серной кислоты (3-9%) и её нормы от стехиометрической на всю CO_2 в руде (60-110%). При использовании серной кислоты достичь необходимой степени удаления CO_2 не удаётся, так как в жидкую фазу переходит значительное количество P_2O_5 (до 18,34% от исходной).

Сделан вывод, что обогащение химическими методами целесообразно вести слабыми растворами азотной кислоты.

В работе [57, 52 с] освещены вопросы создания безотходной технологии химического обогащения высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами азотной кислоты. Для исследования был использован фосфорит Джерой-Сардаринского месторождения, содержащий (масс. %) P_2O_5 19,95; CaO 48,00; CO_2 16,30; нерастворимый остаток 3,06. Концентрация азотной кислоты составляла 10,15 и 20%, её норма 80-100% на содержание CO_2 в фосфатном сырье. Установлено, что селективное разложение карбонатной части фосфоритов (более 80%) при наименьших потерях P_2O_5 с раствором (10-11%) происходит при норме кислоты 80% на содержание CO_2 в фосфорите и концентрациях HNO_3 15 и 20%.

На опытной установке Чирчикского ПО «Электрохимпром» (ныне АО «Максам-Чирчик») проведены исследования по химическому обогащению фосфоритов по безотходной технологии, состоящей из следующих стадий:

- гравитационное обогащение фосфорита путём обработки водой при соотношении Т : Ж = 1 : 1,5 и интенсивном перемешивании с получением «чернового» концентрата (P_2O_5 24-25%, CO_2 10-12%) и шлама;

- обработка «чернового» концентрата 15 %-ной азотной кислотой при 30-35°C в течение 30-40 мин с получением концентрата (P_2O_5 27,5-28,7%, CO_2 3,2-5,0%) и раствора нитрата кальция (CaO 8-9 %, P_2O_5 1,2-1,5 %);

- упарка раствора нитрата кальция с получением кальциевой селитры – эффективного удобрения для засоленных почв;

- переработка шлама, содержащего 50-60% кальцита, на кальциевое удобрение (N 3-6%, CaO 35-40%) и использование его для кондиционирования кальциевой селитры.

В работах [58, С.5-7; 59; 60] с целью химического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов использована азотнокислотная вытяжка фосфатного сырья. Для обогащения брался фосфорит с содержанием 18,75% P_2O_5 , 45,60% CaO , 14,50% CO_2 и 7,26% нерастворимого остатка. На первом этапе готовится азотнокислотная вытяжка из этого фосфорита. На это расходуется 45-55% от исходного фосфорита. Готовится водная суспензия фосфорита, которая смешивается с 57,9 %-ной азотной кислотой. После их взаимодействия отфильтровывается нерастворимый остаток и получается вытяжка с содержанием 1,0-3,4% свободной азотной кислоты и 4,9-6,2% фосфорной кислоты. Этой вытяжкой и обрабатывается вторая оставшаяся часть фосфатного сырья. Получается концентрат с содержанием 31,55% P_2O_5 , 41,8% CaO , 2,70% CO_2 . Кальциевый модуль, то есть отношение $CaO : P_2O_5$, в исходном сырье равнялся 2,43, а в концентрате уже 1,32. С этой точки зрения получается очень эффективное обогащение. Но с другой стороны на 51 г получаемого концентрата образуется 248 г фильтрата, представляющего собой

раствор нитрата кальция и монокальцийфосфата и содержащего 4,5% N и 0,7% P_2O_5 . Как утилизировать такой раствор – авторы ничего не говорят.

Сущность метода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов, разрабатываемого в работах [61, С.3-7; 62, С.64-66; 63, С.10-13; 64, С.51-54; 65; 66, 20 с], заключается в использовании более концентрированной (57-59%) азотной кислоты. Этот метод включает обработку фосфоритов азотной кислотой концентрацией 45-60%, взятой в количестве 90-110% от стехиометрически необходимого на разложение карбоната кальция, в течение 10-15 мин с последующей репульпацией циркулирующим раствором, содержащим 5-25% $Ca(NO_3)_2$, при массовом отношении фосфатного сырья к раствору $Ca(NO_3)_2$ равном 1 : (2,0-3,5), отстаивание образующейся нитрофосфатной суспензии в течение 5-10 мин, промывку осадка водой и сушку продукта. Обработку фосфатного сырья азотной кислотой проводят в реакторе-смесителе шнекового типа.

Задачей вышеуказанных работ являлась интенсификация процесса обогащения высококарбонизированных фосфоритов за счет исключения пенообразования и увеличения скорости разделения фосфоритного концентрата от нитрофосфатной суспензии. Использование 57-59 %-ной азотной кислоты, а не разбавленной, способствует протеканию процесса обогащения в густой пульпе, а не в растворе, поэтому обильного пенообразования не происходит. Благодаря высокой реакционной способности концентрированной HNO_3 и отсутствию пенообразования процесс обогащения фосфорита в реакторе-смесителе шнекового типа протекает с большой скоростью и заканчивается в течение 10-15 мин.

Для выщелачивания из продуктов разложения нитрата кальция и частично разложенных фосфатных соединений при интенсивном перемешивании добавляется циркулирующий раствор нитрата кальция. Применение циркулирующего раствора нитрата кальция для выщелачивания вместо промывной воды позволяет получить концентрированный отработанный

раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Его переработка на азотно-фосфорные удобрения не требует больших затрат.

Для извлечения остаточного количества нитрата кальция из сгущенной фосфатной части при перемешивании к ней добавляется вода при массовом отношении фоссырье : H_2O = 1 : (1-2). Жидкая и твердая фазы разделяются путём отстаивания 2-3 мин.

Описываемый процесс иллюстрируется следующим примером: 100 г высококарбонизированной фосфоритной муки Центральных Кызылкумов, содержащей (мас. %) 18,80 P_2O_5 , 46,71 CaO , $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,48$, 15,2 CO_2 , 1,6 MgO , 1,2 Fe_2O_3 , 1,08 Al_2O_3 , 1,95 F, 1,94 нерастворимого остатка, обрабатывают 74,45 г 52,5 %-ной азотной кислотой (норма HNO_3 90%) в течение 10 мин. К полученной 164 г густой пульпе для извлечения из неё нитрата кальция добавляют 250 г 10 %-ного раствора нитрата кальция (ф/с : р-р $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ = 1 : 2,5) при перемешивании в течение 2 мин. Путём отстаивания последней разделяют жидкую и твердую фазы. К сгущенной фосфатной суспензии добавляют 200 г H_2O (ф/с : H_2O = 1 : 2), при этом остаточное количество нитрата кальция из неё отмывается. Путём отстаивания и эту суспензию разделяют на твердую и жидкую фазы. Фосфатную часть подвергают сушке при 100°C. Полученный фосфатный концентрат (36,64 г) имеет следующий состав, масс. %: 26,79 P_2O_5 , 46,64 CaO , 5,15 CO_2 , $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,74$. Часть раствора нитрата кальция, содержащего 8,2% N и 2,8% P_2O_5 , повторно используется при обогащении фосфатного сырья, а остальная часть перерабатывается на азотно-фосфорно-кальциевое удобрение.

Недостаток этого метода аналогичен недостаткам других методов химического обогащения высококарбонизированного фосфатного сырья:

1) образование большого количества разбавленных растворов солей, которые нельзя сливать в канализацию, а нужно как-то утилизировать;

2) потери P_2O_5 с этими растворами, так как 100 %-ной селективности извлечения карбонатов достичь невозможно.

Некоторые исследователи для химического обогащения различных видов карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов предлагают применять органические кислоты, таких как уксусную и муравьиную кислоты. Так, в работе [67. С.12-18] найдены оптимальные условия введения процесса химического обогащения Кызылкумских фосфоритов уксусной кислотой: норма кислоты – 110% от стехиометрии на разложение CaCO_3 в сырье, соотношение Т : Ж = 1 : 8, температура – 25°C и продолжительность перемешивания – 30 мин. Показано, что из рядовой фосфоритовой муки с содержанием 16,33% P_2O_5 ; 17,23% CO_2 ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,89$ можно получить концентрат с содержанием 25,58% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$, 4,24% CO_2 и с кальциевым модулем 1,66. Такой концентрат можно успешно перерабатывать методом кислотной экстракции на любые виды фосфорсодержащих удобрений.

Общая картина обогащения фосфатного сырья муравьиной кислотой аналогична обогащению уксусной кислотой [68, С.215-221]. Только здесь достигается более высокая степень декарбонизации фосфатного сырья, говорящая о том, что муравьиная кислота более интенсивно разлагает карбонаты. В обеих этих кислотах разлагаются только карбонаты фосфатного сырья, а его фосфатный минерал не будет с ними взаимодействовать.

Но, к сожалению, данный метод обогащения не прошли опытно-промышленные испытания и поэтому трудно судить об их достоинствах и недостатках.

В качестве заключения приведенного литературного обзора нужно сказать следующее:

в мире нет совершенно одинаковых месторождений фосфатного сырья. Существующие месторождения очень интенсивно разрабатываются. Добывать фосфатное сырье становится всё труднее и дороже. Месторождения богатого фосфатного сырья истощаются. Добываемая руда становится всё беднее и беднее по фосфору. Поэтому актуальность обогащения фосфатной руды с каждым днем возрастает. Необходимо развивать новые флотационные методы обогащения: находить новые флотореагенты и совершенствовать технику и

технологии флотации. Необходим поиск селективных экстрагентов карбонатов при химическом обогащении фосфатного сырья.

В наших условиях наиболее реальный путь химического обогащения карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов это использование азотной кислоты. Основными критериями выбора азотной кислоты в качестве химического реагента являются: доступность, наличие дешевой сырьевой базы; прямая востребованность нитрата кальция или возможность перевода его в другие, более ценные продукты.

В литературе нет сведений по обогащению карбонатных фосфоритов азотной кислотой с последующим выщелачиванием нитрата кальция с помощью этанола, к чему посвящена настоящая монография.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И АММОНИЯ ИЗ НИТРОКАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПУЛЬП, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ ОБОГАЩЕНИИ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ ФОСФОРИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭТАНОЛА

Нами разработан новый способ [69] химического обогащения высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов, суть которого заключается в обработке фосфатного сырья азотной кислотой, но в отличие от работы [66, 20 с], растворимые соединения выщелачиваются не водой, а этиловым спиртом (ЭС). Благодаря хорошей растворимости нитрата кальция в ЭС он максимально переходит в жидкую фазу, а это позволяет значительно снизить кальциевый модуль в фосфоконцентрате до минимального его значения. Особенность метода заключается в простоте схемы регенерации расходуемого экстрагента – ЭС, что обеспечивает получение концентрированного раствора нитрата кальция, легко перерабатываемого в твердое азотнокальциевое удобрение, либо конвертируемое с помощью карбоната аммония в нитрат аммония и мел.

При декарбонизации карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой протекает следующая реакция:



Однако при извлечении карбоната кальция из фосфатного сырья азотной кислотой, хоть в меньшей степени происходит и разложение его фосфатного минерала с образованием водорастворимого монокальцийфосфата, переходящего в жидкую фазу по реакции:



Чем больше берется кислоты для обогащения, тем полнее разложение фосфатного минерала. Это ощутимо снижает выход и содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате.

С целью предотвращения потерь P_2O_5 в жидкую фазу, прежде чем разделить нитрокальцийфосфатно-спиртовую суспензию на жидкую и твердую фазы, предлагается её нейтрализовать аммиаком до значения $\text{pH} = 3$. В

процессе аммонизации происходит взаимодействие между монофосфатом и нитратом кальция с аммиаком, в результате чего образуется дикальцийфосфат и нитрат аммония по реакции:



При этом образовавшийся дикальцийфосфат выпадает в осадок и таким образом практически весь фосфор остается в составе фосфоконцентрата. Это дает возможность использовать для обогащения фосфатного сырья более высокую норму азотной кислоты и тем самым значительно снизить значение кальциевого модуля. Чем ниже кальциевый модуль ($\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$) в фосфоконцентрате, тем меньше требуется серной кислоты при его экстракции и тем меньше образуется фосфогипс, выбрасываемый в отвал.

2.1. Изучение совместной растворимости нитратов аммония, кальция и этанола в воде

Целью данной работы является выщелачивание нитратов кальция и аммония из азотнокислотных фосфатных пульп, образующихся при азотнокислотной обработке высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов. Для обоснования процесса выщелачивания необходимо изучить четырехкомпонентную систему $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, состоящей из 3-х тройных: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и 3-х бинарных систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

Для выяснения поведения нитратов аммония и кальция, этанола при их совместном присутствии исследована растворимость в системах $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом [70], сведения о которых в литературе отсутствуют.

Тройная система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ изучена в работе [71, С.77-80] с помощью 12 внутренних разрезов, из которых I-VIII направлены на вершину нитрата аммония, а IX-XII - на вершину воды. Политерма построена в интервале температур от полного замерзания до 65°C . На ней разграничены

поля кристаллизации льда, нитрата аммония, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Определены две неинвариантные точки, отвечающие составу:

№ состава	NH_4NO_3 вес. %	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вес. %	H_2O вес. %	t, °C	Донная фаза
1	15	37,5	47,5	-35	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$
2	43,3	41,6	15	+38	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

В треугольной диаграмме нанесены изотермы: -20, -15, -10, -5, 0, 10, 20, 30, 40 и 70°C.

В работе [72, С.3323-3326] приведены результаты изучения изобары растворимости в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при атмосферном давлении. Изобара растворимости представляет собой кривую с минимумом. Для растворимости нитрата кальция в растворе нитрата аммония можно отметить две области. При содержании воды 15-29% растворимость нитрата кальция снижается с 71,70 до 48,64%, а при содержании воды ~ 12% возрастает с 48,64 до 61,06%. Полученные данные указывают на возможность получения гомогенных высококонцентрированных пластов нитратов аммония и кальция, которые известными методами могут быть переработаны в твердый продукт.

В работах же [73, С.546-552; 74, С.2045-2056; 75, С.13-18] в этой системе обнаружено образование четырех новых соединений: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

В работе [76, С.35-96] при 0, 20, 30 и 40°C определена плотность тройных растворов нитрата аммония - нитрат кальция - вода при различных составах. Получено уравнение, описывающее зависимость плотности от температуры и состава смесей.

Бинарная система $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{вода}$ описана некоторыми авторами [77, 248 с], которая хорошо согласуется с нашими данными. На диаграмме растворимости бинарной системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизация льда продолжается до 47,5 %-ного содержания этанола при -39°C. Отсюда начинается ветвь кристаллизации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая пересекает ветвь

кристаллизации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в точке содержащей 67,0% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 33,0% H_2O при -56°C .

На основе политермы растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ от эвтектической точки замерзания ($-47,0^\circ\text{C}$) до 40°C , которая представлена на рис. 2.1.

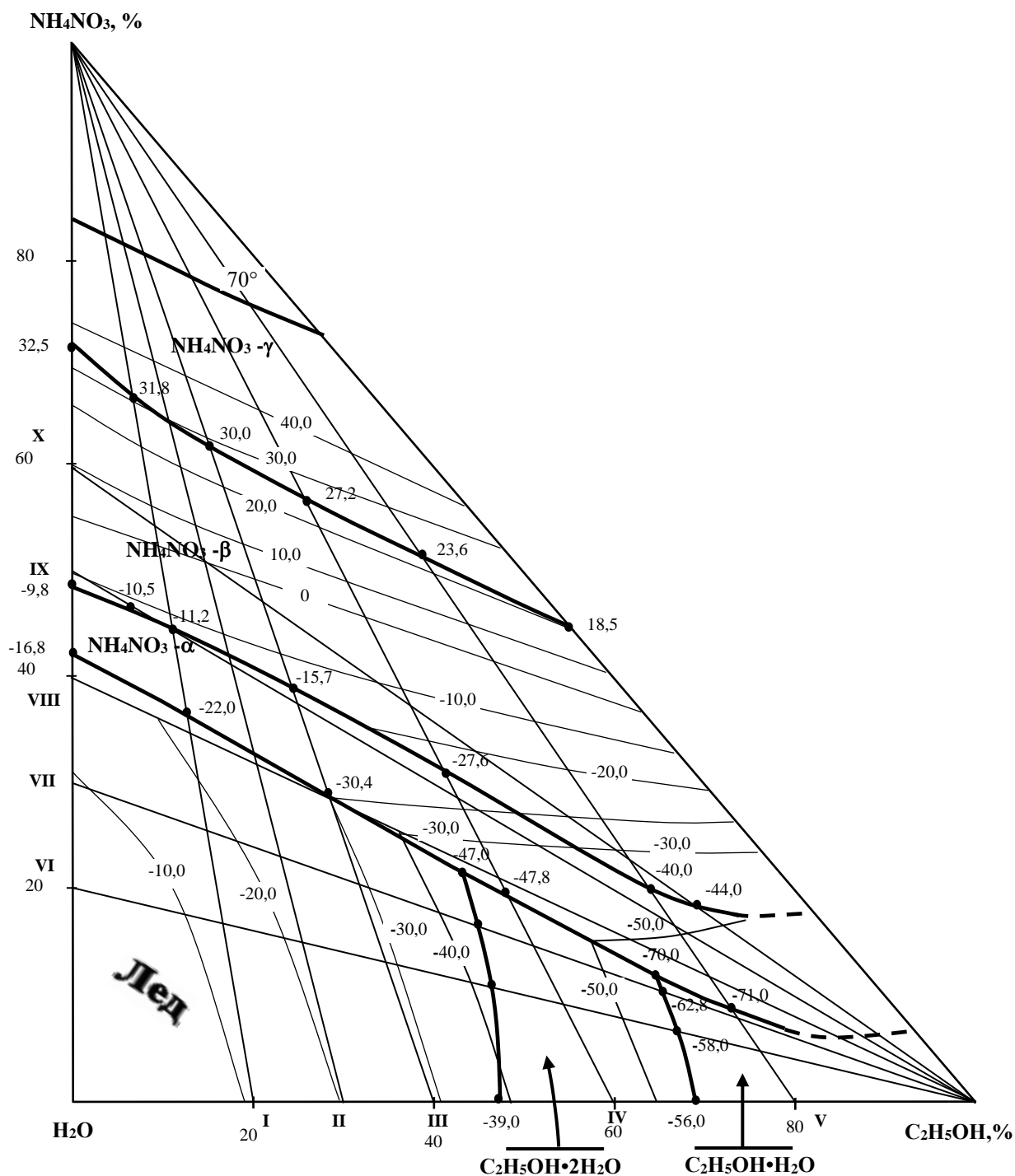


Рис. 2.1. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

Фазовая диаграмма состояния изученной системы характеризуется наличием полей кристаллизации льда, α , β , γ модификации NH_4NO_3 , одно- и двухводных форм этанола. На диаграмме через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Указанные поля на диаграмме сходятся в двух тройных и шесть двойных узловых точках системы, для которых определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 2.1).

Таблица 2.1.

Двойные и тройные точки системы NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Твердая фаза
NH_4NO_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O		
42,8	-	57,2	-16,8	Лед + NH_4NO_3 - α
37,1	12,4	50,5	-22,0	то же
28,5	28,6	42,9	-30,4	//
20,8	43,7	35,5	-47,0	Лед + NH_4NO_3 - α + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
19,2	48,2	32,6	-47,8	NH_4NO_3 - α $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11,4	64,6	24,0	-70,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ - α
8,0	73,1	18,9	-71,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
49,4	-	50,6	-9,8	NH_4NO_3 - α + NH_4NO_3 - β
47,2	5,8	47,0	-10,5	то же
44,8	10,8	44,4	-11,2	//
39,2	24,1	36,7	-15,7	//
30,8	41,4	27,8	-27,6	//
21,2	62,9	15,9	-40,0	//
19,3	68,0	12,7	-49,0	//
71,8	-	28,2	32,5	NH_4NO_3 - β + NH_4NO_3 - γ
69,4	6,4	24,2	31,8	то же
12,6	15,2	22,2	30,0	//
56,6	25,9	17,5	27,2	//
50,8	38,8	10,4	23,6	//
44,4	55,6	-	18,5	//
-	47,5	52,5	-39,0	Лед + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10,5	46,4	43,1	-41,8	то же
16,3	45,2	38,5	-44,0	//
-	67,0	33,0	-56,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6,7	66,1	27,2	-58,0	то же
10,2	65,0	24,8	-62,8	//

Согласно полученным результатам в изученном температурном концентрационном интервале системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, образование нового химического соединения не происходит. Особенность диаграммы растворимости является в том, что компоненты системы оказывают высаливающее действие друг на друга.

По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.2).

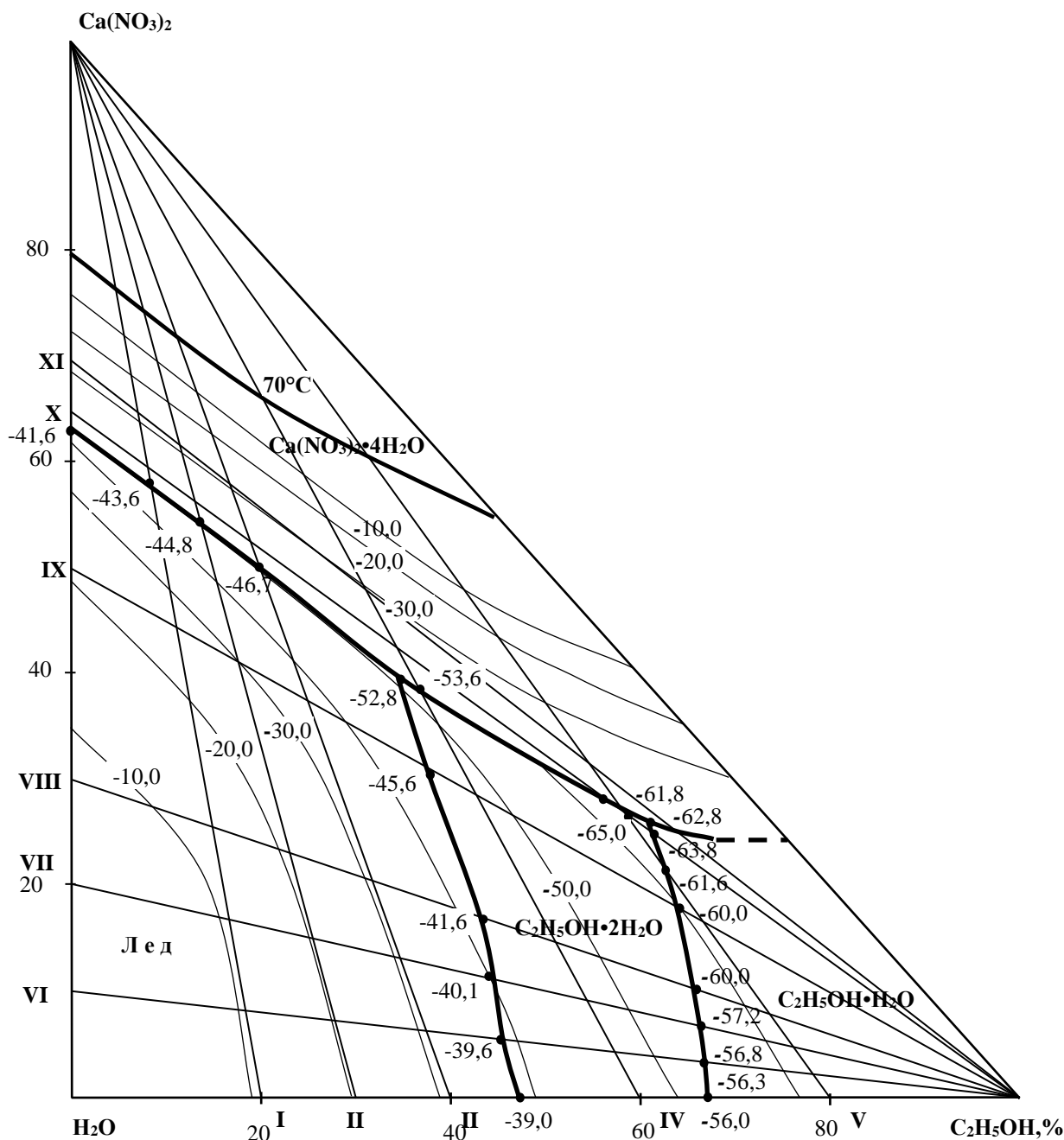


Рис. 2.2. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

Для системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O изучено одиннадцать внутренних разрезов: I-V проведены со стороны этанол – вода к полюсу $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а VI-XI – со стороны $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O к вершине 96 %-ного этанола.

Температура кристаллизации и соответствующие им составы равновесного раствора приведены в табл. 2.2. Установлено, что в исследуемой системе не образуются новые химические соединения. Значит, в изученном температурном и концентрационном интервалах исходные компоненты сохраняют свою индивидуальность.

Таблица 2.2

Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O		
-	47,5	52,5	-39,0	лед + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5,4	45,6	49,0	-39,6	то же
11,1	44,3	44,6	-40,1	//
16,6	43,0	40,4	-41,6	//
30,4	38,5	31,1	-45,6	//
39,8	34,4	25,8	-52,8	лед + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
-	67,0	33,0	-56,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
3,4	66,5	30,1	-56,3	то же
6,7	66,3	26,97	-56,8	//
10,1	65,8	24,1	-57,2	//
21,4	63,1	15,5	-60,0	//
24,9	61,4	13,7	-63,8	//
26,2	61,2	12,6	-65,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
27,4	57,8	14,8	-62,8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
28,2	56,0	15,8	-61,8	то же
38,5	36,6	24,9	-53,6	//
64,9	-	35,1	-41,6	лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
58,0	8,3	33,7	-43,6	то же
55,0	13,2	31,8	-44,8	//
50,5	19,8	29,7	-46,7	//

Таким образом, на основе изученных политермических диаграмм растворимости можно заключить, что компоненты данных систем оказывают высаливающие действия друг на друга. Компоненты системы в изученных температурных и концентрационных интервалах не образуют новые химические соединения, системы относятся к простому эвтоническому типу.

Нитраты аммония и кальция проявлялись хорошо растворимыми в водноспиртовом растворе в изученных интервалах температуры от -60 до $+70^{\circ}\text{C}$. Из этих диаграмм вытекает, что для экстракции нитратов аммония и кальция из азотнокислотной пульпы и при рекстракции спирта, желательно варьировать температуру процессов в интервалах $40-70^{\circ}\text{C}$. Поскольку азотнокислотное разложение фосфатного сырья проводится при $35-45^{\circ}\text{C}$, а отгонка спирта усиливается при $65-75^{\circ}\text{C}$. Поэтому для создания основы графоаналитического анализа процесса экстракции нитратов аммония и кальция из азотнокислотной пульпы низкосортных фосфоритов и подбора интервала варьирования технологических параметров процесса рекстракции спирта из экстрактов многокомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ изучали изотермическим методом при 40 и 70°C .

Для изображения системы воспользовались политермой и изотермой растворимости системы: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$. В табл. 2.3 дан состав двойной эвтектической точки, на основе которых построена изотерма растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 40 и 70°C . Данная система четырехкомпонентная, и поэтому для её изображения применяется тетраэдр. В этой же системе имеются области кристаллизации нитрата кальция, аммония, их совместной кристаллизации растворов и область ненасыщенных растворов.

Основание тетраэдра представляет собой трехкомпонентную систему $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и боковые грани соответствуют трехкомпонентным системам с органическими растворителями – с этиловым спиртом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.3.).

Таблица 2.3

Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, вес. %				Твердая фаза
Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	
При 40°С				
78,20	-	21,80	-	Ca(NO ₃) ₂
-	-	84,03	15,97	NH ₄ NO ₃
25,2	-	74,8	-	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
35,6	55,6	-	8,8	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
80,0	6,0	13,44	0,56	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
81,4	-	14,88	3,72	Ca(NO ₃) ₂
89,4	-	7,42	3,18	Ca(NO ₃) ₂
При 70°С				
76,9	-	23,1	-	Ca(NO ₃) ₂
-	6,2	93,8	-	NH ₄ NO ₃
77,6	-	21,5	0,9	Ca(NO ₃) ₂
48,25	35,0	15,6	0,65	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
65,0	13,76	10,99	4,25	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
36,63	55,0	6,70	1,67	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
70,0	13,23	11,74	5,03	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
31,29	65,0	2,60	1,11	Ca(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
-	30,1	67,10	2,80	NH ₄ NO ₃
-	39,5	48,56	12,14	NH ₄ NO ₃
-	44,1	39,13	16,77	NH ₄ NO ₃

Область кристаллизации нитрата кальция ограничена поверхностями 1, 3, 7, 5 - С (рис. 2.4-а), область кристаллизации нитрата аммония ограничена поверхностями 2, 3, 7, 6 - А (рис. 2.4-б), объем между гранями ВК тетраэдра и поверхностями 1, 3, 7, 5; 2, 3, 7, 6 - КВ гомогенная область водно-спиртовых растворов нитрата кальция и аммония. Объем 1, 3, 2, 6, 7, 5 - КВ, лежащий выше поверхности насыщения, изображает составы ненасыщенных растворов (рис. 2.4-г).

Внутри тела пирамиды, трансформировавшись в поверхности 1, 3, 7, 5 - А является геометрическом местом фигуративных точек составов насыщенных растворов, которые находятся в равновесии с твердой солью С - $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$. Точка 7 начинает линию 7, 3 на изотерме четырехкомпонентной системы, определяющую составы растворов, равновесных с двумя твердыми

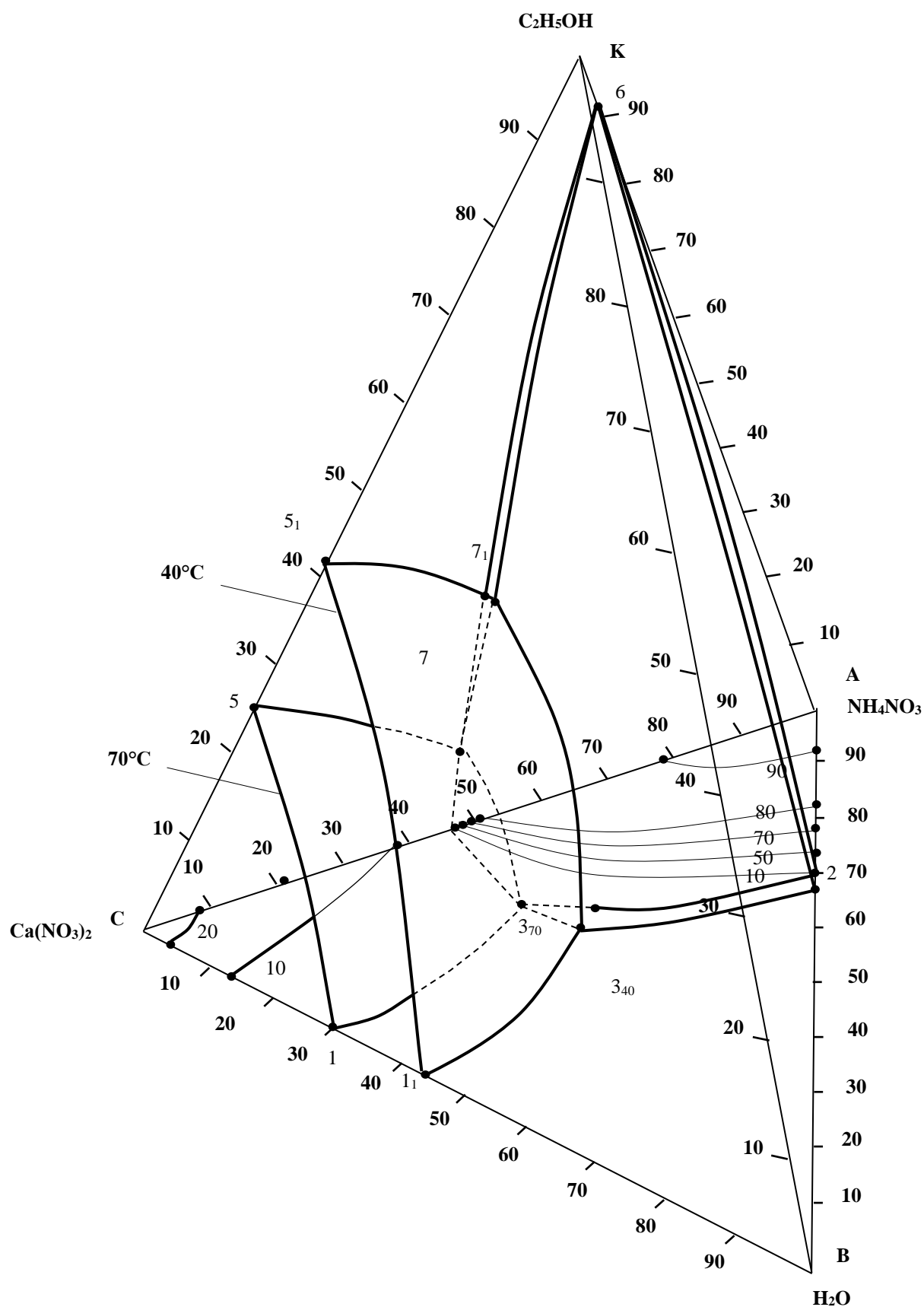


Рис. 2.3. Объемное изображение изотермы четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – NH_4NO_3 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – H_2O при температуре 40 и 70°C.

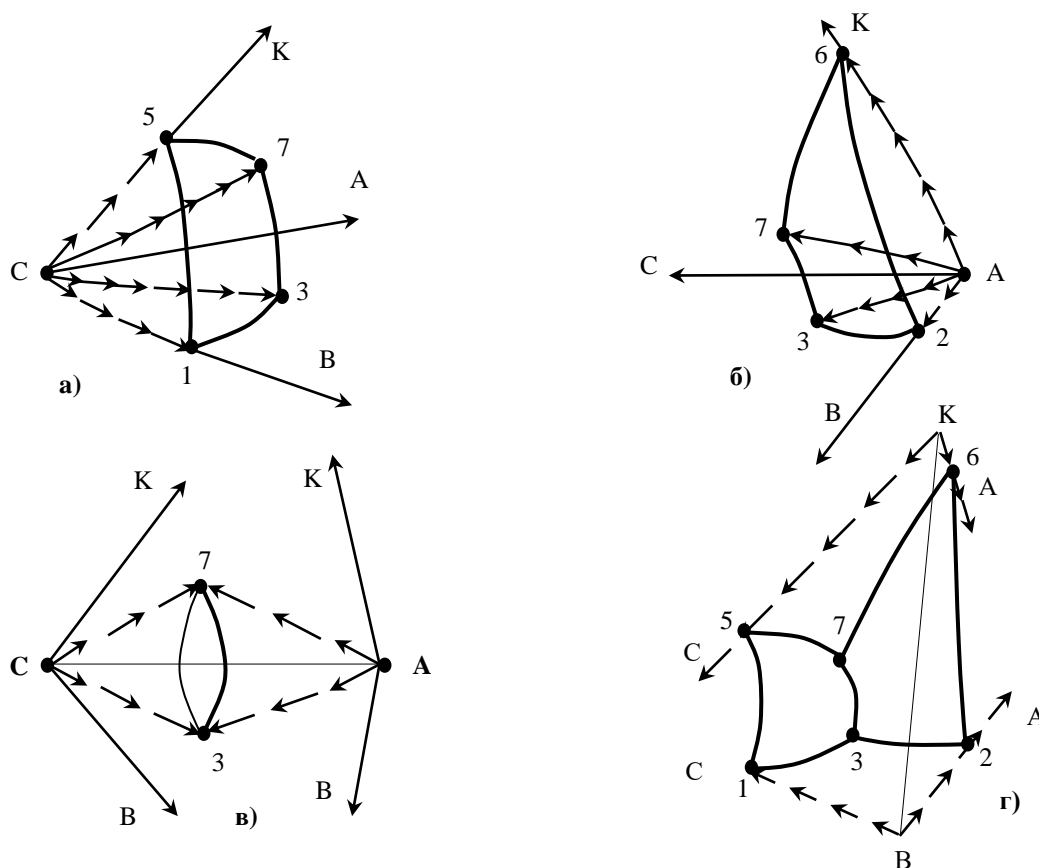


Рис. 2.4. Объем кристаллизации соли.

- а) - объем кристаллизации соли С - $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$;**
б) - объем кристаллизации соли А - (NH_4NO_3) ;
в) - объем кристаллизации соли С - $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ и А - (NH_4NO_3) ;
г) - объем ненасыщенных водно-спиртовых растворов нитрата кальция и аммония.

солями С - $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ и А - (NH_4NO_3) (рис. 2.4-в) [94, С.27-32].

Таким образом, в данном подразделе изучено поведение нитратов аммония и кальция, этанола при их присутствии в водноспиртовых четырех компонентных системах. Согласно полученным результатам при температурах 40 и 70°C в изученном концентрированном интервале системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O , образование нового химического соединения не происходит. Объемы кристаллизации солей от общего объема не превышает 30% (при 70°C) и 50% (при 40°C). Причем объем кристаллизации нитрата кальция в 1,5-2 раза меньше, чем нитрата аммония.

Это подсказывает на то, что данная диаграмма позволяет разработать последовательность технологических процессов экстракции нитратов аммония

и кальция из азотнофосфорнокислотной пульпы и регенерации спирта из экстракта путем кристаллизации нитрата аммония и нитрата кальция из экстракта по отдельности.

2.2. Теоретический анализ экстракции нитратов кальция и аммония из нитрокальцийфосфатной пульпы с применением изотермы растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O при 40°C

Для применения диаграммы растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O (рис. 2.3) нанесли некоторые изменения, в частности добавляли:

- изонормы азотной кислоты при 60; 70; 80%, показывающие состав жидкой фазы с изменением кальциевого модуля фосфорита;
- изоконцентрации азотной кислоты 50; 55 и 58%, показывающие состав жидкой фазы с изменением нормы азотной кислоты на связывание CaO в фоссырье.

В составе жидкой фазы содержание NH_4NO_3 не превышает 10%. Поэтому на ось С–А отмечаем точку b_1 и по точке $b_1\text{BK}$ проводим плоскость. Оставляем объем Сб, ВК, которые нам нужны. Плоскости С, C_1 , C_2 , C_3 называются плоскостью насыщения. Нежели плоскость состоит из кристаллов тетрагидрата нитрата кальция, фосфатной и нефосфатной нерастворимой части и насыщенного раствора. Если фигуративная точка системы азотнокислотнофосфатной пульпы и ЭС лежат ниже плоскости С, C_1 , C_2 , C_3 , то соединения нитратов кальция и/или аммония не переходят в жидкую фазу полностью.

Если фигуративная точка системы лежит выше плоскости, то она состоит из ненасыщенной жидкой фазы и нерастворимой фосфатной и нефосфатной части.

В этом случае нитраты кальция и аммония полностью переходят в жидкую фазу. При этом в твердой фазе останется только нерастворимый

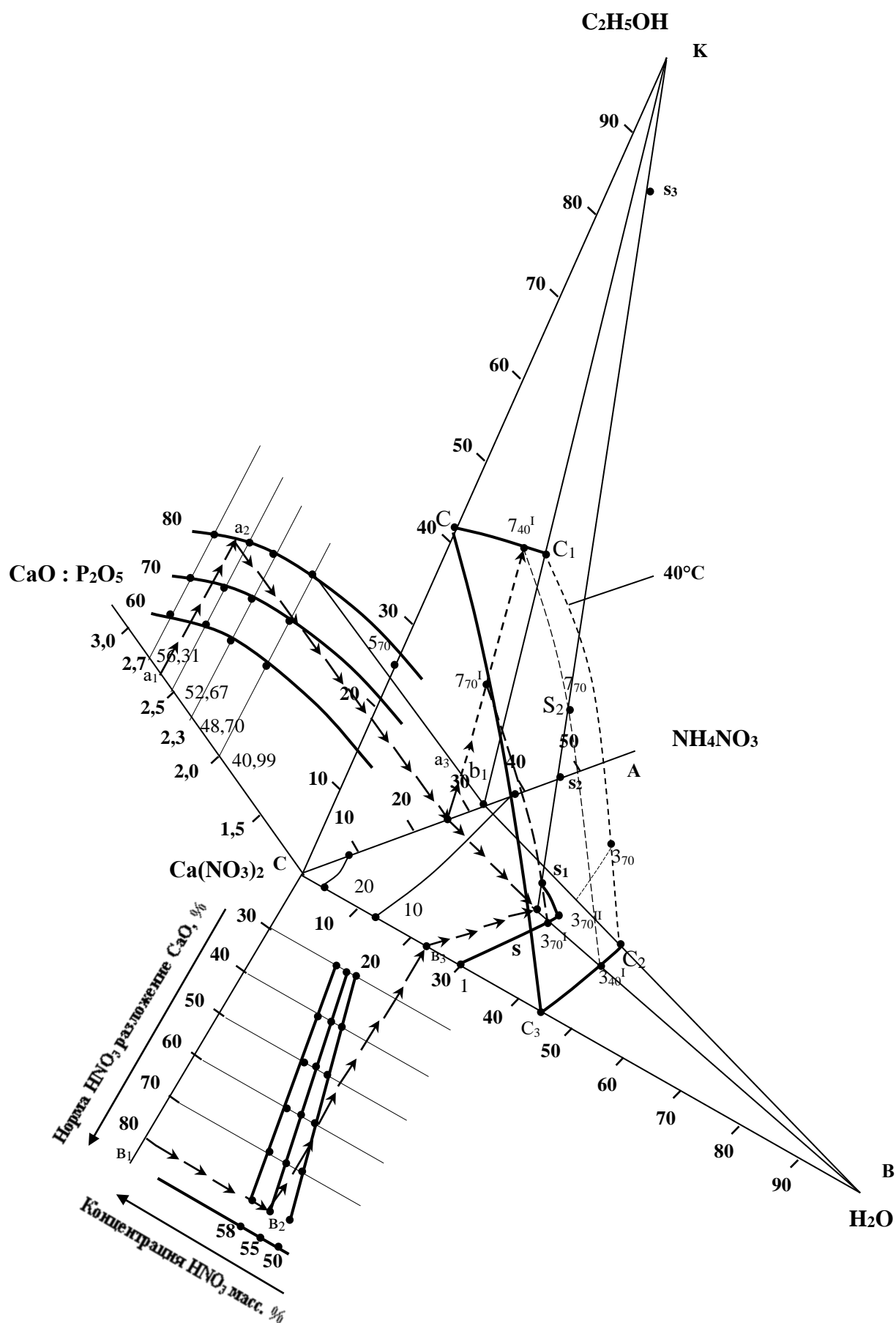


Рис. 2.5. Пример использования диаграммы при определении процесса экстракции нитратов кальция и аммония и упарки экстракта.

фосфатный и другие составляющие компоненты фосфоконцентрата. То есть в границах плоскости S , S_1 , S_2 , S_3 , чтобы найти необходимое количество спирта для максимальной экстракции нитратов кальция и аммония из азотнокислотной фосфатной пульпы, которое определяется кальциевым модулем фосфатного сырья, концентрацией и нормой азотной кислоты. Например, нам даны фосфорит с кальциевым модулем 2,6 (a_1), 80 %-ная норма азотной кислоты, 55 %-ная концентрация последнего, тогда состав жидкой фазы (после аммонизации) находится в точке S^1 .

Если состав раствора находится на фигуративной точке S , тогда линия насыщения системы будет находиться в области кристаллизации нитрата кальция (рис. 2.5). Для определения количества спирта, необходимого для полного растворения кристаллов нитрата кальция проводим луч испарения воды от точки S , состав которого равен (масс. %): $H_2O - 23,5$; $Ca(NO_3)_2 = 76 \cdot 0,665 = 50,54$; $NH_4NO_3 = 24 \cdot 0,665 = 15,96$ и призма пересекается с треугольной плоскостью $BK a_3$. Образовавшаяся линия пересечения плоскости насыщения нитрата кальция S , S_1 , S_2 , S_3 - с треугольниками является линией насыщения растворов 7^1 , 3_2^1 нитрата кальция и аммония при их соотношении $Ca(NO_3)_2 : NH_4NO_3 = a_1$ в данном случае равно $76 : 24$. Для определения количества спирта, необходимого для растворения нитрата кальция, проводим луч испарения спирта от точки K , S . Пересечение луча испарения спирта KS и линии насыщения 7_{40}^1 , 3_{40}^1 пересекаются на точках S_2 . Состав S_2 масс, %: $C_2H_5OH - 21,58$; $H_2O = 23,5 \cdot 0,8011 = 18,82$; $Ca(NO_3)_2 = 76 \cdot 0,665 \cdot 0,8011 = 40,48$; $NH_4NO_3 = 24 \cdot 0,665 \cdot 0,8011 = 12,78$ водноспиртовой раствор нитрата кальция и аммония при $40^\circ C$. В этих точках, в зависимости от содержания нерастворимого остатка в исходном фосфорите, может образоваться вязкая водно-спиртовая суспензия, которая создает определенную трудность отделения жидкой фазы, поэтому соотношение азотнокислотной пульпы к спирту можно варьировать от состояния насыщения текучего до быстро расслояющегося. Это определяется по лучу растворения со спиртом. В данном случае можно выбрать точку S_3 , которая лежит на линии SK [78, С.27-32].

Для определения количества спирта на 100 гр фосфатного сырья воспользуемся следующей формулой:

$$M_{\text{спирт}} = \frac{1.323 \cdot 2.25 C_{\text{CaO}} \cdot N_{\text{HNO}_3}}{C_{\text{HNO}_3}} \left(\frac{100}{100 - C_{\text{спирт}}} - 1 \right)$$

где, $M_{\text{спирт}}$ - минимальное количество спирта на 100 гр фосфорита; гр.

C_{CaO} - содержание СаО в фосфатном сырье, %;

N_{HNO_3} - норма азотной кислоты, %;

C_{HNO_3} - концентрация азотной кислоты, %;

$C_{\text{спирт}}$ - %-ное содержание спирта в экстракте (графически определяется из рис. 2.5).

Теперь определяем минимальное количество спирта на 100 гр мытого сушеного концентрата по формуле:

$$M_{\text{спирт}} = \frac{1.323 \cdot 2.25 \cdot 47.18 \cdot 80}{55} \left(\frac{100}{100 - 21.58} - 1 \right) = 56.34 \text{ гр.}$$

Таким же образом определяется минимальное количество спирта для других фосфоритов в зависимости от технологических параметров азотнокислотной обработки.

А с учетом реологических свойств и скорости расслаивания $M_{\text{спирт}}$ увеличивается в 4-6 раза.

2.3. Азотнокислотное обогащение Кызылкумских фосфоритов путем их декарбонизации азотной кислотой с последующим выщелачиванием нитрата кальция с помощью этилового спирта

В лабораторных экспериментах для химического обогащения были взяты различные виды фосфоритов Центральных Кызылкумов, состав которых приведен в табл. 2.4. Минерализованная масса является отходом добычи и селективной сортировки фосфоритной руды Кызылкума. Изучение возможности обогащения такого низкосортного фосфорита представляет практический интерес. Для обогащения использовались 58,78 %-ная азотная кислота (HNO_3) и этиловый спирт 96 %-ной концентрации.

Таблица 2.4

Состав фосфоритов Центральных Кызылкумов

№	Виды фосфатного сырья	Содержание компонентов, вес. %				
		P ₂ O ₅	CaO	CO ₂	SO ₃	CaO : P ₂ O ₅
1.	Рядовая фосфоритовая мука	16,60	47,13	17,23	1,24	2,84
2.	Рядовая фосфоритовая мука	17,52	47,53	15,23	2,0	2,71
3.	Рядовая фосфоритовая мука	18,70	47,80	15,30	2,05	2,56
4.	Мытый сушеный концентрат	18,22	47,28	14,90	1,01	2,59
5.	Минерализованная масса	15,06	44,27	14,11	1,58	2,94

Норму HNO₃ брали из расчета на разложение CaO в фосфатном сырье (ФС). Норму кислоты варьировали в пределах 30–80% от стехиометрии на разложение CaO в сырье. Но так как в разном фосфатном сырье содержание CO₂ отличается друг от друга, то и норма азотной кислоты на разложение CaCO₃ в сырье (при одинаковой норме кислоты на разложение CaO в сырье) для каждого вида сырья отличается друг от друга. Обработку ФС азотной кислотой проводили в течение 20-30 мин. Температуру реакционной массы поддерживали на уровне 40°C. После разложения фосфатного сырья азотной кислотой получается нитрокальцийфосфатная пульпа густой консистенции. Мы нитрокальцийфосфатную пульпу репульпировали ЭС при различных массовых соотношениях ФС : ЭС = 1 : (3-10) и перемешивали в течение 3-4 минут, после чего содержимое разделяли на жидкую и твердую фазы методом фильтрации под вакуумом. Далее влажный фосфоритный концентрат промывали этиловым спиртом при массовом соотношении ФС : ЭС = 1 : 2. Влажные осадки высушивались при 100°C. Высушенные осадки и фильтраты подвергли химическому анализу по общеизвестным методикам [79, 218 с]. Результаты приведены в табл. 2.5-2.9 и на рис. 2.6-2.9.

Общая картина результатов обогащения различных видов фосфатного сырья с азотной кислотой аналогична. Для трёх марок фосфоритовой муки при обогащении азотной кислотой получают фосфоритные концентраты,

Таблица 2.5

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из фосфоритовой муки (16,60% P_2O_5)

Соотно- шение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									P ₂ O ₅ у _{св.} : P ₂ O ₅ о _{бщ.} по лим. к-те, %	P ₂ O ₅ у _{св.} : P ₂ O ₅ о _{бщ.} по тр. Б, %	СаО _{у_{св.}} : СаО _{о_{бщ.}} по лим. к-те, %	Степень перехода P ₂ O ₅ в жидкую фазу, %
	P ₂ O ₅ о _{бщ.}	P ₂ O ₅ у _{св.} по лим. к-те	P ₂ O ₅ у _{св.} по тр. Б	СаО _{о_{бщ.}}	СаО _{у_{св.}}	СаО _{водн.}	N _{о_{бщ.}}	СО ₂	СаО: P ₂ O ₅				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме ННО ₃ на разложение СаО – 30% (на разложение: СаСО ₃ - 64%)													
1 : 3	21,62	13,40	9,53	42,27	21,00	1,71	0,79	7,82	1,95	61,98	44,07	49,68	-
1 : 4	21,69	13,57	9,61	42,11	21,28	1,65	0,70	7,76	1,94	62,56	44,30	50,53	-
1 : 5	21,76	13,65	9,74	41,97	21,69	1,47	0,61	7,68	1,93	62,73	44,76	51,68	-
1 : 7	21,81	13,70	9,80	41,73	22,06	1,40	0,57	7,50	1,91	62,81	44,93	52,86	-
1 : 10	21,85	13,77	9,86	41,49	22,35	1,32	0,52	7,44	1,89	63,02	45,12	53,87	-
при норме ННО ₃ на разложение СаО – 35% (на разложение: СаСО ₃ - 75%)													
1 : 3	21,89	14,04	9,96	41,19	21,21	1,97	0,86	6,55	1,88	64,14	45,50	51,49	0,55
1 : 4	21,98	14,18	10,05	40,98	21,64	1,80	0,80	6,49	1,86	64,51	45,72	52,80	1,16
1 : 5	22,02	14,28	10,12	40,71	21,78	1,69	0,74	6,40	1,85	64,85	45,96	53,50	1,45
1 : 7	22,09	14,37	10,20	40,51	21,95	1,56	0,69	6,29	1,83	65,05	46,17	54,18	1,97
1 : 10	22,13	14,54	10,29	40,19	22,15	1,49	0,61	6,11	1,82	65,70	46,49	55,11	2,41

продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO₃ на разложение CaO – 40% (на разложение: CaCO₃ - 88%)													
1 : 3	22,19	14,76	10,46	39,89	21,20	2,23	0,92	5,88	1,79	66,51	47,14	53,14	3,62
1 : 4	22,27	14,88	10,65	39,56	21,48	2,19	0,89	5,80	1,77	66,81	47,82	54,29	4,76
1 : 5	22,40	15,05	10,77	39,28	21,69	2,09	0,80	5,71	1,75	67,18	48,08	55,22	5,19
1 : 7	22,56	15,31	10,92	39,12	21,83	1,89	0,73	5,54	1,73	67,86	48,40	55,80	5,83
1 : 10	22,69	15,47	11,05	39,01	21,98	1,67	0,69	5,42	1,71	68,17	48,70	56,34	6,39
при норме HNO₃ на разложение CaO – 45% (на разложение: CaCO₃ - 96%)													
1 : 3	23,25	16,01	11,40	38,86	21,18	2,37	1,04	4,79	1,67	68,86	49,03	54,50	6,91
1 : 4	23,33	16,19	11,50	38,64	21,31	2,33	0,99	4,70	1,65	69,39	49,29	55,15	7,32
1 : 5	23,56	16,36	11,68	38,49	21,52	2,27	0,91	4,59	1,63	69,44	49,57	55,91	7,95
1 : 7	23,61	16,44	11,73	38,21	21,63	2,21	0,85	4,45	1,62	69,63	49,68	56,61	8,25
1 : 10	23,74	16,61	11,82	38,09	21,74	2,15	0,79	4,26	1,60	69,96	49,79	57,07	8,69
при норме HNO₃ на разложение CaO – 50% (на разложение: CaCO₃ - 107%)													
1 : 5	22,90	17,30	12,32	36,81	21,18	3,11	1,32	3,50	1,54	75,55	53,80	57,53	21,05

Таблица 2.6

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из фосфоритовой муки (17,52% P_2O_5)

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{усл.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{усл.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{усл.}}$: $CaO_{\text{общ.}}$ по лим. к-те, %	Степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу, %
	$P_2O_{5\text{общ.}}$	$P_2O_{5\text{усл.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{усл.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{общ.}}$	$CaO_{\text{усл.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{общ.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO_3 на разложение CaO – 32% (на разложение: $CaCO_3$ - 80%)													
1 : 3	22,06	14,62	10,38	40,04	28,01	3,72	0,60	6,38	1,81	66,27	47,05	69,95	-
1 : 4	22,11	14,74	10,44	39,80	27,88	3,68	0,57	6,34	1,80	66,66	47,22	70,07	-
1 : 5	22,19	14,80	10,52	39,72	27,85	3,55	0,55	6,28	1,79	66,69	47,40	70,11	-
1 : 7	22,38	14,95	10,64	39,83	27,95	3,49	0,52	6,23	1,78	66,80	47,54	70,17	-
1 : 10	22,45	15,12	10,72	39,73	27,89	3,38	0,50	6,19	1,77	67,35	47,75	70,20	-
при норме HNO_3 на разложение CaO – 36% (на разложение : $CaCO_3$ - 90%)													
1 : 3	22,80	15,65	11,25	40,00	28,48	3,82	0,65	5,42	1,75	68,64	49,34	71,20	0,75
1 : 4	22,96	15,77	11,37	39,77	28,34	3,76	0,64	5,37	1,73	68,68	49,52	71,26	0,79
1 : 5	23,21	15,95	11,52	39,70	28,31	3,64	0,63	5,34	1,71	68,72	49,63	71,31	0,86
1 : 7	23,46	16,13	11,66	39,64	28,28	3,57	0,60	5,28	1,69	68,75	49,70	71,34	0,90
1 : 10	23,65	16,32	11,77	39,50	28,21	3,48	0,57	5,20	1,67	69,00	49,77	71,42	1,32

продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO₃ на разложение CaO – 40% (на разложение : CaCO₃ - 100%)													
1 : 3	24,05	17,55	12,07	39,82	28,69	3,91	0,69	4,73	1,65	72,97	50,19	72,07	4,50
1 : 4	24,17	17,65	12,15	39,71	28,65	3,88	0,67	4,68	1,64	73,02	50,27	72,15	4,95
1 : 5	24,20	17,71	12,20	39,67	28,66	3,84	0,65	4,60	1,64	73,12	50,39	72,25	5,25
1 : 7	24,29	17,81	12,33	39,59	28,65	3,79	0,59	4,53	1,63	73,32	50,76	72,36	5,76
1 : 10	24,35	17,89	12,42	39,50	28,63	3,62	0,57	4,39	1,62	73,49	51,00	72,48	5,99
при норме HNO₃ на разложение CaO – 44% (на разложение: CaCO₃ - 110%)													
1 : 3	24,32	18,08	13,06	39,51	29,03	3,98	0,75	4,09	1,62	74,34	53,69	73,47	9,15
1 : 4	24,34	18,13	13,09	39,44	28,99	3,92	0,72	4,00	1,62	74,38	53,77	73,50	9,32
1 : 5	24,37	18,19	13,13	39,38	28,93	3,87	0,68	3,92	1,61	74,64	53,87	73,46	10,09
1 : 7	24,40	18,25	13,19	39,32	28,89	3,80	0,66	3,84	1,61	74,79	54,06	73,47	10,45
1 : 10	24,42	18,34	13,21	39,27	28,85	3,71	0,64	3,72	1,61	75,10	54,09	73,46	11,28
при норме HNO₃ на разложение CaO – 48% (на разложение: CaCO₃ - 120%)													
1 : 3	23,21	17,47	12,55	39,20	29,15	4,11	0,83	3,28	1,68	75,27	54,07	74,37	12,16
1 : 4	23,31	17,56	12,61	39,00	29,03	4,02	0,80	3,23	1,67	75,33	54,09	74,43	12,45
1 : 5	23,35	17,60	12,67	38,89	28,97	3,93	0,77	3,19	1,66	75,37	54,26	74,49	12,51
1 : 7	23,39	17,66	12,73	38,80	28,90	3,87	0,72	3,17	1,66	75,50	54,42	74,48	12,78
1 : 10	23,43	17,73	12,77	38,72	28,79	3,79	0,68	3,15	1,65	75,67	54,50	74,35	13,33

Таблица 2.7

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из фосфоритовой муки (18,7% P_2O_5)

Соотно- шение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									P ₂ O ₅ у _{св.} : P ₂ O ₅ о _{бщ.} по ЛИМ. к-те, %	P ₂ O ₅ у _{св.} : P ₂ O ₅ о _{бщ.} по тр. Б, %	СаО _{у_{св.}} : СаО _{о_{бщ.}} по ЛИМ. к-те, %	Степень перехода P ₂ O ₅ в жидкую фазу, %
	P ₂ O ₅ о _{бщ.}	P ₂ O ₅ у _{св.} по ЛИМ. к-те	P ₂ O ₅ у _{св.} по тр. Б	СаО _{о_{бщ.}}	СаО _{у_{св.}}	СаО _{во_{дн.}}	N _{о_{бщ.}}	CO ₂	СаО: P ₂ O ₅				
при норме HNO ₃ на разложение СаО – 32% (на разложение: СаСО ₃ - 80%)													
1 : 3	23,75	15,96	11,52	41,75	29,31	1,28	0,65	4,40	1,75	67,20	48,50	70,20	3,99
1 : 4	23,82	16,01	11,59	41,23	28,99	1,23	0,64	4,35	1,73	67,21	48,65	70,31	4,11
1 : 5	23,86	16,12	11,66	41,11	28,90	1,20	0,63	4,29	1,72	67,56	48,87	70,30	4,49
1 : 7	23,93	16,23	11,74	40,97	28,85	1,18	0,62	4,21	1,71	67,82	49,06	70,41	4,63
1 : 10	23,97	16,33	11,80	40,90	28,79	1,15	0,60	4,18	1,70	68,13	49,23	70,39	4,94
при норме HNO ₃ на разложение СаО – 36% (на разложение: СаСО ₃ - 90%)													
1 : 3	24,01	16,65	12,11	40,94	29,72	1,61	0,71	4,11	1,70	69,34	50,44	72,61	7,04
1 : 4	24,09	16,72	12,20	40,85	29,67	1,57	0,69	4,09	1,69	69,40	50,64	72,63	7,45
1 : 5	24,22	16,83	12,29	40,77	29,64	1,50	0,68	4,02	1,68	69,48	50,74	72,70	7,89
1 : 7	24,45	17,09	12,42	40,65	29,60	1,43	0,66	3,93	1,66	69,89	50,79	72,81	8,09
1 : 10	24,72	17,45	12,59	40,49	29,55	1,32	0,64	3,87	1,64	70,59	50,93	72,98	8,32
при норме HNO ₃ на разложение СаО – 40% (на разложение: СаСО ₃ - 100%)													
1 : 3	26,05	18,75	13,71	40,25	29,57	1,79	0,75	3,49	1,55	71,97	52,63	73,47	8,82
1 : 4	26,10	18,80	13,76	40,07	29,51	1,72	0,73	3,42	1,53	72,03	52,72	73,64	9,03
1 : 5	26,19	18,88	13,84	39,92	29,47	1,67	0,70	3,37	1,52	72,09	52,84	73,82	9,95
1 : 7	26,21	18,93	13,89	39,87	29,40	1,63	0,69	3,30	1,52	72,22	52,99	73,74	10,59
1 : 10	26,28	18,99	13,95	39,75	29,35	1,55	0,67	3,26	1,51	72,26	53,08	73,84	11,77

Таблица 2.8

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из мытого сушеного концентрата (18,22% P₂O₅)

Соотно- шение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									P ₂ O ₅ усл. : P ₂ O ₅ общ. по лим. к-те, %	P ₂ O ₅ усл. : P ₂ O ₅ общ. по тр. Б, %	CaO _{усл.} : CaO _{общ.} по лим. к-те, %	Степень перехода P ₂ O ₅ в жидкую фазу, %
	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усл. по лим. к-те	P ₂ O ₅ усл. по тр. Б	CaO _{общ.}	CaO _{усл.}	CaO _{водн.}	N _{общ.}	CO ₂	CaO: P ₂ O ₅				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO ₃ на разложение CaO – 30% (на разложение: CaCO ₃ - 74%)													
1 : 3	23,15	14,68	10,55	43,16	23,09	1,49	1,38	6,70	1,86	63,41	45,57	53,49	1,39
1 : 4	23,35	14,82	10,67	43,03	23,30	1,36	1,31	6,59	1,84	63,46	45,70	54,14	1,55
1 : 5	23,50	14,99	10,80	42,88	23,35	1,22	1,26	6,50	1,82	63,78	45,96	54,45	1,71
1 : 7	23,80	15,26	11,01	42,84	23,41	1,02	1,19	6,44	1,80	64,11	46,26	54,64	1,87
1 : 10	23,91	15,45	11,20	42,80	23,59	0,89	1,09	6,37	1,79	64,61	46,84	55,11	2,01
при норме HNO ₃ на разложение CaO – 35% (на разложение: CaCO ₃ - 86%)													
1 : 3	24,18	15,55	11,33	42,55	23,97	1,62	1,40	5,41	1,76	64,31	46,85	56,33	2,19
1 : 4	24,45	15,98	11,48	42,78	24,21	1,53	1,28	5,37	1,75	65,35	46,95	56,59	2,48
1 : 5	24,69	16,31	11,64	42,71	24,34	1,40	1,20	5,30	1,73	66,05	47,14	56,98	2,69
1 : 7	24,74	16,63	11,76	42,56	24,31	1,28	1,10	5,21	1,72	67,22	47,53	57,12	3,17
1 : 10	24,81	16,77	11,91	42,18	24,18	1,09	0,91	5,08	1,70	67,59	48,00	57,32	3,49

продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO₃ на разложение CaO – 40% (на разложение: CaCO₃ - 98%)													
1 : 3	25,09	17,09	12,09	42,15	24,19	1,78	1,48	4,33	1,68	68,11	48,18	57,39	4,78
1 : 4	25,37	17,39	12,31	42,11	24,26	1,62	1,41	4,28	1,66	68,54	48,52	57,61	5,88
1 : 5	25,50	17,59	12,56	41,82	24,20	1,50	1,25	4,19	1,64	68,98	49,25	57,86	6,42
1 : 7	25,66	17,84	12,70	41,57	24,12	1,35	1,12	4,07	1,62	69,52	49,49	58,02	7,05
1 : 10	25,72	18,10	12,81	41,41	24,10	1,19	1,00	4,00	1,61	70,37	49,80	58,19	7,65
при норме HNO₃ на разложение CaO – 45% (на разложение: CaCO₃ - 110%)													
1 : 3	25,81	18,18	12,86	41,30	24,06	1,80	1,51	3,89	1,60	70,43	49,82	58,25	8,21
1 : 4	25,92	18,28	12,93	41,21	24,06	1,76	1,41	3,80	1,59	70,52	49,88	58,38	8,89
1 : 5	26,04	18,38	13,05	41,15	24,10	1,70	1,30	3,71	1,58	70,58	50,11	58,56	9,32
1 : 7	26,18	18,47	13,16	41,10	24,12	1,54	1,22	3,65	1,57	70,55	50,26	58,68	9,76
1 : 10	26,28	18,60	13,24	41,00	24,11	1,39	1,11	3,56	1,56	70,77	50,38	58,80	10,11
при норме HNO₃ на разложение CaO – 50% (на разложение: CaCO₃ - 122%)													
1 : 5	25,39	18,37	13,00	37,22	22,39	1,73	1,35	3,10	1,49	72,35	51,20	60,15	30,12

Таблица 2.9

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из минерализованной массы

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{усл.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{усл.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{усл.}}$: $CaO_{\text{общ.}}$ по лим. к-те, %	Степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу, %
	$P_2O_{5\text{общ.}}$	$P_2O_{5\text{усл.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{усл.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{общ.}}$	$CaO_{\text{усл.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{общ.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO_3 на разложение CaO – 30% (на разложение: $CaCO_3$ - 71%)													
1 : 3	18,61	11,30	7,67	41,54	20,86	1,96	0,61	6,80	2,23	60,72	41,21	50,21	0,77
1 : 4	18,70	11,41	7,79	41,37	20,95	1,90	0,56	6,71	2,21	61,02	41,66	50,64	0,89
1 : 5	18,75	11,53	7,91	41,29	21,05	1,85	0,50	6,68	2,20	61,49	42,18	50,98	0,98
1 : 7	18,78	11,65	8,09	41,13	21,17	1,77	0,43	6,54	2,19	62,03	43,08	51,47	1,08
1 : 10	18,81	11,69	8,18	40,91	21,59	1,70	0,39	6,44	2,17	62,15	43,48	52,77	1,25
при норме HNO_3 на разложение CaO – 35% (на разложение: $CaCO_3$ - 83%)													
1 : 3	18,92	11,85	8,22	40,79	21,25	2,11	0,70	5,69	2,15	62,63	43,44	52,09	1,39
1 : 4	19,01	11,97	8,37	40,56	21,52	2,03	0,66	5,61	2,13	62,96	44,03	53,06	1,87
1 : 5	19,17	12,09	8,50	40,39	21,71	1,97	0,61	5,55	2,11	63,06	44,34	53,75	2,06
1 : 7	19,32	12,33	8,77	40,21	22,11	1,90	0,55	5,42	2,08	63,82	45,39	54,98	2,87
1 : 10	19,54	12,57	9,00	40,04	22,44	1,83	0,49	5,31	2,05	64,33	46,06	56,04	3,25

продолжение таблицы 2.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
при норме HNO₃ на разложение CaO – 40% (на разложение: CaCO₃ - 95%)													
1 : 3	19,70	12,87	9,43	39,87	21,62	3,31	0,89	4,42	2,02	65,33	47,87	54,22	4,55
1 : 4	19,90	13,24	9,57	39,70	21,88	2,24	0,86	4,35	1,99	66,53	48,09	55,11	5,69
1 : 5	20,02	13,47	9,72	39,58	22,09	2,16	0,81	4,27	1,98	67,28	48,55	55,81	6,01
1 : 7	20,11	13,62	9,85	39,42	22,12	2,09	0,77	4,20	1,96	67,73	48,98	56,11	6,78
1 : 10	20,30	13,87	9,99	39,29	22,18	2,00	0,71	4,12	1,93	68,32	49,21	56,45	7,11
при норме HNO₃ на разложение CaO – 45% (на разложение: CaCO₃ - 107%)													
1 : 3	20,50	13,70	9,95	39,13	21,59	2,50	1,00	3,31	1,91	66,83	48,53	55,17	7,89
1 : 4	20,72	13,99	10,14	39,01	21,75	2,41	0,96	3,24	1,88	67,52	48,94	55,75	8,09
1 : 5	20,93	14,33	10,28	38,89	21,82	2,30	0,90	3,17	1,86	68,46	49,12	56,10	8,25
1 : 7	21,07	14,57	10,46	38,71	21,95	2,19	0,82	3,10	1,84	69,15	49,64	56,70	8,45
1 : 10	21,20	14,84	10,57	38,50	22,00	2,09	0,76	3,01	1,82	70,00	49,86	57,14	8,81
при норме HNO₃ на разложение CaO – 60% (на разложение: CaCO₃ - 143%)													
1 : 5	22,12	16,02	11,05	32,07	22,45	3,95	1,89	2,10	1,45	72,42	49,95	70,00	24,80

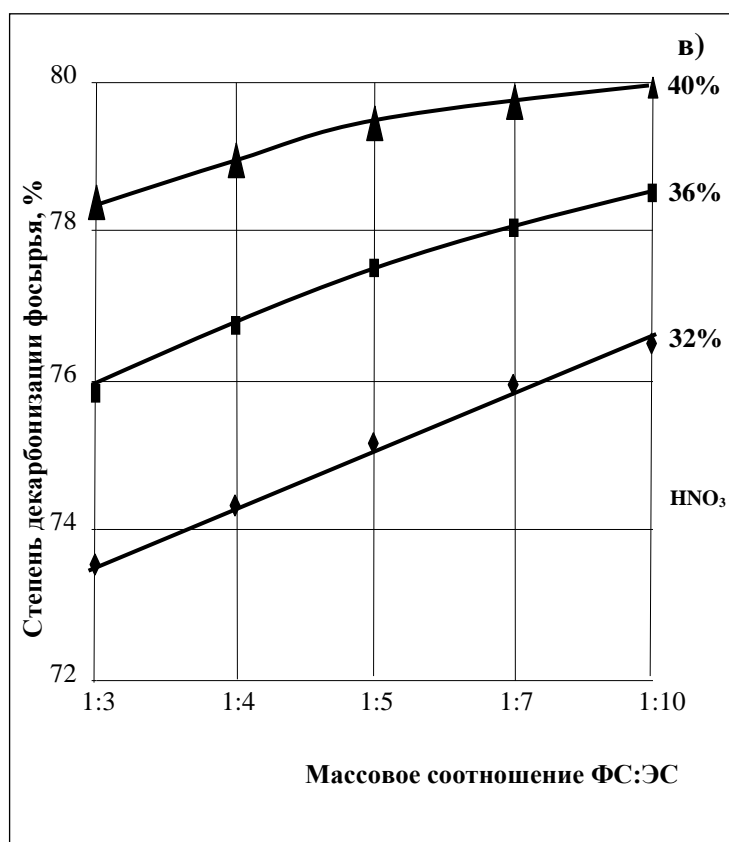
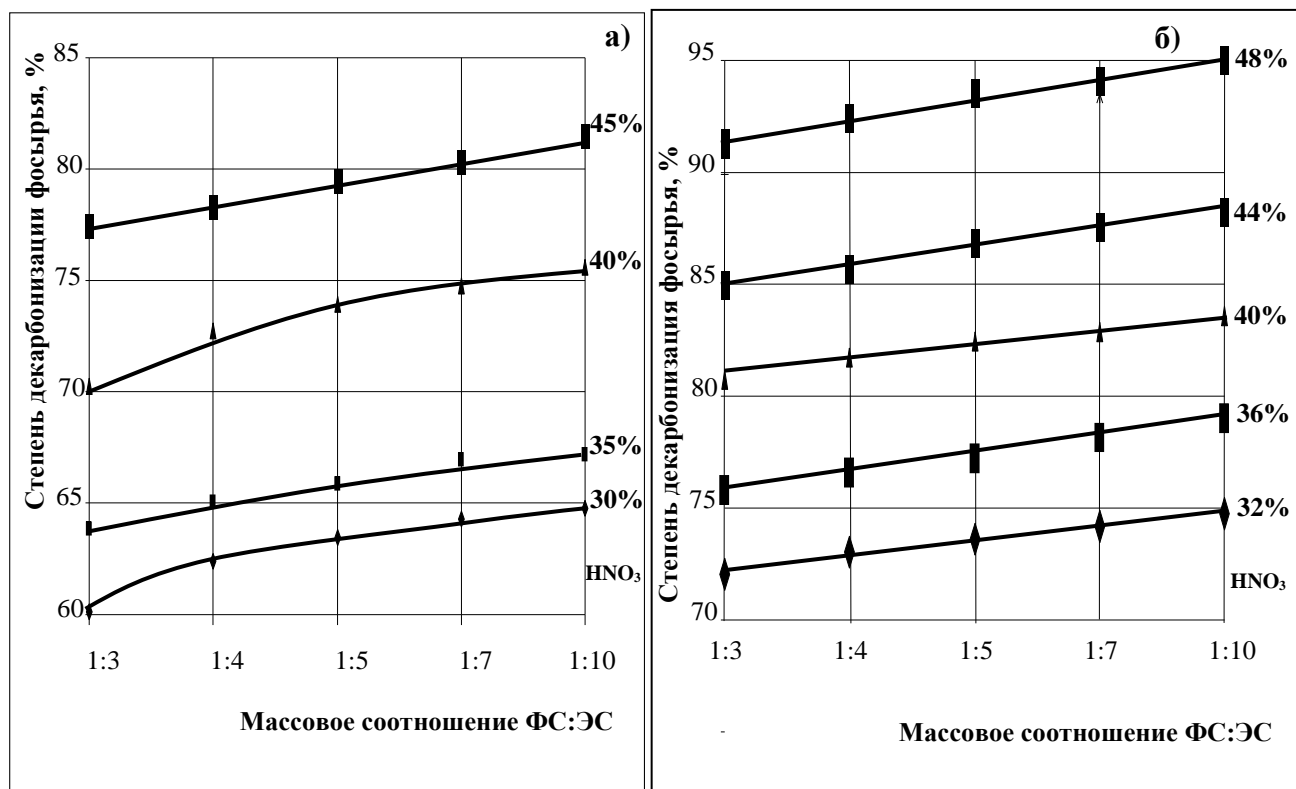


Рис. 2.6. Степень декарбонизации фосфатного сырья в зависимости от массового соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты (от стехиометрии на разложение СаО в сырье). Фосфоритовая мука: а - 16,60% P₂O₅; б - 17,52% P₂O₅; в - 18,7% P₂O₅.

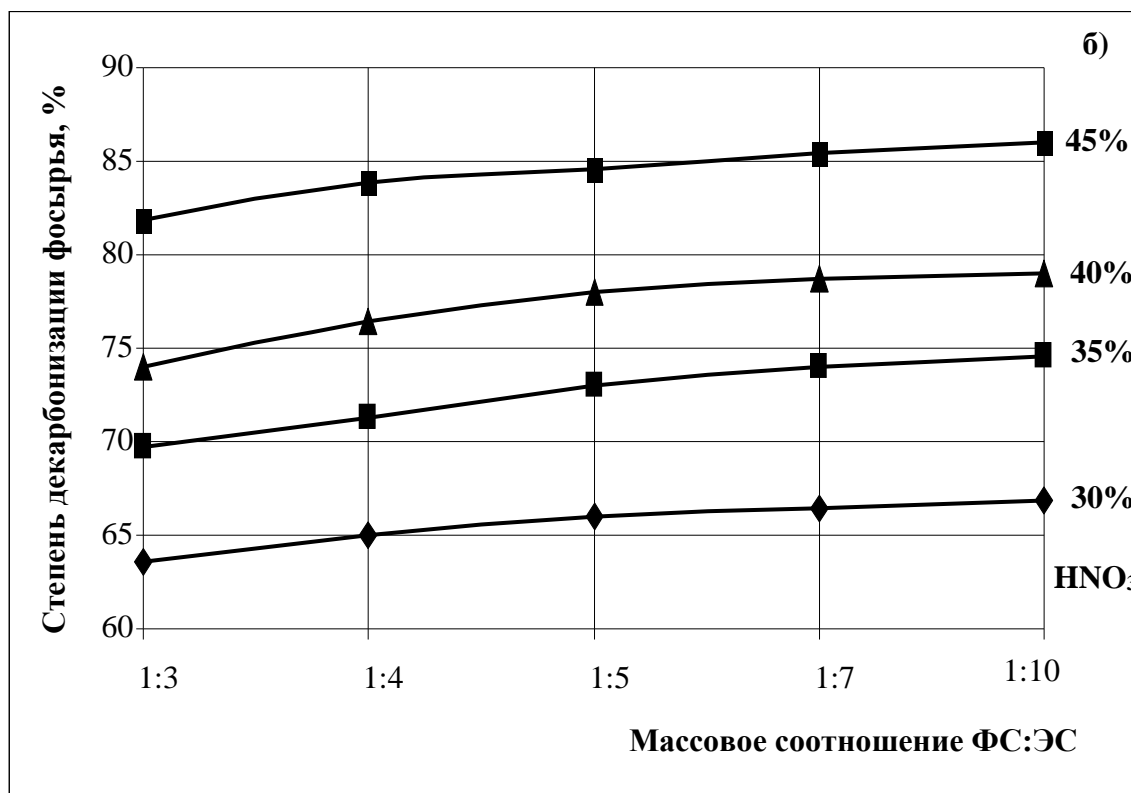
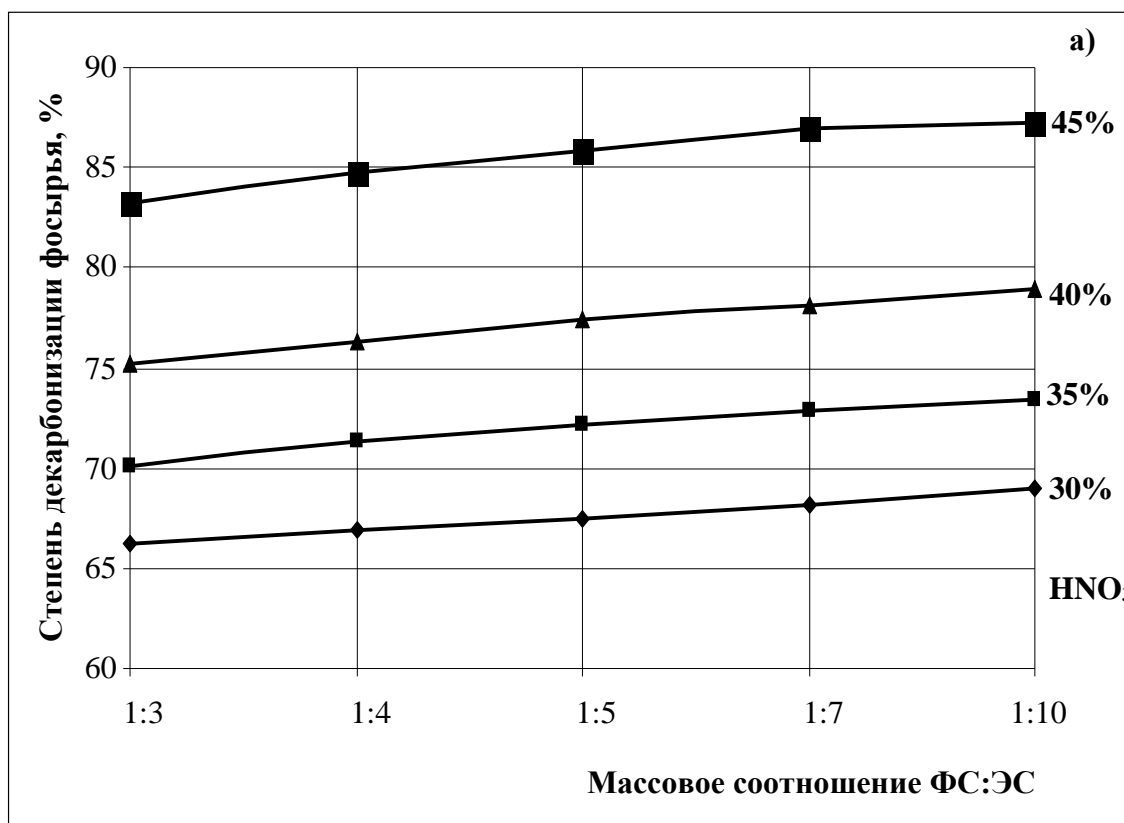


Рис. 2.7. Степень декарбонизации фосфатного сырья в зависимости от массового соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты (от стехиометрии на разложение СаО в сырье). Фосфатное сырье: а - мытый сушеный фосфоконцентрат; б - минерализованная масса.

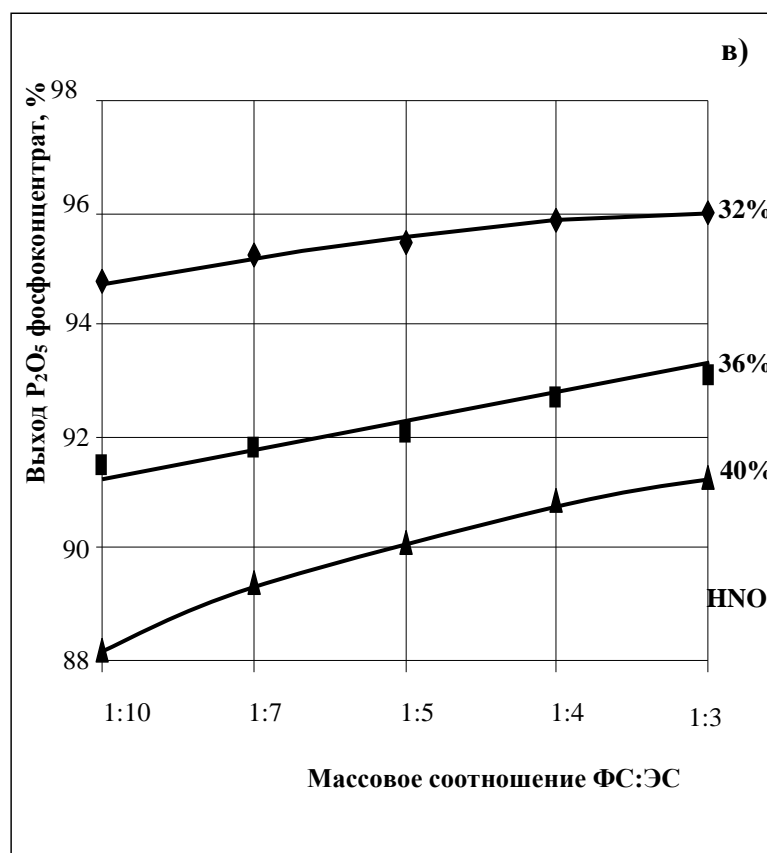
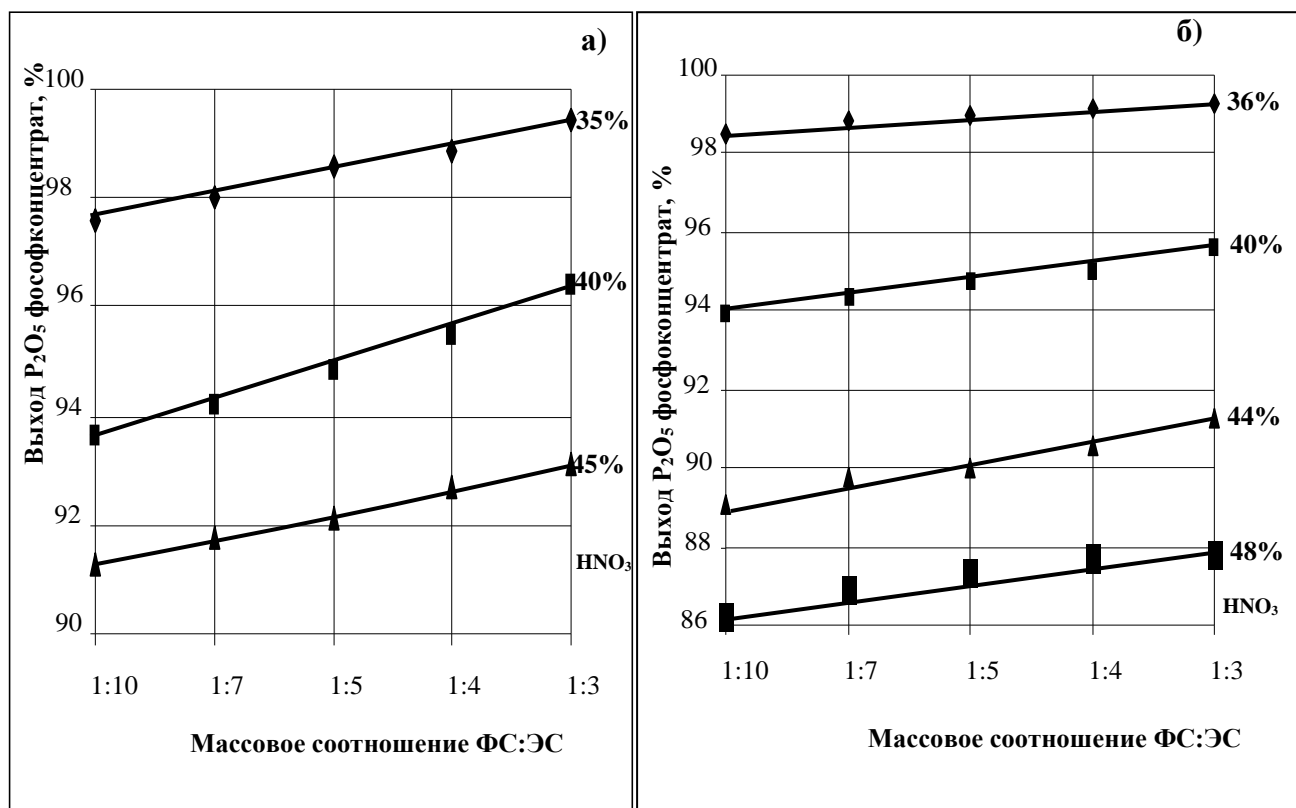


Рис. 2.8. Выход P_2O_5 в фосфоконцентрат в зависимости от соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты (от стехиометрии на разложение СаО в сырье). Фосфоритовая мука: а - 16,60% P_2O_5 ; б - 17,52% P_2O_5 ; в - 18,7% P_2O_5 .

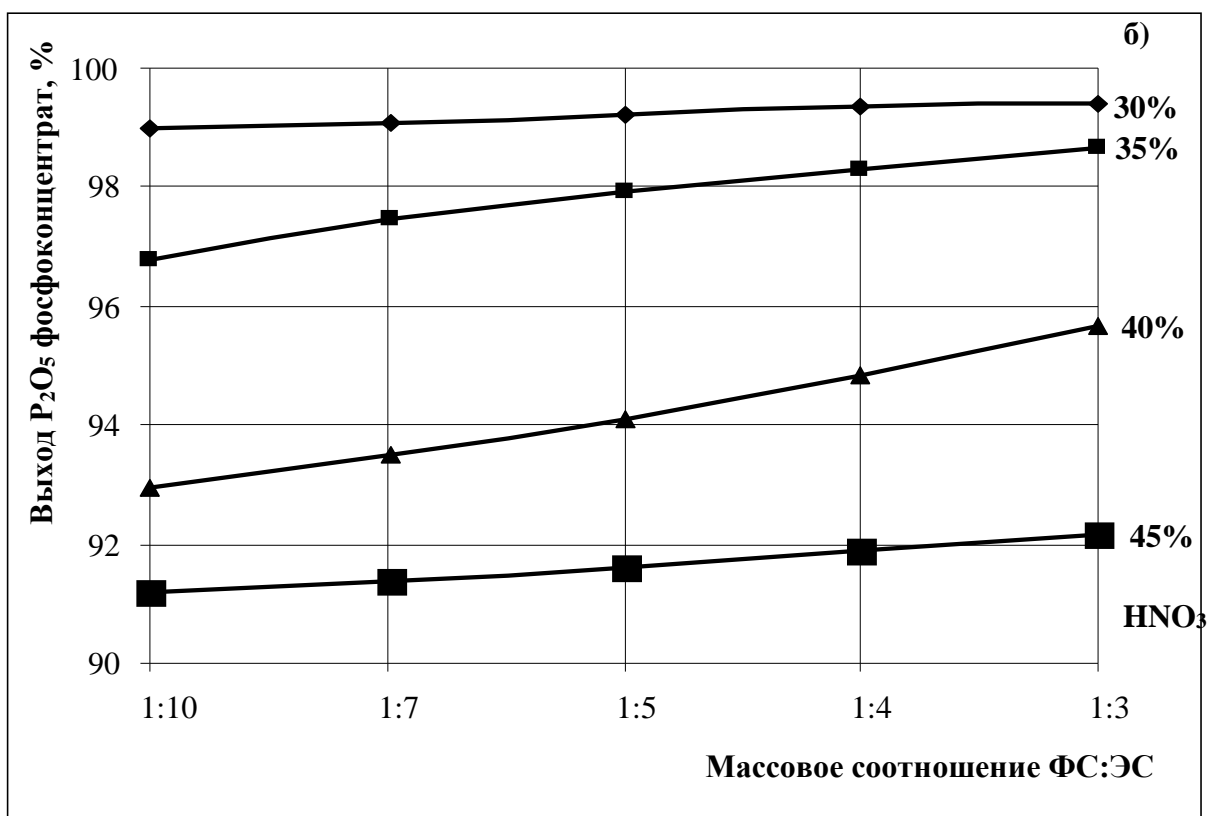
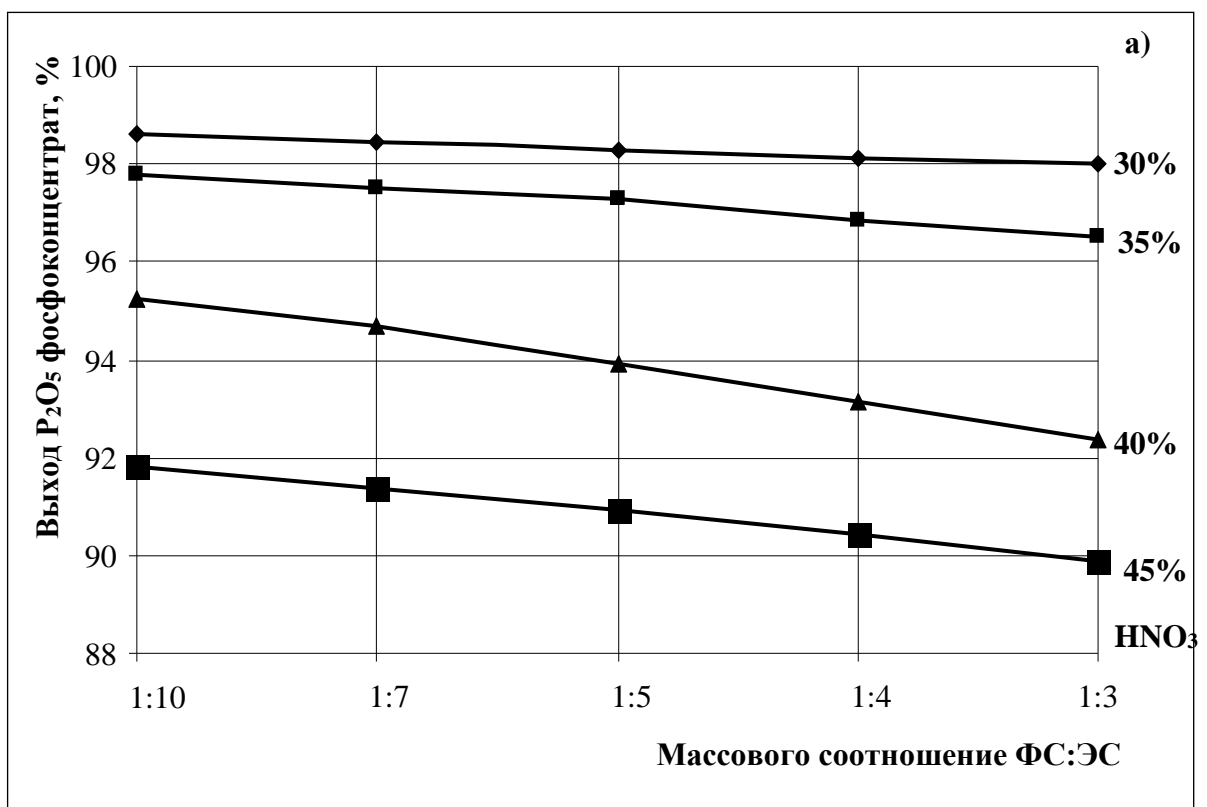


Рис. 2.9. Выход P_2O_5 в фосфоконцентрат в зависимости от соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты (от стехиометрии на разложение CaO в сырье). Фосфатное сырье: а - мытый сушеный фосфоконцентрат; б - минерализованная масса.

которые по составу отличаются между собой (табл. 2.5-2.7). Чем выше норма кислоты, тем ниже содержание CO_2 и тем выше содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате. Так, из табл. 2.5 видно, что из первого образца фосфоритовой муки при массовом соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : 5$ с увеличением нормы азотной кислоты от 30 до 45% (от стехиометрии на CaO) содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ в фосфоконцентрате возрастает с исходного 16,60% от 21,76 до 23,56%, содержание CO_2 падает с исходного 17,23% от 7,68 до 4,59%. При этом степень декарбонизации фосфатного сырья увеличивается от 63,5 до 79% (рис. 2.6-а.). А кальциевый модуль снижается с исходного 2,84 от 1,93 до 1,63. Весовое соотношение $\text{ФС} : \text{ЭС}$ очень незначительно влияет на содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате. Например, с возрастанием количества ЭС, т.е. с изменением соотношения $\text{ФС} : \text{ЭС}$ от 1 : 3 до 1 : 10 содержание P_2O_5 в фосфоконцентратах увеличивается всего от 21,62 до 21,85; от 21,89 до 22,13; от 22,19 до 22,69 и от 23,25 до 23,74% соответственно для норм HNO_3 – 30, 35, 40 и 45%. Кальциевый модуль соответственно меняется от 1,95 до 1,89; от 1,88 до 1,82; от 1,79 до 1,71 и от 1,67 до 1,60. Следует отметить, что при обработке данной фосмуки 30 %-ной азотной кислотой фосфатный минерал сырья не разлагается, но при остальных изучаемых нормах азотной кислоты наблюдается переход P_2O_5 в жидкую фазу. Причем с их увеличением он возрастает. Так, при соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : (3-10)$ увеличение нормы HNO_3 от 35 до 45 % от стехиометрии приводит к повышению степени перехода P_2O_5 в жидкую фазу от 0,55-2,41 до 6,91-8,69%. А при норме HNO_3 – 50% и соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : 5$ этот переход составляет уже 21,05%. То есть выход P_2O_5 в фосфоконцентрат снижается от 99,45 до 78,95% [80, С.37-40]. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в процессе декарбонизации фосфатного сырья азотной кислотой наряду с карбонатом кальция фосфатный минерал разлагается с образованием водорастворимого монокальцийфосфата, который вместе с нитратом кальция переходит в жидкую фазу. Изменение выхода P_2O_5 в фосфоконцентрат для различных видов фосфатного сырья

Центральных Кызылкумов в зависимости от нормы HNO_3 и соотношения ФС : ЭС хорошо просматривается на рис. 2.8 и 2.9.

Проведенные исследования по обогащению рядовой фосмуки, содержащей 17,52% P_2O_5 путем её декарбонизации азотной кислотой показывают (табл. 2.6), что при норме кислоты - 32% от стехиометрии на СаО (80% на разложение CaCO_3) и соотношении ФС : ЭС = 1 : 5 получается фосфоритный концентрат состава (вес. %): 22,19 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$; 14,80 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 10,52 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 39,72 СаО_{общ.}; 27,85 СаО_{усв.}; 3,55 СаО_{водн.}; 0,55 N и СаО : P_2O_5 = 1,79. В этом случае как показывают кривые рис. 2.6-б степень декарбонизации сырья составляет 73,5%. При этом переход P_2O_5 в жидкую фазу не происходит. Из табл. 2.6 видно, что показатели обогащения в основном зависят от расхода кислоты. С увеличением нормы кислоты качество фосфоконцентратов улучшается, т.е. возрастает содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, снижается содержание CO_2 и значение кальциевого модуля. Например, при норме кислоты – 40% (100 %-ная норма на разложение CaCO_3) и соотношении ФС : ЭС = 1 : 5 в получаемом фосфоконцентрате содержится (вес. %): 24,22 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$; 17,71 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 12,20; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 39,67 СаО_{общ.}; 28,66 СаО_{усв.}; 3,84 СаО_{водн.}; 0,65 N; СаО : P_2O_5 = 1,64, со степенью декарбонизации сырья – 82,5% (рис. 2.6-б). При этом выход P_2O_5 в фосфоконцентрат составляет 93,75% (рис. 2.8-б). Увеличение нормы азотной кислоты до 44% от стехиометрии, хотя улучшает показатели качества фосфоконцентрата (значение кальциевого модуля), но приводит к заметному снижению выхода P_2O_5 в фосфоконцентрат до 89,91% в связи с ростом перехода её в жидкую фазу (11,09%). Это связано, прежде всего, разложением фосфатного минерала в сырье. Оказалось, что при разложении фосмуки при 48 %-ной норме на СаО или 120%-ной норме на CaCO_3 азотной кислоты и соотношении ФС : ЭС – 1 : 5 в жидкую фазу переходит до 14,51% P_2O_5 в виде водорастворимого монокальцийфосфата, что снижает выход и содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате [81, С.5-11].

Следующие серии опытов проводили с использованием рядовой фосмуки состава (вес. %): 18,7 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 47,8 CaO; 15,3 CO_2 ; 2,05 SO_3 ; $CaO : P_2O_5 = 2,56$. Норму HNO_3 брали 32%, 36% и 40% в пересчете на CaO от стехиометрии, что соответствует разложению 80; 90 и 100% карбонатов в сырье [82, С.121-124]. Результаты приведены в табл. 2.7.

Данные рис. 2.6-в показывают, что степень декарбонизации фосфатного сырья с увеличением количества ЭС по отношению к ФС от 1 : 3 до 1 : 10 в зависимости от нормы HNO_3 возрастает в среднем на 4,0%. Степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу с увеличением количества ЭС также возрастает и в зависимости от взятой нормы HNO_3 соответственно составляет от 3,99 до 4,94%, от 7,04 до 8,32% и от 8,82 до 11,77% для нормы кислоты 80, 90 и 100% (табл. 2.7). Результаты лабораторных опытов показывают, что весовое соотношение ФС : ЭС незначительно влияет на содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате. Например, с изменением соотношения ФС : ЭС от 1 : 3 до 1 : 10, т.е. с возрастанием количества органического растворителя содержание P_2O_5 в образцах фосфоконцентрата увеличивается всего от 23,75 до 23,97%, от 24,01 до 24,72 и от 26,05 до 26,28% соответственно для нормы HNO_3 - 32, 36 и 40% на CaO. Необходимо отметить, что при сернокислотной экстракции фосфоритов помимо содержания P_2O_5 и CaO : P_2O_5 немаловажным фактором является и содержание CO_2 в фосфоконцентрате.

С учетом вышеуказанных факторов рекомендуются следующие оптимальные условия ведения процесса обогащения для вышеуказанного фосфорита: норма HNO_3 – 36-40% от стехиометрии на CaO и соотношение ФС : ЭС = 1 : 5. При этом получается фосфоритный концентрат следующего состава (вес. %): для нормы 36% - $P_2O_{5\text{общ.}}$ 24,22; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те 16,83; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 12,29; $CaO_{\text{общ.}}$ 40,77; $CaO_{\text{усв.}}$ 29,64; $CaO_{\text{водн.}}$ 1,50; $CaO : P_2O_5 = 1,68$; а для нормы HNO_3 40 % - $P_2O_{5\text{общ.}}$ 26,19; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те 18,88; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 13,84; $CaO_{\text{общ.}}$ 39,92; $CaO_{\text{усв.}}$ 29,47; $CaO_{\text{водн.}}$ 1,67; $CaO : P_2O_5 = 1,52$. Такие фосфоконцентраты пригодны для сернокислотной экстракции с получением ЭФК и на её основе аммофоса.

Мытый сушеный фосфоконцентрат – это продукт Кызылкумского фосфоритового комбината, предназначенный как сырьё для производства простого аммонизированного суперфосфата на АО «Кокандский суперфосфатный завод». Это сырьё из-за низкого содержания фосфора (18,22% P_2O_5), высокого содержания карбонатов (14,9% CO_2) и кальциевого модуля ($CaO : P_2O_5 = 2,59$) не пригоден в качестве полноценного сырья для сернокислотной экстракции с получением экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса. Поэтому его необходимо обогащать, чтобы свести к минимуму содержание в нём нежелательных примесей, что было предпринято в настоящем исследовании [83, С.15-23]. Методика проведения опытов аналогична предыдущему. Состав высушенных фосфоритных концентратов, полученных на основе мытого сушеного фосфоконцентрата приведены в табл. 2.8.

Данные таблицы показывают, что с увеличением нормы HNO_3 от 30 до 45% на CaO содержание P_2O_5 в образцах фосфоконцентрата возрастает от 23,15 до 25,81; от 23,50 до 26,04; от 23,80 до 26,18 и от 23,91 до 26,28 % соответственно для массовых соотношений $ФС : ЭС$ равными 1 : 3; 1 : 5; 1 : 7 и 1 : 10. При этом в них содержание CO_2 уменьшается от 6,70 до 3,89; от 6,50 до 3,71; от 6,44 до 3,65 и от 6,37 до 3,56%, а значение кальциевого модуля снижается от 1,86 до 1,60; от 1,82 до 1,58; от 1,80 до 1,57 и от 1,79 до 1,56 соответственно. Независимо от нормы HNO_3 увеличение количества $ЭС$ не приводит к заметному возрастанию содержания P_2O_5 в фосфоконцентрате. Например, при норме - 40% увеличение массового соотношения $ФС : ЭС$ от 1 : 3 до 1 : 10 способствует росту содержания P_2O_5 всего лишь на 0,63%. Аналогичная картина наблюдается и при других нормах HNO_3 . В этом же случае увеличение нормы HNO_3 с одной стороны снижает значение кальциевого модуля, но с другой повышает степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу. В зависимости от условий опытов степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу составляет в пределах 1,39-10,11%. При этом выход P_2O_5 в фосфоконцентрат снижается по балансу от 98,61 до 89,89%. При норме HNO_3 – 50% и

соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : 5$ переход P_2O_5 в жидкую фазу достигает своего максимального значения – 30,12%. Этот фосфор желательно вернуть в твердую фазу, т.е. в состав фосфоконцентрата.

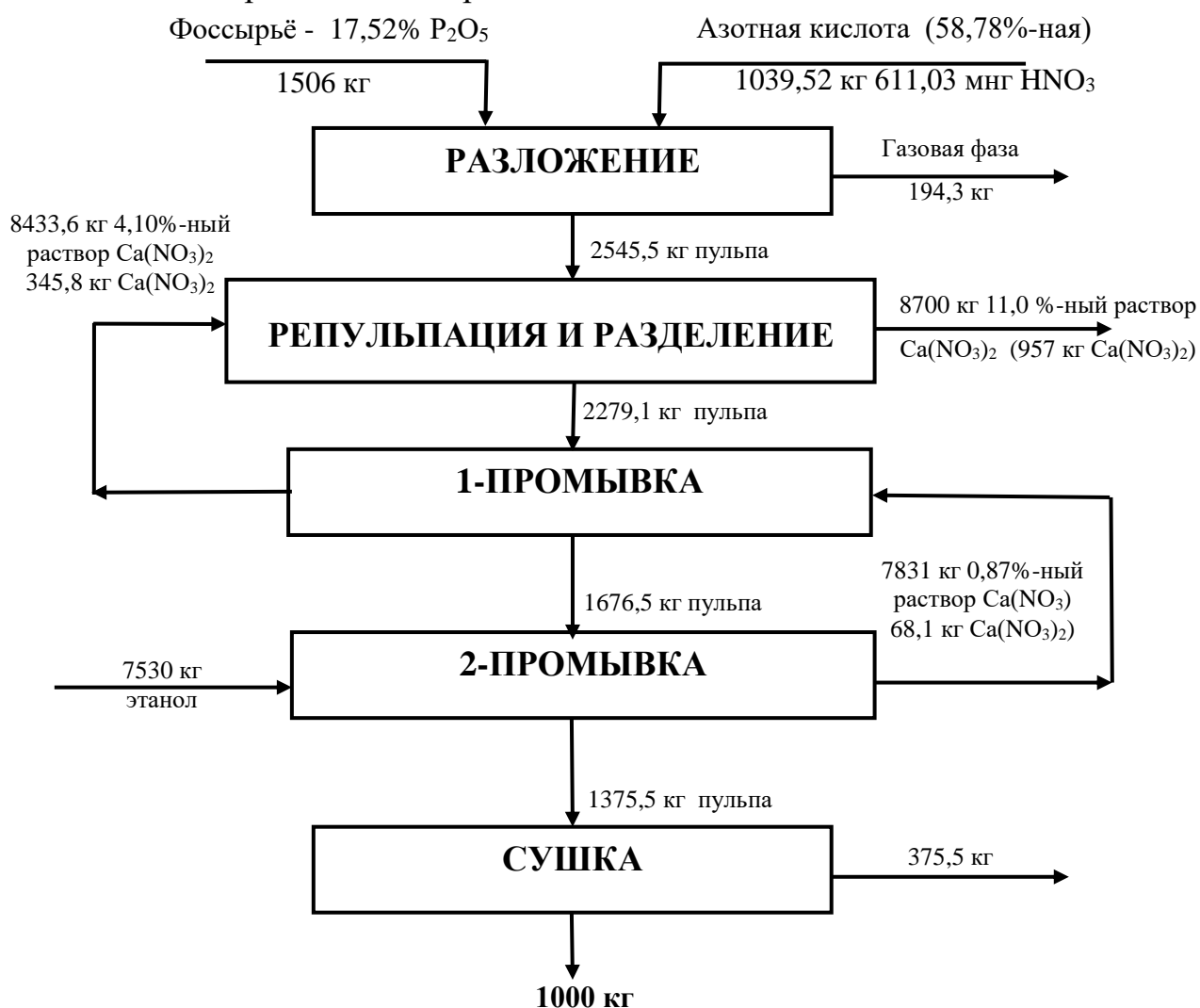
Химическое обогащение минерализованной массы – отхода Кызылкумского комбината состава (вес. %): 15,06% P_2O_5 ; 44,27% CaO ; 14,11% CO_2 ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,94$ азотной кислотой также превращает её в кондиционное фосфатное сырьё.

Так, при обогащении азотной кислотой соблюдением её нормы 30-45% от стехиометрии на разложение CaO в сырьё и соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС}$ от 1 : 3 до 1 : 10 получают фосфоритные концентраты, содержащие от 18,61 до 21,20% P_2O_5 , от 38,50 до 41,54% CaO , от 3,01 до 6,80% CO_2 и кальциевым модулем от 1,82 до 2,23. При обработке данного сырья с 35-45 %-ной нормой азотной кислоты от стехиометрии фосфатный минерал разлагается и переход P_2O_5 в жидкую фазу и в зависимости от соотношения $\text{ФС} : \text{ЭС}$ составляет 0,77-8,81%. При норме HNO_3 – 60% и соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : 5$ этот показатель увеличивается до 24,80% [84, С.5-11]. Увеличение соотношения $\text{ФС} : \text{ЭС}$ от 1 : 3 до 1 : 10 незначительно влияет на состав получаемого фосфоконцентрата, то есть содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате увеличивает всего от 18,61 до 18,81% и от 20,50 до 21,20% для нормы HNO_3 – 30 и 45% соответственно.

Следует отметить, что по разрабатываемому способу обогащения, чтобы достичь наиболее полного выщелачивания нитрата кальция из фосфоконцентрата и значительного снижения расхода ЭС для промывки, а также получения наиболее концентрированного спиртового раствора, содержащего нитрата кальция промывку обогащенного фосфоконцентрата предлагается осуществлять по противоточной схеме, достаточно имитирующей промышленные условия промывки фосфогипса на АО «Аммофос-Максам». Окончательно фосфоконцентрат промывается этиловым спиртом. Получившийся при этом слабый раствор нитрата кальция с этиловым спиртом подаётся на предпоследнюю промывку осадка фосфоконцентрата, в свою очередь полученный при этом более концентрированный по нитрату кальция

раствор возвращается на стадию репульпации нитрокальцийфосфатной массы для поддержания необходимого массового соотношения ФС : ЭС в нитратнокальцийфосфатной спиртовой суспензии (НКФСС). Первый по ходу разделения фильтрат НКФСС - наиболее концентрированный раствор нитрата кальция после отгонки из него ЭС направляется на переработку в целевые продукты.

Материальный поток процесса получения химически обогащенного фосфоконцентрата из фосфоритовой муки, содержащей 17,52% P_2O_5 схематически представлен на рис. 2.10.



Химический состав фосфоконцентрата (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ - 24,22;
 $P_2O_{5\text{усв. по трилону Б}}$ - 12,20; $P_2O_{5\text{усв. по лимонной кислоте}}$ - 17,71;
 $CaO_{\text{общ.}}$ - 39,67; $CaO_{\text{усв.}}$ - 28,66; $CaO_{\text{водн.}}$ - 3,84; N - 0,65.

Рис. 2.10. Материальный баланс процесса получения фосфоритного концентрата из рядовой Кызылкумской фосфоритовой муки при норме HNO_3 на CaO - 40% (на разложение 100% $CaCO_3$) и соотношении ФС : ЭС = 1 : 5.

Вышеперечисленные отличительные признаки предлагаемого метода обогащения по сравнению с действующей определяют безусловную эффективность, как самой схемы термического обогащения, так и схем дальнейшей переработки мытого обожженного фосфоконцентрата в фосфорсодержащие удобрения на перерабатывающих предприятиях.

Однако разрабатываемый способ обогащения карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов Центральных Кызылкумов имеет один недостаток: при извлечении карбоната кальция из фосфатного сырья азотной кислотой, хоть в меньшей степени происходит и разложение его фосфатного минерала с образованием водорастворимого $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ переходящего в жидкую фазу. Это ощутимо снижает выход и содержание P_2O_5 в фосфоконцентрате. Его необходимо вернуть в состав фосфоконцентрата, а это является предметом следующего исследования.

2.4. Химическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой в присутствии этилового спирта с последующей нейтрализацией нитрокальцийфосфатно-спиртовой суспензии аммиаком

С целью предотвращения потерь P_2O_5 в жидкую фазу, прежде чем разделить нитрокальцийфосфатно-спиртовую суспензию на жидкую и твердую фазы, предлагается её нейтрализовать аммиаком до значения $\text{pH} = 3$. В процессе аммонизации происходит взаимодействие между монофосфатом и нитратом кальция с аммиаком, в результате которого образуется дикальцийфосфат и нитрат аммония по реакции:



При этом дикальцийфосфат выпадает в осадок, и весь фосфор возвращается в состав фосфоконцентрата. Это дает возможность использовать для обогащения фосфатного сырья более высокую норму азотной кислоты и тем самым значительно снизить значение кальциевого модуля.

В лабораторных опытах норму азотной кислоты варьировали в диапазоне 50-80% от стехиометрии на CaO в сырье. Обработку фосфатного сырья азотной

кислотой проводили таким же образом, как в предыдущих опытах. После разложения к полученным кислым нитрокальцийфосфатным пульпам добавляли этиловый спирт при перемешивании в течение 3-4 мин. Весовое соотношение ФС : ЭС варьировали в пределах 1 : (3–10). Образовавшуюся нитрофосфатно-спиртовую суспензию аммонизировали до $\text{pH} = 3$, после чего содержимое разделяли на жидкую и твердую фазы методом фильтрации под вакуумом. Влажный фосфоритный концентрат промывали спиртом от оставшегося нитрата кальция при массовом соотношении ФС : ЭС = 1 : 2. Влажные осадки высушивали при 100°C . Высушенные осадки подвергли химическому анализу по общеизвестным методикам. Результаты приведены в табл. 2.10-2.14 и на рис. 2.11 и 2.12.

Приведенные в табл. 2.10 данные показывают, что с разложением фосфоритовой муки состава (вес. %): 16,60 P_2O_5 ; 47,13 CaO; 17,23 CO_2 и CaO : $\text{P}_2\text{O}_5 = 2,84$ азотной кислотой при норме 50% и соотношении ФС : ЭС = 1 : 5 с последующей аммонизацией, фильтрацией и сушкой можно получить фосфоконцентрат с содержанием 24,66% P_2O_5 и кальциевым модулем 1,56; против значений содержания P_2O_5 и CaO : P_2O_5 в фосфоконцентрате без аммонизации – 22,90% и 1,54. Увеличение массового соотношения ФС : ЭС до 1 : 10 приводит к возрастанию содержания P_2O_5 в фосфоконцентрате, всего от 24,12 до 24,94%. Аналогичная картина наблюдается и при других нормах HNO_3 . Это свидетельствует о том, что соотношение ФС : ЭС незначительно влияет на качество фосфоконцентрата. Приведенные результаты показывают, что основным влияющим параметром на процесс обогащения является норма HNO_3 . Так, если при соотношении ФС : ЭС = 1 : 5 и норме HNO_3 - 60% получается фосфоконцентрат с содержанием 25,61% P_2O_5 , 37,10% CaO, 2,87% CO_2 и CaO : $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,45$, то при том же соотношении ФС : ЭС и норме HNO_3 80% получается фосфоконцентрат состава: 27,18% P_2O_5 , 34,72% CaO, 2,10% CO_2 и CaO : $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,28$.

При сернокислотной экстракции фосфатного сырья, помимо содержания P_2O_5 и CO_2 , основным показателем является кальциевый модуль.

Таблица 2.10

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из фосфосфоритовой муки (16,60% P_2O_5)

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{у.с.}}$: $CaO_{\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %
	$P_2O_{5\text{об.с.}}$	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{об.с.}}$	$CaO_{\text{у.с.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{об.с.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO_3 на разложение CaO – 40% (на разложение: $CaCO_3$ - 88%)												
1 : 3	22,51	11,93	7,91	40,65	16,81	2,23	0,94	5,82	1,90	52,99	35,14	41,35
1 : 4	22,74	12,13	8,13	40,48	17,06	2,19	0,91	5,73	1,88	53,34	35,75	42,14
1 : 5	22,80	12,32	8,32	40,36	17,22	2,09	0,84	5,66	1,86	54,03	36,49	42,66
1 : 7	22,86	12,43	8,51	40,28	17,35	1,89	0,77	5,50	1,84	54,37	37,22	43,07
1 : 10	23,09	12,57	8,70	40,11	17,47	1,67	0,71	5,39	1,81	54,44	37,67	43,55
при норме HNO_3 на разложение CaO – 45% (на разложение: $CaCO_3$ - 96%)												
1 : 3	23,45	12,63	9,02	39,81	17,87	2,37	1,06	4,70	1,79	53,86	38,46	44,88
1 : 4	23,42	12,77	9,26	39,64	17,93	2,33	1,02	4,64	1,77	54,52	39,54	45,23
1 : 5	23,60	12,90	9,41	39,51	17,99	2,27	0,96	4,51	1,75	54,66	39,87	45,53
1 : 7	23,71	12,99	9,65	39,42	18,10	2,21	0,89	4,39	1,74	54,79	40,70	45,91
1 : 10	23,84	13,27	9,87	39,11	18,27	2,15	0,80	4,19	1,70	55,66	41,40	46,71
при норме HNO_3 на разложение CaO – 50% (на разложение: $CaCO_3$ - 110%)												
1 : 3	24,12	13,95	10,41	38,83	19,04	2,29	1,07	3,65	1,61	57,83	43,16	49,03
1 : 4	24,46	14,16	10,68	38,65	19,09	2,25	1,00	3,60	1,58	57,89	43,66	49,39
1 : 5	24,66	14,29	10,77	38,47	19,19	2,23	0,96	3,52	1,56	57,95	43,67	49,88
1 : 7	24,82	14,43	10,85	37,78	19,57	2,20	0,90	3,42	1,52	58,14	43,71	51,80
1 : 10	24,94	14,61	10,93	37,51	19,66	2,18	0,82	3,33	1,50	58,58	43,82	52,41

продолжение таблицы 2.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO₃ на разложение CaO – 60% (на разложение: CaCO₃ - 132%)												
1 : 3	24,98	15,06	11,45	37,33	19,13	2,41	1,16	3,02	1,49	60,29	45,83	51,24
1 : 4	25,23	15,45	11,61	37,29	19,32	2,38	1,08	2,95	1,47	61,23	46,02	51,81
1 : 5	25,61	15,70	11,81	37,10	19,44	2,31	0,99	2,87	1,45	61,30	46,11	52,39
1 : 7	25,81	15,92	12,03	36,97	19,62	2,29	0,96	2,80	1,43	61,68	46,61	53,07
1 : 10	25,93	16,09	12,19	36,76	19,97	2,24	0,86	2,71	1,42	62,05	47,01	54,32
при норме HNO₃ на разложение CaO – 70% (на разложение: CaCO₃ - 154%)												
1 : 3	25,76	16,86	12,89	36,30	18,95	3,07	1,29	2,66	1,41	65,45	50,04	52,20
1 : 4	26,02	17,09	13,10	36,23	19,01	2,94	1,13	2,60	1,39	65,68	50,34	52,47
1 : 5	26,48	17,49	13,45	36,09	19,32	2,80	1,00	2,52	1,36	66,05	50,79	53,53
1 : 7	26,75	17,78	13,69	35,89	19,47	2,61	0,97	2,46	1,34	66,46	51,17	54,25
1 : 10	27,01	18,04	13,89	35,71	19,59	2,49	0,89	2,38	1,32	66,79	51,42	54,85
при норме HNO₃ на разложение CaO – 80% (на разложение: CaCO₃ - 176%)												
1 : 3	26,92	19,45	15,03	35,29	18,66	3,97	1,34	2,29	1,31	72,25	55,83	52,87
1 : 4	27,09	19,63	15,35	35,09	18,88	3,83	1,19	2,20	1,29	72,46	56,66	53,80
1 : 5	27,18	19,87	15,67	34,72	19,00	3,51	1,05	2,10	1,28	73,10	57,65	54,72
1 : 7	27,32	19,99	15,88	34,56	19,23	3,39	0,98	2,05	1,26	73,17	58,12	55,64
1 : 10	27,45	20,23	16,04	34,33	19,39	3,20	0,91	2,00	1,25	73,69	58,43	56,48

Таблица 2.11

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из фосфосфоритовой муки (17,52% P_2O_5)

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{усв.}}$: $CaO_{\text{общ.}}$ по лим. к-те, %
	$P_2O_{5\text{общ.}}$	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{общ.}}$	$CaO_{\text{усв.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{общ.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO_3 на разложение CaO – 40% (на разложение: $CaCO_3$ - 95%)												
1 : 3	24,15	13,61	9,60	40,39	17,33	2,10	1,32	4,11	1,67	56,35	39,75	42,91
1 : 4	24,21	13,67	9,72	40,32	17,42	2,06	1,31	4,03	1,66	56,46	40,15	43,20
1 : 5	24,28	13,75	9,83	40,28	17,50	2,00	1,29	3,92	1,65	56,63	40,48	43,44
1 : 7	24,32	13,84	9,91	40,22	17,61	1,95	1,27	3,84	1,65	56,90	40,75	43,78
1 : 10	24,38	13,92	10,05	40,12	17,73	1,90	1,25	3,71	1,64	57,09	41,22	44,19
при норме HNO_3 на разложение CaO – 45% (на разложение: $CaCO_3$ - 107%)												
1 : 3	24,55	14,32	10,60	40,02	18,26	2,22	1,40	3,61	1,63	58,33	43,18	45,63
1 : 4	24,62	14,43	10,69	39,96	18,24	2,20	1,38	3,52	1,62	58,61	43,42	45,64
1 : 5	24,71	14,62	10,78	39,90	18,22	2,18	1,36	3,46	1,61	58,76	43,62	45,66
1 : 7	24,80	14,71	10,85	39,82	18,20	2,14	1,35	3,40	1,60	59,31	43,75	45,70
1 : 10	24,92	14,80	11,04	39,75	18,18	2,12	1,33	3,33	1,59	59,39	44,30	45,73
при норме HNO_3 на разложение CaO – 50% (на разложение: $CaCO_3$ - 119%)												
1 : 3	25,88	15,42	11,56	38,71	19,16	2,32	1,49	3,01	1,49	59,58	44,66	49,49
1 : 4	25,95	15,50	11,63	38,40	19,08	2,30	1,48	2,92	1,48	59,73	44,81	49,68
1 : 5	26,20	15,69	11,77	38,25	19,04	2,28	1,46	2,80	1,46	59,88	44,92	49,77
1 : 7	26,32	15,77	11,85	38,16	19,02	2,24	1,45	2,69	1,45	59,91	45,02	49,84
1 : 10	26,40	15,86	11,94	37,75	18,91	2,19	1,43	2,52	1,43	60,07	45,23	50,09

продолжение таблицы 2.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO₃ на разложение CaO – 60% (на разложение: CaCO₃ - 143%)												
1 : 3	26,51	16,05	13,10	37,75	20,01	2,36	1,42	2,19	1,42	60,54	49,41	53,00
1 : 4	26,69	16,25	13,25	37,62	20,17	2,33	1,41	2,09	1,41	60,88	49,64	53,61
1 : 5	26,80	16,38	13,32	37,41	20,29	2,30	1,39	1,93	1,39	61,12	49,70	54,23
1 : 7	26,96	16,51	13,41	37,30	20,33	2,28	1,38	1,87	1,38	61,24	49,74	54,50
1 : 10	27,12	16,66	13,50	37,19	20,45	2,25	1,37	1,73	1,37	61,43	49,77	54,98
при норме HNO₃ на разложение CaO – 70% (на разложение: CaCO₃ - 166%)												
1 : 3	26,74	16,91	13,70	37,46	20,56	2,38	1,40	1,61	1,40	63,23	51,23	54,88
1 : 4	26,87	17,02	13,86	37,31	20,69	2,36	1,39	1,51	1,39	63,34	51,58	55,45
1 : 5	26,98	17,19	13,99	37,19	20,77	2,32	1,38	1,52	1,38	63,71	51,85	55,85
1 : 7	27,16	17,36	14,16	37,02	20,89	2,29	1,36	1,42	1,36	63,91	52,13	56,42
1 : 10	27,24	17,49	14,29	36,93	20,96	2,26	1,35	1,47	1,35	64,21	52,45	56,75
при норме HNO₃ на разложение CaO – 80% (на разложение: CaCO₃ - 190%)												
1 : 3	27,41	19,21	16,29	37,23	21,08	2,42	1,36	1,39	1,36	70,08	59,43	56,62
1 : 4	27,52	19,31	16,38	37,11	21,16	2,39	1,35	1,35	1,35	70,16	59,52	57,02
1 : 5	27,65	19,51	16,51	37,01	21,22	2,35	1,34	1,30	1,34	70,56	59,71	57,33
1 : 7	27,72	19,69	17,01	36,89	21,33	2,31	1,33	1,26	1,33	71,03	61,36	57,82
1 : 10	27,93	19,88	17,25	36,72	21,49	2,28	1,31	1,22	1,31	71,18	61,76	58,52

Таблица 2.12

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из фосфосфоритовой муки (18,70% P_2O_5)

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{у.с.}}$: $CaO_{\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %
	$P_2O_{5\text{об.с.}}$	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{об.с.}}$	$CaO_{\text{у.с.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{об.с.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO_3 на разложение CaO – 40% (на разложение: $CaCO_3$ - 103%)												
1 : 3	25,86	15,66	10,11	41,06	23,15	2,25	1,09	3,11	1,58	60,55	39,09	56,38
1 : 4	26,23	15,89	10,26	40,88	23,39	2,23	1,03	3,09	1,56	60,57	39,11	57,21
1 : 5	26,51	16,17	10,39	40,56	23,55	2,21	1,00	3,05	1,53	60,99	39,19	58,06
1 : 7	26,70	16,35	10,49	40,31	23,62	2,16	0,96	3,01	1,51	61,23	39,29	58,59
1 : 10	26,88	16,56	10,58	40,12	23,71	2,10	0,95	2,97	1,49	61,61	39,36	59,10
при норме HNO_3 на разложение CaO – 45% (на разложение: $CaCO_3$ - 115%)												
1 : 3	26,17	16,15	11,15	40,30	23,93	2,24	1,12	3,05	1,54	61,71	42,61	59,38
1 : 4	26,39	16,29	11,29	40,11	23,95	2,22	1,09	3,01	1,52	61,73	42,78	59,71
1 : 5	26,63	16,49	11,40	39,94	23,97	2,21	1,07	2,96	1,50	61,92	42,81	60,01
1 : 7	26,81	16,71	11,52	39,90	23,98	2,17	1,04	2,90	1,49	62,33	42,97	60,10
1 : 10	26,94	16,93	11,63	39,87	23,99	2,12	1,00	2,88	1,48	62,84	43,17	60,17
при норме HNO_3 на разложение CaO – 50% (на разложение: $CaCO_3$ - 128%)												
1 : 3	26,55	17,11	11,90	40,01	24,12	2,23	1,21	3,00	1,51	64,44	44,82	60,28
1 : 4	26,77	17,29	12,01	39,96	24,13	2,21	1,19	2,95	1,49	64,58	44,86	60,38
1 : 5	26,83	17,40	12,15	39,73	24,15	2,20	1,15	2,91	1,48	64,85	45,28	60,78
1 : 7	27,10	17,60	12,27	39,70	24,16	2,15	1,10	2,87	1,46	64,94	45,28	60,85
1 : 10	27,33	17,83	12,40	39,68	24,18	2,09	1,07	2,85	1,45	65,24	45,37	60,93

Таблица 2.13

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из мытого сушеного концентрата (18,22% P_2O_5)

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{у.с.}}$: $CaO_{\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %
	$P_2O_{5\text{об.с.}}$	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{об.с.}}$	$CaO_{\text{у.с.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{об.с.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO_3 на разложение CaO – 40% (на разложение: $CaCO_3$ - 98%)												
1 : 3	25,16	14,00	11,10	43,61	18,11	1,64	1,40	4,42	1,70	55,64	44,11	41,53
1 : 4	25,43	14,22	11,34	43,21	18,22	1,58	1,31	4,35	1,67	55,92	44,59	42,16
1 : 5	25,60	14,61	11,52	43,04	18,37	1,43	1,17	4,26	1,65	57,07	45,00	42,68
1 : 7	25,89	14,83	11,71	42,87	18,50	1,31	1,02	4,17	1,64	57,28	45,23	43,15
1 : 10	26,12	15,01	11,82	42,60	18,62	1,11	0,98	4,09	1,63	57,46	45,25	43,71
при норме HNO_3 на разложение CaO – 45% (на разложение: $CaCO_3$ - 110%)												
1 : 3	26,24	15,09	11,90	41,53	18,70	1,73	1,45	3,89	1,58	57,51	45,35	45,03
1 : 4	26,31	15,16	11,95	41,44	18,79	1,67	1,37	3,80	1,57	57,62	45,42	45,34
1 : 5	26,38	15,22	12,01	41,37	18,85	1,59	1,29	3,72	1,57	57,69	45,52	45,56
1 : 7	26,43	15,30	12,08	41,28	18,93	1,50	1,14	3,61	1,56	57,89	45,70	45,85
1 : 10	26,52	15,39	12,13	41,19	19,02	1,32	1,09	3,53	1,55	58,03	45,74	46,17
при норме HNO_3 на разложение CaO – 50% (на разложение: $CaCO_3$ - 122%)												
1 : 3	26,74	15,51	12,18	41,41	19,23	2,05	1,53	3,27	1,55	58,00	45,55	46,44
1 : 4	26,87	15,82	12,36	41,27	19,39	2,00	1,47	3,20	1,53	58,87	45,99	46,98
1 : 5	26,98	16,10	12,79	41,11	19,33	1,94	1,39	3,12	1,52	59,67	47,40	47,02
1 : 7	27,16	16,36	13,16	40,98	19,29	1,83	1,27	3,01	1,51	60,23	48,45	47,07
1 : 10	27,24	16,59	13,29	40,77	19,22	1,76	1,12	2,97	1,49	60,90	48,78	47,14

продолжение таблицы 2.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO₃ на разложение CaO – 60% (на разложение: CaCO₃ - 147%)												
1 : 3	27,41	16,61	13,69	40,61	19,78	2,34	1,59	2,37	1,48	60,59	49,94	48,71
1 : 4	27,52	16,81	13,98	40,49	20,05	2,30	1,50	2,30	1,47	61,08	50,80	49,52
1 : 5	27,61	17,01	14,21	40,32	20,34	2,26	1,41	2,22	1,46	61,61	51,46	50,45
1 : 7	27,70	17,19	14,41	40,19	20,61	2,20	1,30	2,15	1,45	62,05	52,02	51,28
1 : 10	27,80	17,28	14,65	40,05	20,98	2,12	1,16	2,08	1,44	62,15	52,69	52,38
при норме HNO₃ на разложение CaO – 70% (на разложение: CaCO₃ - 171%)												
1 : 3	27,85	17,91	14,70	39,95	21,02	2,37	1,66	1,90	1,43	64,31	52,78	52,61
1 : 4	27,96	18,12	14,78	39,81	21,22	2,31	1,52	1,82	1,42	64,80	52,86	53,30
1 : 5	28,09	18,39	14,87	39,66	21,38	2,22	1,44	1,76	1,41	65,46	52,93	53,91
1 : 7	28,13	18,66	14,94	39,33	21,55	2,15	1,36	1,70	1,40	66,33	53,11	54,79
1 : 10	28,22	18,98	14,99	39,16	21,61	2,10	1,21	1,62	1,38	66,94	53,12	55,18
при норме HNO₃ на разложение CaO – 80% (на разложение: CaCO₃ - 195%)												
1 : 3	28,29	19,21	15,43	38,92	21,70	2,45	1,71	1,41	1,37	67,90	54,54	55,75
1 : 4	28,35	19,51	15,64	38,78	21,89	2,39	1,54	1,35	1,36	68,82	55,16	56,44
1 : 5	28,44	19,71	16,03	38,55	21,99	2,28	1,49	1,29	1,35	69,30	56,36	57,04
1 : 7	28,50	20,05	16,33	38,34	22,16	2,20	1,40	1,20	1,34	70,35	57,30	57,79
1 : 10	28,59	20,33	16,63	38,19	22,41	2,12	1,26	1,12	1,33	71,11	58,17	58,68

Таблица 2.14

Химический состав образцов фосфоконцентрата, полученных из минерализованной массы

Соотношение ФС : ЭС	Химический состав высушенных осадков, вес. %									$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{у.с.}}$: $P_2O_{5\text{об.с.}}$ по тр. Б, %	$CaO_{\text{у.с.}}$: $CaO_{\text{об.с.}}$ по лим. к-те, %
	$P_2O_{5\text{об.с.}}$	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{у.с.}}$ по тр. Б	$CaO_{\text{об.с.}}$	$CaO_{\text{у.с.}}$	$CaO_{\text{водн.}}$	$N_{\text{об.с.}}$	CO_2	CaO : P_2O_5			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO_3 на разложение CaO – 40% (на разложение: $CaCO_3$ - 95%)												
1 : 3	19,78	10,09	7,19	40,17	18,34	2,11	0,95	4,39	2,05	51,01	36,35	45,65
1 : 4	19,97	10,27	7,32	40,10	18,49	2,04	0,90	4,30	2,03	51,43	36,65	46,11
1 : 5	20,09	10,56	7,49	40,02	18,60	1,96	0,87	4,24	2,01	52,56	37,28	46,47
1 : 7	20,17	10,89	7,61	39,92	18,81	1,89	0,80	4,15	1,99	53,99	37,73	47,12
1 : 10	20,40	11,08	7,88	39,73	19,02	1,81	0,76	4,07	1,96	54,31	38,63	47,87
при норме HNO_3 на разложение CaO – 45% (на разложение: $CaCO_3$ - 107%)												
1 : 3	20,62	11,23	8,25	39,56	19,22	2,19	0,98	3,87	1,92	54,46	40,01	48,58
1 : 4	20,73	11,29	8,32	39,41	19,43	2,09	0,92	3,64	1,90	54,46	40,13	49,30
1 : 5	20,81	11,34	8,39	39,32	19,61	2,00	0,90	3,42	1,88	54,49	40,32	49,87
1 : 7	20,93	11,42	8,43	39,19	19,79	1,93	0,88	3,18	1,87	54,56	40,28	50,50
1 : 10	21,12	11,53	8,51	38,93	19,88	1,86	0,86	3,01	1,84	54,59	40,29	51,07
при норме HNO_3 на разложение CaO – 50% (на разложение: $CaCO_3$ - 119%)												
1 : 3	21,98	12,59	9,49	37,36	20,01	2,29	1,02	2,95	1,70	57,27	43,17	53,55
1 : 4	22,19	12,72	9,62	37,29	20,04	2,25	0,96	2,90	1,68	57,32	43,35	53,74
1 : 5	22,40	12,84	9,74	36,61	20,19	2,23	0,83	2,82	1,63	57,32	43,48	55,14
1 : 7	22,64	12,99	9,85	36,58	20,60	2,20	0,79	2,77	1,61	57,37	43,50	56,31
1 : 10	22,99	13,24	10,08	36,53	20,65	2,18	0,73	2,65	1,59	57,59	43,84	56,53

продолжение таблицы 2.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
при норме HNO_3 на разложение CaO – 60% (на разложение: CaCO_3 - 143%)												
1 : 3	24,03	13,94	10,61	36,27	19,02	2,41	1,04	2,15	1,51	58,01	44,15	52,44
1 : 4	24,15	14,11	10,68	36,10	19,32	2,38	0,99	2,11	1,49	58,42	44,22	53,52
1 : 5	24,21	14,15	10,73	35,97	19,41	2,31	0,86	2,07	1,48	58,44	44,32	53,96
1 : 7	24,30	14,23	10,82	35,62	19,59	2,28	0,80	2,05	1,46	58,56	44,52	54,99
1 : 10	24,39	14,29	10,90	35,30	19,94	2,25	0,74	2,00	1,45	58,58	44,69	56,48
при норме HNO_3 на разложение CaO – 70% (на разложение: CaCO_3 - 167%)												
1 : 3	24,78	16,16	12,95	35,74	18,85	3,07	1,06	1,89	1,44	65,21	52,26	52,74
1 : 4	25,16	16,45	13,19	35,49	19,11	2,94	1,00	1,80	1,41	65,38	52,42	53,84
1 : 5	25,47	16,66	13,41	35,11	19,62	2,80	0,89	1,77	1,38	65,41	52,65	55,88
1 : 7	25,83	16,92	13,63	34,49	19,95	2,61	0,83	1,73	1,33	65,50	52,77	57,84
1 : 10	26,04	17,09	13,89	34,41	20,11	2,49	0,78	1,70	1,32	65,63	53,34	58,44
при норме HNO_3 на разложение CaO – 80% (на разложение: CaCO_3 - 190%)												
1 : 3	26,10	19,09	17,52	33,97	20,87	3,97	1,08	1,65	1,30	73,14	67,12	61,43
1 : 4	26,16	19,25	18,01	33,61	21,07	3,83	1,03	1,63	1,28	73,58	68,84	62,68
1 : 5	26,26	19,45	18,32	33,45	21,28	3,51	0,99	1,62	1,27	74,06	69,76	63,61
1 : 7	26,43	19,59	18,49	33,23	21,45	3,39	0,88	1,59	1,26	74,12	69,95	64,55
1 : 10	26,50	19,71	18,60	33,19	21,82	3,20	0,81	1,56	1,25	74,37	70,18	65,74

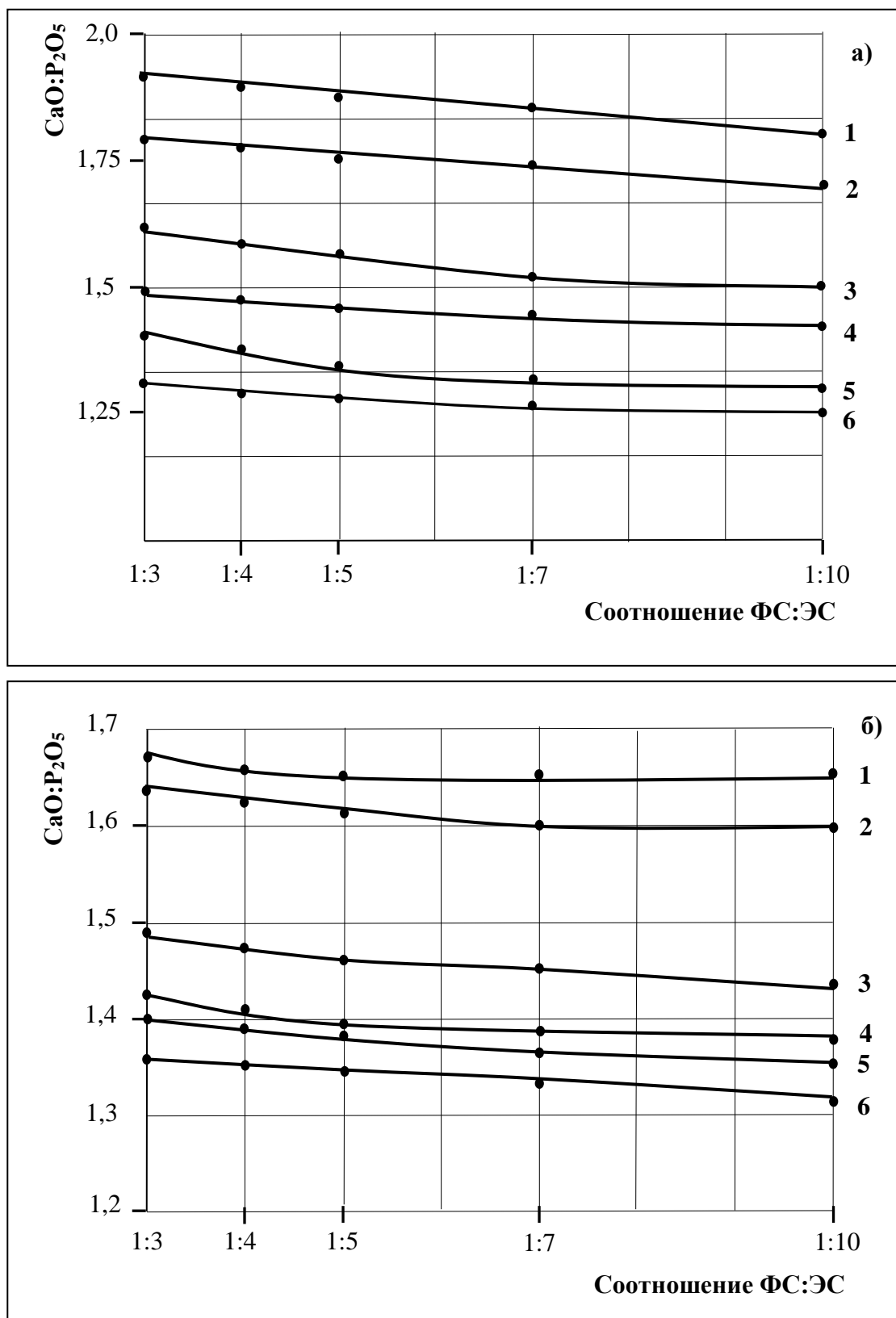


Рис. 2.11. Изменение кальциевого модуля в зависимости от массового соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты. Фосфоритовая мука: а - 16,60% P_2O_5 ; б - 17,52% P_2O_5 . Норма HNO_3 , %; 40 (1); 45 (2); 50 (3); 60 (4); 70 (5); 80 (6).

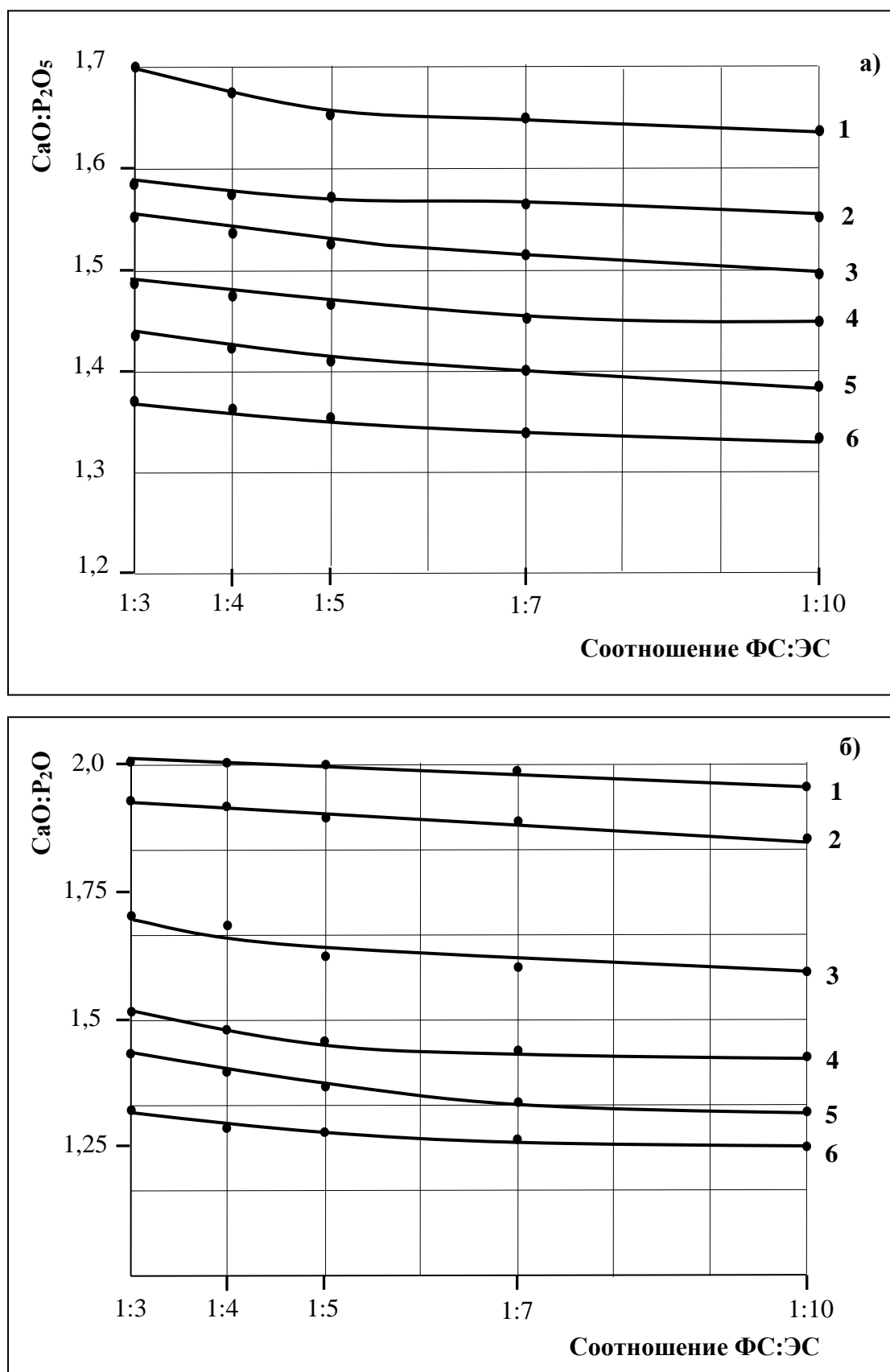


Рис. 2.12. Изменение кальциевого модуля в зависимости от массового соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты: а - мытый сушенный концентрат; б - минерализованная масса. Норма HNO_3 , %; 40 (1); 45 (2); 50 (3); 60 (4); 70 (5); 80 (6).

Изменение кальциевого модуля в зависимости от соотношения ФС : ЭС и нормы азотной кислоты представлено на рис. 2.11-а, из которого видно, что при увеличении нормы кислоты от 40 до 80% кальциевый модуль в фосфоконцентрате снижается от 1,90 до 1,25 (в исходном сырье этот показатель равен 2,84). Из рисунка видно, что изменение количества ЭС, используемого для выщелачивания нитрата кальция не оказывает значительного влияния на значение кальциевого модуля в фосфоконцентрате. Так, при норме кислоты – 50% от стехиометрии увеличение массового соотношения ФС : ЭС от 1 : 3 до 1 : 10 приводит к снижению кальциевого модуля от 1,61 до 1,50, а при норме 80% всего от 1,31 до 1,25. Для остальных норм азотной кислоты наблюдается такая же закономерность.

Фосфатное сырьё, пригодное для получения из него ЭФК методом сернокислотной экстракции, должно отвечать следующим требованиям: содержание P_2O_5 не ниже 24,5%, CO_2 не выше 8%, и значение $CaO : P_2O_5$ не более 1,6.

С учетом всех вышеуказанных факторов рекомендуются следующие оптимальные условия ведения процесса обогащения фосмуки: норма HNO_3 – 50% на CaO и соотношение ФС : ЭС = 1 : (3–5). При этом получают фосфоконцентраты следующего состава: 24,12-24,66% $P_2O_{5\text{общ.}}$; 13,95-14,29% $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 10,41-10,77% $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трил. Б; 38,47-38,83% $CaO_{\text{общ.}}$; 19,04-19,19% $CaO_{\text{усв.}}$; 3,52- 3,65% CO_2 ; $CaO : P_2O_5 = 1,56-1,61$. Концентраты с такими показателями вполне пригодны для сернокислотной экстракции с получением аммофоса.

Для обогащения остальных образцов фосмуки рекомендуются такая же норма HNO_3 (50% от стехиометрии на CaO) и соотношение ФС : ЭС = 1 : (3–5). При этом из фосфоритовой муки состава (вес. %): 17,52 P_2O_5 , 47,53 CaO ; 15,23 CO_2 ; $CaO : P_2O_5 = 2,71$ получают фосфоконцентраты, имеющие, вес. %: 25,88-26,20 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 15,42-15,69 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 11,56-11,77 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б.; 38,25-38,71 $CaO_{\text{общ.}}$; 19,04-19,16 $CaO_{\text{усв.}}$; 2,28-2,32 $CaO_{\text{водн.}}$; 2,80-3,01 CO_2 ; $CaO : P_2O_5 = 1,46-1,49$ (табл. 2.11). А при обогащении

фосфоритовой муки состава (вес. %) 18,70 P_2O_5 ; 47,80 CaO; 15,30 CO_2 , 2,05 SO_3 , $CaO : P_2O_5 = 2,56$ получают образцы фосфоконцентрата состава, вес. %: 26,55-26,83 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 17,11-17,40 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 11,90-12,15 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б.; 39,73-40,01 $CaO_{\text{общ.}}$; 24,12-24,15 $CaO_{\text{усв.}}$; 2,20-2,23 $CaO_{\text{водн.}}$; 2,91-3,0 CO_2 ; $CaO : P_2O_5 = 1,48-1,51$ (табл. 2.12). Во всех случаях выход P_2O_5 в фосфоконцентрат составляет 100%.

В следующих сериях опытов для обогащения использовали мытый сушеный концентрат состава (вес. %): 18,22 P_2O_5 , 47,28 CaO; 14,90 CO_2 , 1,01 SO_3 ; $CaO : P_2O_5 = 2,59$. Условия разложения, аммонизации пульпы, репульпации её этиловым спиртом и промывка влажного фосфоритного концентрата спиртом идентичны к предыдущим.

Результаты табл. 2.13 и рис. 2.12-а показывают, что увеличение нормы азотной кислоты при всех исследованных соотношениях ФС : ЭС приводит к повышению содержания P_2O_5 и снижению кальциевого модуля в фосфоконцентрате. Это особенно четко просматривается при нормах азотной кислоты 70-80%. Так, если при норме азотной кислоты 70% и соотношении ФС : ЭС = 1 : (3–10) в получаемом фосконцентрате содержание P_2O_5 составляет от 27,85 до 28,22% и значение кальциевого модуля от 1,43 до 1,38, то при тех же соотношениях ФС : ЭС и норме HNO_3 80% эти показатели составляют соответственно от 28,29 до 28,59%, а значение кальциевого модуля меняется от 1,33 до 1,37. Значение кальциевого модуля фосфоконцентрата, полученного при норме кислоты 80% и соотношении ФС : ЭС = 1 : 10, очень близок к хибинскому апатитовому концентрату с кальциевым модулем 1,32. Это значительно сокращает расход серной кислоты при получении ЭФК из химически обогащенного фосфоконцентрата и количество выбрасываемого в отвал фосфогипса.

Однако это нерационально в связи с увеличением расхода азотной кислоты и ЭС. Так как большое количество ЭС вызывает необходимость высоких энергетических затрат для отгонки при его регенерации, а высокая норма азотной кислоты влечет за собой образование огромного количества

раствора нитрата кальция. Последнее обстоятельство естественно создаёт дополнительные затраты на переработку побочного продукта.

С учетом экономии азотной кислоты и снижения энергетических затрат для перегонки спирта из жидкой фазы оптимальными условиями обогащения мытого сушеного концентрата считаются: норма HNO_3 – 50% и соотношение $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : (3-5)$. При этом состав фосфоритного концентрата меняется (вес. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ от 26,74 до 26,98; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те от 15,51 до 16,10; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трилону Б от 12,18 до 12,79; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ от 41,11 до 41,41; $\text{CaO}_{\text{усв.}}$ от 19,23 до 19,33; CO_2 от 3,12 до 3,27; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ от 1,52 до 1,55.

А минерализованная масса с содержанием 15,06% P_2O_5 , 14,11% CO_2 и кальциевым модулем 2,94, являющаяся отходом КФК при оптимальных условиях: норма HNO_3 – 60% на CaO от стехиометрии и соотношение $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : (3-5)$ превращается в обогащенное фосфатное сырьё состава (вес. %): 24,03-24,21 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$; 13,94-14,15 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 10,61-10,73 $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трилону Б.; 35,97-36,27 $\text{CaO}_{\text{общ.}}$; 19,02-19,41 $\text{CaO}_{\text{усв.}}$; 2,31-2,41 $\text{CaO}_{\text{водн.}}$; 2,07-2,15 CO_2 ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,48-1,51$ (табл. 2.14).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что путём обработки бедных Кызылкумских фосфоритов азотной кислотой с последующей репульпацией нитрокальцийфосфатной пульпы спиртом и нейтрализацией полученной нитратнофосфатно-спиртовой суспензии аммиаком, отделением твердой фазы от жидкой фазы фильтрацией, промывкой влажного осадка этиловым спиртом и сушкой можно получить фосфоритные концентраты с содержанием не менее 26% P_2O_5 и кальциевым модулем не более 1,5-1,6. Тогда как по существующей схеме термического обогащения производится мытый обожженный фосфоконцентрат такого же состава по фосфору (26% P_2O_5), но с высоким значением кальциевого модуля (2,0-2,2). Снижение кальциевого модуля в фосфоконцентрате позволяет резко сократить удельный расход серной кислоты при экстракции из него фосфорной кислоты.

2.5. Реологические свойства аммонизированной нитрокальций-фосфатноспиртовой пульпы и изучение процесса отделения жидкой фазы от твердой

В разделе 2.4 было показано, что обогащение фосфоритовой муки состава (вес. %): 17,52 P_2O_5 ; 47,53 CaO; 15,23 CO_2 ; CaO : P_2O_5 = 2,71 при найденных оптимальных условиях ведения процесса, при нормах HNO_3 - 40–50% на разложение CaO в фосфатном сырье от стехиометрии, pH нитрокальцийфосфатной пульпы 3 и весовом соотношении ФС : ЭС, равном 1 : (3–5), позволило получить образцы фосконцентрата состава (вес. %): для нормы HNO_3 - 40% – 24,15-24,28 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 13,61-13,75 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 9,60-9,83 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 40,28-40,39 CaO_{общ.}; 17,33-17,50 CaO_{усв.}; 2,00-2,10 CaO_{водн.}; 3,92-4,11 CO_2 ; CaO : P_2O_5 = 1,65-1,67; а для нормы 50% HNO_3 – 25,88-26,20 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 15,42-15,69 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те; 11,56-11,77 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 38,25-38,71 CaO_{общ.}; 19,04-19,16 CaO_{усв.}; 2,28-2,32 CaO_{водн.}; 2,80-3,01 CO_2 ; CaO : P_2O_5 = 1,46-1,49. А жидкая фаза нитрокальцийфосфатно-спиртовой пульпы представляет собой раствор, состоящий из нитрата кальция с небольшим количеством нитрата аммония и ЭС. Последний легко отгоняется и возвращается в технологический цикл. После отгонки спирта получается концентрированный нитроаммонийнокальциевый раствор (НАКР), содержащий $Ca(NO_3)_2$ и NH_4NO_3 .

Представляют интерес данные о реологических свойствах (плотность, вязкость) исходной аммонизированной нитрокальцийфосфатно-спиртовой пульпы, перед её фильтрацией. Плотность и вязкость пульп определяли в интервале температур 20-60°C. Плотность определяли пикнометрическим способом, а вязкость – с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм. Полученные результаты приведены в табл. 2.15.

Чем больше нормы азотной кислоты, температуры и соотношение, тем ниже плотность и вязкость пульп. Так, при соотношении ЭС : ФС = 3 : 1 и температуре 20°C с увеличением нормы кислоты от 40 до 50% от стехиометрии плотность и вязкость пульпы уменьшаются от 1,292 до 0,982

Таблица 2.15

Плотность и вязкость нитратнокальцийфосфатно спиртовой суспензии в зависимости от нормы HNO_3 , соотношения ФС : ЭС и температуры

Норма, HNO ₃	ФС : ЭС	Плотность, г/см ³					Вязкость, сПз				
		Температура, °С									
		20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
40	1 : 3	1,292	1,267	1,235	1,176	1,102	5,39	5,28	5,18	5,09	4,97
	1 : 5	1,055	1,049	1,033	1,012	0,986	3,78	3,64	3,21	2,85	2,51
50	1 : 3	1,251	1,227	1,203	1,155	1,085	5,24	5,12	5,01	4,93	4,81
	1 : 5	0,982	0,975	0,970	0,961	0,954	3,57	3,43	3,08	2,53	2,23

г/см³ и от 5,39 до 3,57 сПз. Увеличение температуры также способствует к снижению плотности и вязкости пульпы. А увеличение массовой доли спирта при ФС : ЭС от 1 : 3 до 1 : 5 оказывает существенное влияние на снижение вязкости и плотности аммонизированной нитрокальцийфосфатно-спиртовой пульпы. При всех изучаемых параметрах пульпа жидкотекуча.

Одной из основных стадией процесса азотнокислотного обогащения с применением этанола является разделение нитрокальцийфосфатно-спиртовой суспензии на жидкую (нитроаммонийнокальцевый раствор) и твердую (фосфоконцентрат) фазы. Для этого существуют несколько способов: отстаивание, фильтрация, центрифугирование и т.д. В лабораторных условиях для разделения пульпы нами использован метод отстаивания. Процесс отстаивания изучили в мерном цилиндре в зависимости от времени. Время осаждения суспензии регистрировали по количеству осветленной части пульпы при 40°C. После определенного времени отстаивания частицы пульпы осаждаются на дне цилиндра. Вначале частицы осаждаются быстрее, но после определенного времени, когда сила сопротивления среды становится равной движущей силе, частицы осаждаются равномерно и медленно с неизменной скоростью (табл. 2.16, рис. 2.13).

Таблица 2.16

Изменение степени осветления нитратнокальцифосфатной спиртовой суспензии (НКФСС) в зависимости от соотношения ФС : ЭС, температуры и нормы азотной кислоты

Норма, HNO_3	ФС : ЭС	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Степень осветления НКФСС (%), при продолжительности времени (мин)									
			5	10	15	30	45	60	90	120	240	360
40	1 : 3	40	3	7	11	17	22	28	35	38	39	40
	1 : 5		5	13	22	29	35	40	45	49	50	51
50	1 : 3		3	8	13	19	24	31	38	40	41	42
	1 : 5		6	15	24	31	38	43	48	53	55	56

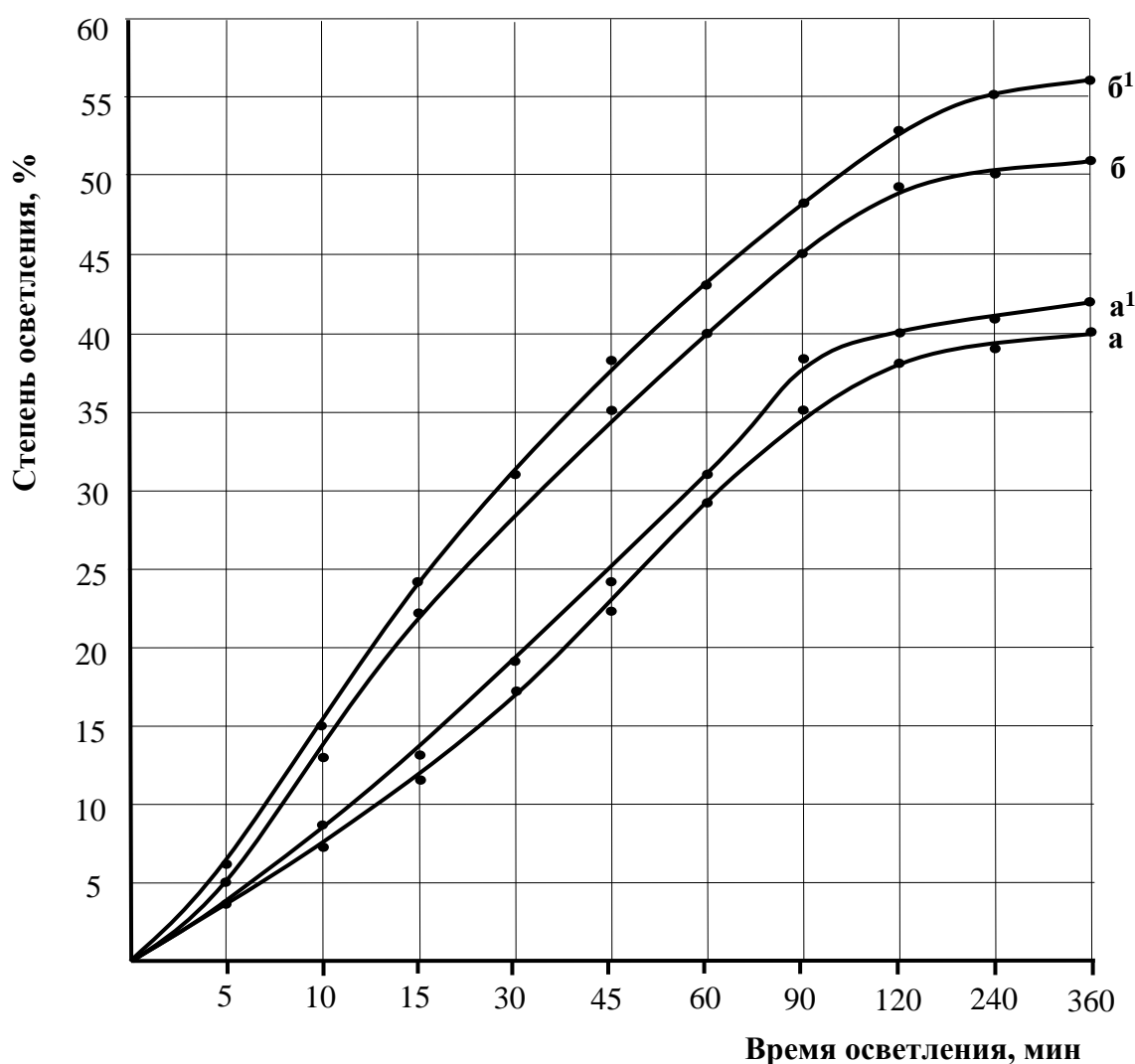


Рис. 2.13. Степень осветления нитратнокальцифосфатной спиртовой суспензии в зависимости от соотношения ФС : ЭС, и нормы азотной кислоты. ФС : ЭС: а, а¹ (1 : 3); б, б¹ (1 : 5); нормы HNO_3 , %: а, а¹ (40); б, б¹ (50).

Для обеспечения непрерывности технологического процесса частицы в суспензии должны быть осаждены не менее чем 50%. Степень осветления пульпы, полученных при норме азотной кислоты 40-50% и соотношении ФС : ЭС = 1 : 3 через 360 минут составляет 40-42%, а при ЭС : ФС = 5 : 1 оно достигает 51-56%.

Однако процесс отстаивания имеет ряд недостатков: низкая скорость осаждения, из-за коллоидных седиментационно-коллоидных свойств азотнокислотнофосфатной суспензии и необходимость громоздких отстойников. В связи с этим мы считаем, что данный способ неприемлем для разделения жидкой части пульпы от твердой.

Положительный эффект по разделению нитрокальцийфосфатно-спиртовой пульпы можно достичь путем фильтрации на ленточном вакуумном фильтре, что эффективно применяется на КФК при промывке микрозернистой фосфоритовой муки.

Глава 3. ПРОЦЕСС РЕГЕНЕРАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ ЭКСТРАГИРОВАННОГО РАСТВОРА НИТРАТОВ КАЛЬЦИЯ И АММОНИЯ

3.1. Теоретический анализ регенерации спирта из нитратно-аммонийнокальциевого раствора с применением диаграммы растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O при 70°C

Было показано, что обогащение фосмуки состава (вес. %): 17,52 P_2O_5 ; 47,53 CaO ; 15,23 CO_2 ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,71$ при норме HNO_3 50% на разложение CaO в фосфатном сырье от стехиометрии, pH нитрокальцийфосфатной пульпы 3 и весовом соотношении фосмука : этиловый спирт, равном 1 : 5, позволяет получить фосконцентрат состава (вес. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 26,20; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те 15,69; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трил. Б 11,77; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 38,25; $\text{CaO}_{\text{усв.}}$ 19,04; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$ 2,28; CO_2 2,80; N 1,46; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,46$. После разделения НАФСС на твердую и жидкую фазы, последняя представляет собой нитратноаммонийнокальциевый раствор (НАКР), состоящий из нитрата кальция с небольшим количеством нитрата аммония и ЭС. Последний легко отгоняется в ректификационной колонне и возвращается в технологический цикл. Перегонка и ректификация спирта из состава НАКР являются заключительной технологической стадией процесса обогащения. Удаление спирта из продуктов экстракции, т.е. его регенерация, необходима не только для его многократного использования, но и для получения продуктов, свободных от спирта. К тому же стоимость регенерации экстрагента (спирта) составляет значительную часть стоимости процесса обогащения, поэтому к вопросу регенерации спирта из НАКР следует уделять особое внимание.

Разработка принципиальной технологической схемы регенерации органических растворителей ректификацией начинается с изучения физико-химических свойств индивидуальных компонентов, входящих в состав исходной смеси, а также её бинарных и тройных составляющих [101, 113 с].

Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O (рис. 2.4) также можно использовать для заранее определения интервала варьирования технологических параметров стадии регенерации спирта из НАКР. Из экспериментальных данных, приведенных в главе 2.2 вытекает то, что водно-спиртовой состав НАКР колеблется в следующих интервалах, масс. %: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 9,0-13,1; NH_4NO_3 – 0,5-2,5; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 70-80 и H_2O – 8,5-16,4. Например, нам дан раствор с заданным составом, масс. %: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 11,4; NH_4NO_3 – 0,70; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 77,2 и H_2O – 10,70, который на диаграмме обозначается с фигуративной точкой D.

Для определения фигуративной точки система исходного раствора DK, сначала на водную диаграмму $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - H_2O заносим состав конечного раствора M, которая образуется после 100 %-ной регенерации спирта. Определяем координаты фигуративной точки M: конечная масса водного раствора от 100 гр раствора, гр:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 11,4 + 0,70 + 10,70 = 22,8 \text{ гр}$$

Отсюда,

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \frac{11,4 * 100}{22,8} = 50,0\% ; \text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{0,70 * 100}{22,8} = 3,07\% ; \text{H}_2\text{O} = \frac{10,70 * 100}{22,8} = 46,93\%$$

Из диаграммы видно (рис. 3.1), что при испарении исходной водно-спиртовой НАКР с составом D, спирт легко регенерируется с образованием водносолевого раствора с составом M. В процессе регенерации система состоит из двух фаз: газовой и жидкой. Состав газовой фазы состоит из спирта с незначительным количеством пара. А состав жидкой фазы передвигается по лучу KM до точки M. Если, нам дан состав исходного раствора, то при регенерации спирта образуется конечная водносолевая система, находящаяся в полях CC_1 , v_1 , v_2 , при которых процесс регенерации протекает сложно. Так, если дан состав исходного водно-спиртового НАКР с фигуративной точкой S, а конечная водносолевая система имеет фигуративную точку S_2 , тогда при регенерации спирта состав жидкой фазы в системе изменяется по лучу KS_2 . В точке S_1 система насыщается с тетрагидратом

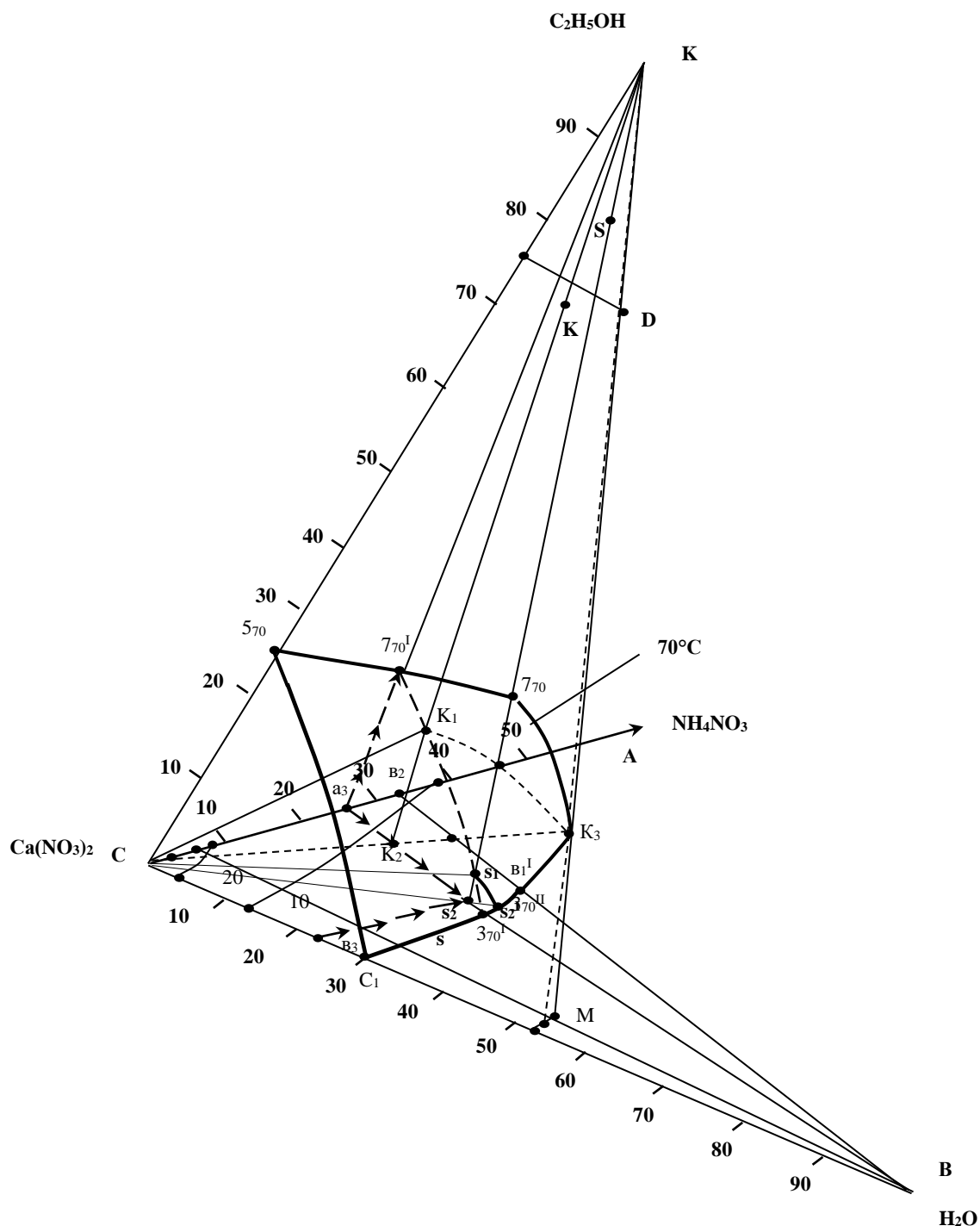


Рис. 3.1. Пример использования диаграммы при определении процесса экстракции нитратов кальция и аммония и упарки экстракта.

кальция. До точки S_2 система состоит из газовой фазы, которая состоит из спирта с незначительными количествами парами воды и жидкой фазы, состав которой продвигается по лучу испарения (KS_2). При продолжении процесса регенерации в системе появляется третья фаза – твердая. То есть, при этом система будет включать три фазы: газовую, жидкую и твердую. Состав

твердой фазы находится на точке С, а состав жидкой фазы изменяется от точки S_1 до точки S_2^1 . По пути продвижения состав системы от точки S_1 до точки S_2 , при этом в системе увеличивается количество твердой фазы. То есть, количество твердой фазы увеличивается с уменьшением воды в системе. Если состав фигуративной точки $S_2(K_2)$ попадает в поле $СВ_2В_1^1$ в твердую фазу совместно с $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ появляется и кристаллы NH_4NO_3 .

Таким образом, изучаемая диаграмма показывает, что методом отгонки из экстракта можно получить: спирт, водно-спиртовой НАКР, кристаллы нитрата кальция и концентрированный НАКР; спирт, смесь нитратов кальция, аммония и концентрированный НАКР. На основании данной системы можно определить последовательности: газовая, жидкая и твердая фазы, а также степени регенерации спирта из экстракта.

3.2. Кинетика регенерации спирта из нитратно-аммонийнокальциевого раствора в зависимости от температуры и давления

Как было сказано выше, жидкая фаза НАФСС – продукта азотнокислотного обогащения фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов в присутствии этанола представляет собой НАКР, состоящий из нитрата кальция с небольшим количеством нитрата аммония и ЭС. НАКР имеет следующий компонентный состав: этиловый спирт (96 %-ный) – 77,2%; $Ca(NO_3)_2$ – 11,4%; 0,69% NH_4NO_3 и 10,71% H_2O . Ниже приведена её плотность и вязкость в зависимости от температуры.

Норма HNO ₃ , %	ФС : ЭС	Плотность, г/см ³					Вязкость, сПз				
		при температурах, °С									
		20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
50	1 : 5	0,943	0,935	0,927	0,919	0,909	2,74	2,64	2,10	1,68	1,13

Цель настоящей работы – исследование скорости выделения экстрагента – ЭС с получением концентрированного НАКР. Изучение кинетики перегонки спиртовой НАКР проводили при атмосферном давлении

и температурах 30; 50; 70 и 80°C, а также под давлением вакуума при 0,3 атм. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. Это позволяет быстро и эффективно перегнать этиловый спирт при относительно низких температурах.

На рис. 3.2 и 3.3 представлен прибор для простой перегонки НАКР и работающий под вакуумом.

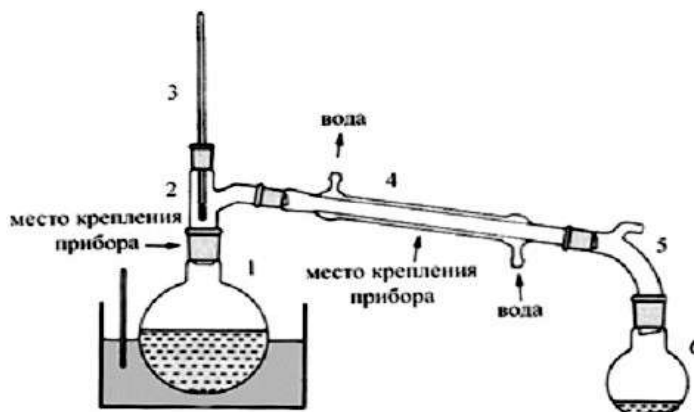


Рис. 3.2. Установка для простой перегонки: 1 – перегонная колба, 2 – насадка, 3 – термометр, 4 – холодильник, 5 – алонж, 6 – приемная колба.

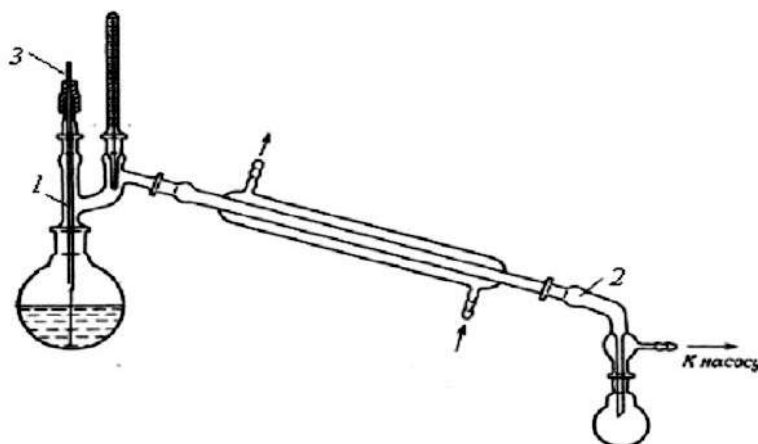


Рис. 3.3. Установка для вакуумной перегонки: 1 – насадка; 2 – аллонж; 3- капилляр.

Важным показателем, характеризующим разделение спирта от НАКР является коэффициент регенерации, который показывает отношение коэффициента испарения ЭС ($K_{ЭС}$) к исходной смеси ($K_{НАКР}$), т.е.

$$\frac{K_{исх.НАКР} - K_{прод.НАКР}}{K_{исх.НАКР}} \times 100, \%$$

Таблица 3.1

Кинетика регенерация нитратноаммонийнокальциевых спиртовой растворов их время и температуры

Тем- тура, °C	Время регенерация, мин																
	15	30	45	60	75	90	105	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390
Норма HNO ₃ , % 50																	
Соотношение ФС : ЭС = 1 : 5																	
30	1,17	5,13	7,25	10,39	14,79	19,05	25,88	41,58	53,95	65,12	74,98	79,60	83,21	87,26	91,21	95,41	98,33
50	7,12	17,33	30,65	39,01	43,98	50,70	58,45	67,62	72,98	80,40	85,35	91,93	98,41	-	-	-	-
70	14,11	25,29	37,45	49,12	55,28	62,37	69,19	78,60	87,09	98,58	-	-	-	-	-	-	-
80	29,33	41,05	50,77	63,88	76,98	86,48	99,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Под давление вакуум 0,1 атм.																	
70	19,09	30,77	46,55	59,93	71,24	84,69	99,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Под давление вакуум 0,3 атм.																	
70	24,25	48,81	64,84	82,34	99,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	33,41	54,03	70,22	99,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Из табл. 3.1 видно, что при атмосферном давлении и температуре 30°C через 30 минут отгоняется всего 5,13% спирта, через 90 минут – 19,05%, через 180 минут – только 65,12%. Полностепенная перегонка (почти на 100%) ЭС обеспечивается после 390-минутной выдержки исходной смеси, при 50°C – после 270-минутной выдержки, а при 70°C – уже после 180-минутной выдержки. Применение вакуума при давлении 0,3 атм. обеспечивает перегонку спирта за короткое время (75 минут при 70°C; 60 минут при 80°C), что делает целесообразным выделение спирта из данной системы. При этом вакуум-перегонку вели с такой же скоростью, как и при атмосферном давлении. Если в процессе перегонки собирать дистиллят в мерный цилиндр, записывая значения температуры через равные объемы отогнанной жидкости, то по результатам таких измерений можно построить кривую перегонки, изображенную на рис. 3.4 и 3.5.

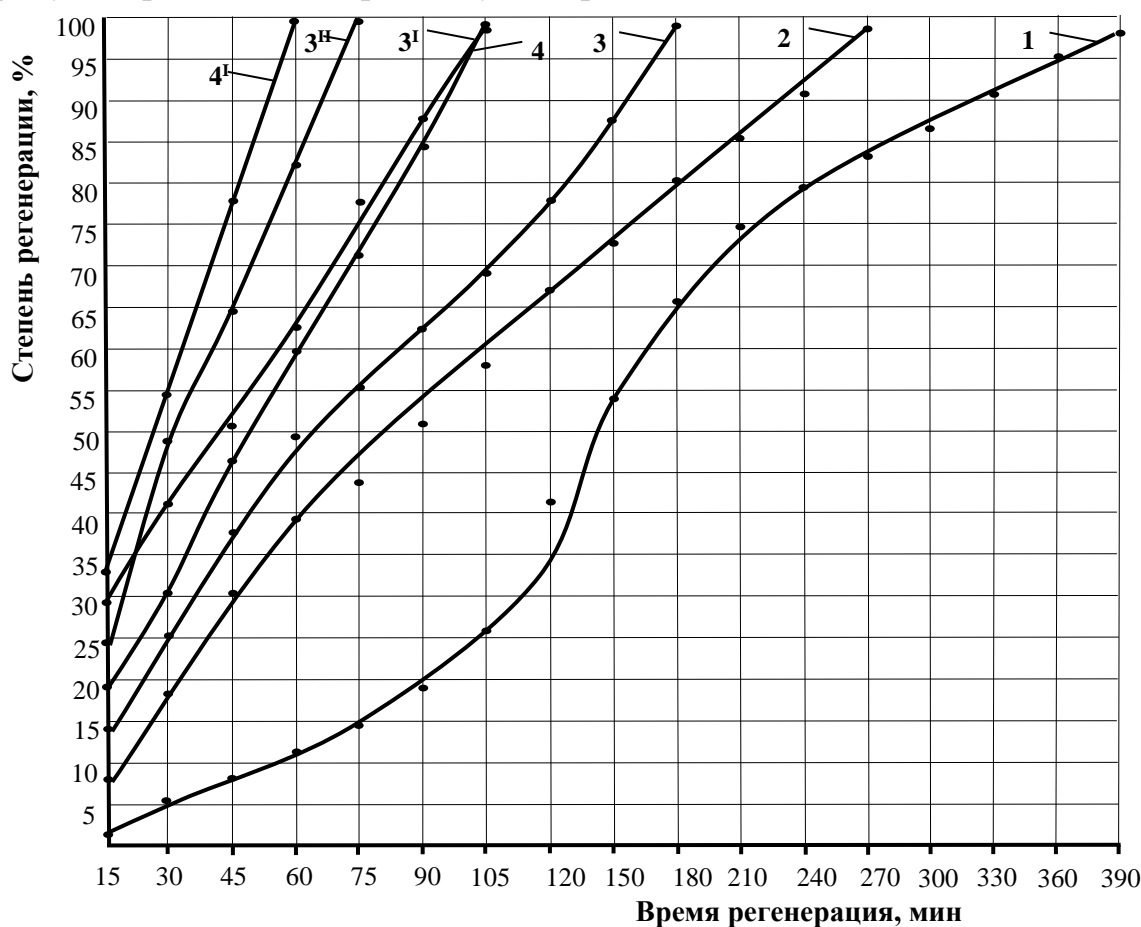


Рис. 3.4. Скорость регенерации этилового спирта из НАКР в зависимости от продолжительности перегонки, температуры и давления. Температура, °C: 1 (30); 2 (50); 3, 3^I, 3^{II} (70); 4, 4^I (80); давление: 1–4 (атм); 3^I (0,1 атм); 3^{II}, 4^I (0,3 атм).

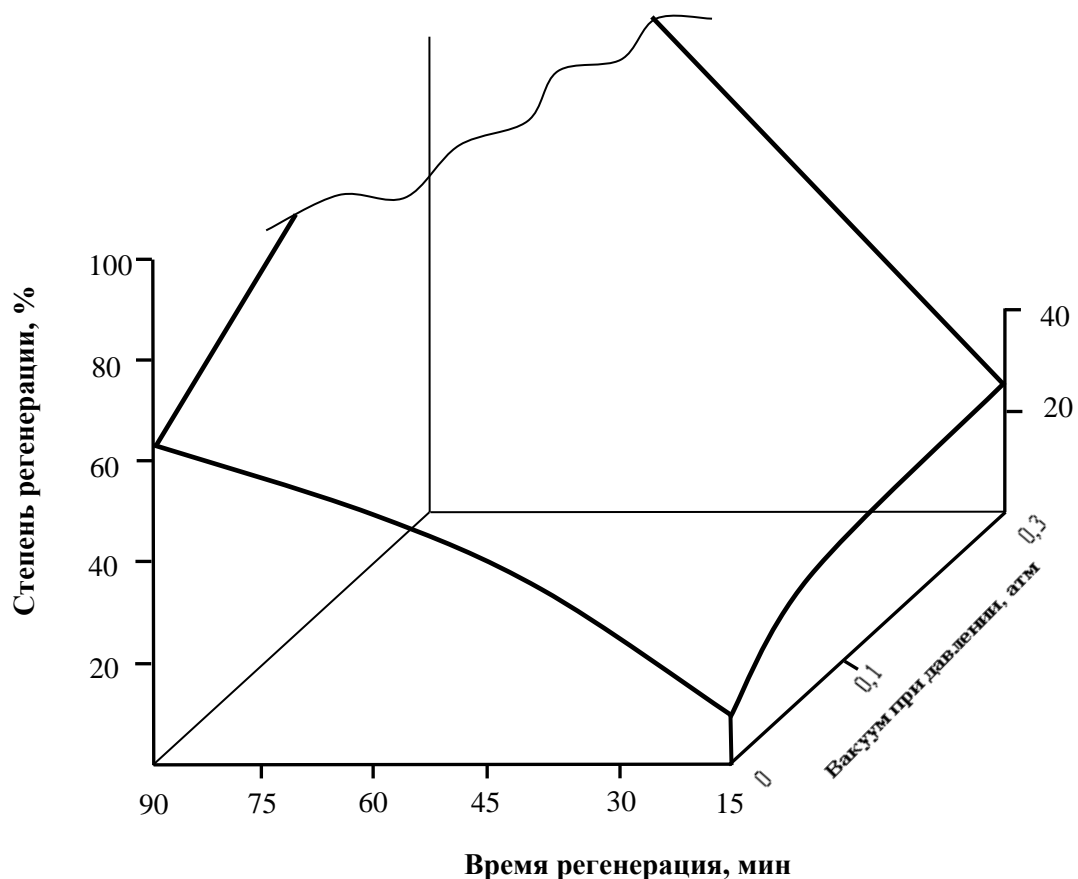


Рис. 3.5. Скорость регенерации этилового спирта из НАКР в зависимости от продолжительности и давления перегонки при температуре 70°C.

Таким образом, после отгонки спирта был получен концентрированный НАКР, содержащий 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3% NH_4NO_3 . При получении одной тонны фосконцентрата из фосмуки вышеприведенного состава, соблюдая указанные выше параметры процесса, образуется 1,87 т НАКР, в котором содержится 1,35 т $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Физико-химические свойства концентрированных нитратно-аммонийнокальциевых растворов, образующихся после регенерации спирта

Образующийся после регенерации спирта концентрированный НАКР, содержащий 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3% NH_4NO_3 можно непосредственно применять в качестве готового жидкого азотнокальциевого удобрения. Жидкое азотнокальциевое удобрение представляет большой интерес для

сельскохозяйственного производства, оно содержит два из шести макроэлементов, наиболее важных для питания растений. Эти шесть макроэлементов следующие: азот, фосфор, калий, сера, кальций и магний. Кальциевая селитра - полностью усваиваемое растениями удобрение, восполняющее потери водорастворимого кальция в почве. Она пользуется у цветоводов большой репутацией и особенно важна для быстрорастущих культур. Основные агрохимические особенности кальциевой селитры: стимулирует развитие корневой системы, рост и развитие сельскохозяйственных и декоративных культур; улучшает формирование мембран и стенок клеток растений; активизирует деятельность ферментов и обмен веществ в растениях; улучшает процессы фотосинтеза, транспортировки углеводов и усвоения азота и других питательных веществ в растениях; повышает устойчивость растений к стресс-факторам окружающей среды, к грибковым и бактериальным болезням, возникающих из-за дефицита кальция (сливочная гниль помидоров, перцев, побурение мякоти картофеля, горькость плодов яблок); улучшает лёжку овощей и фруктов при хранении и транспортировке; улучшает товарный вид и вкусовые качества овощей и фруктов.

Процессы получения жидких удобрений на основе нитрата кальция описаны во многих работах. Так, в патенте [102] жидкие удобрения готовят из водного раствора аммиака с добавкой нитрата аммония, или нитрата кальция, или мочевины. Эти добавки повышают эффективность удобрений и снижают газовое давление аммиака.

В [103] запатентовано непрерывное производство аммиакатов. Аммиакаты, применяемые в качестве удобрений, получают в две ступени. В первой ступени растворы NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или их смесь насыщают аммиаком, поступающим со второй ступени, при одновременном косвенном и прямом охлаждении смеси водой. Затем раствор направляют во вторую ступень, где его насыщают и охлаждают жидким аммиаком; аммиак, испарившийся при косвенном охлаждении, подают в первую ступень.

В [104] запатентованы жидкие удобрения, состоящие из смеси 100 ч. нитрата кальция, 30-70 ч. мочевины и до 90 ч. нитрата аммония в водном растворе. Содержание в них азота составляет 18-25%.

Аммиакаты на основе нитратов кальция и аммония получают следующим образом [105]: тетрагидрат нитрата кальция (кристаллы, расплав или водный раствор), образующийся в качестве побочного продукта при получении сложных удобрений типа нитрофоски, содержащий свободные азотную и фосфорную кислоты, кремнефториды и другие примеси, смешивают с > 50 %-ным раствором NH_4NO_3 и с водой. Получают раствор, содержащий 10-16,5 (12-14,5) % растворимого CaO и 13,5-18% общего азота. Добавляя аммиак, pH раствора доводят до 4-7,5. Способ позволяет получать жидкие удобрения с небольшими затратами.

Жидкое удобрение для внекорневой подкормки растений [106] в 100 масс. ч. содержит 14-51,5 масс. ч. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0,2-48 масс. ч. мочевины, а также стимуляторы роста, витамины, водорастворимые пигменты и другие биологические активные вещества. Присутствие мочевины благоприятствует фазовой стабильности системы при отрицательных температурах.

В [107] запатентован способ получения раствора нитрата кальция. Для расширения диапазона рабочих температур раствора нитрата кальция снижают температуру кристаллизации растворов до $(-20) \div (-30^\circ\text{C})$. Для этого фосфаты разлагают азотной кислотой, вымораживают тетрагидрат нитрата кальция и расплавляют полученные кристаллы. Затем расплав нейтрализуют газообразным аммиаком до отсутствия свободных кислот и добавляют избыточный аммиак в количестве 2% и воду до концентрации нитрата кальция 35-43% или добавляют аммиак в количестве 7-20%.

Для осуществления процесса получения на основе НАКР жидких удобрений различных концентраций необходимы данные о свойствах разработанных удобрений: плотность, вязкость, давление насыщенных паров и температура кристаллизации, предопределяющие условия их получения, хранения, транспортировки и внесения в почву.

Из табл. 3.2 видно, что в диапазоне температур 30-90°C НАКР с такими концентрациями имеет плотность 1,3873-1,6377 г/см³ и вязкость 2,43-18,85 сПз. То есть НАКР обладает хорошими реологическими свойствами. Однако более концентрированные НАКР (64-80% Ca(NO₃)₂, 3,83-4,77% NH₄NO₃) перед применением необходимо разбавлять водой, так как температура их кристаллизации составляет 29-60°C. Так как определение плотности и вязкости НАКР с концентрацией в пределах 69,94-78,43 и 80,54-84,77% соответственно при 30-50°C и 30-60°C оказалось невозможным в связи с кристаллизацией упаренных растворов, содержащих Ca(NO₃)₂ и NH₄NO₃ [110, С.221-224].

Давление пара над 50% раствором азотнокислого кальция в диапазоне температур от 70 до 110°C возрастает от 135 до 730 мм. рт. ст., а над 75% раствором в диапазоне 90-140°C возрастает от 90 до 740 мм. рт. ст. Раствор с концентрацией 77,9% Ca(NO₃)₂ кипит при 143,3°C под нормальным давлением и при 117°C под давлением 300 мм. рт. ст. [108, 1558 с].

Нами приводятся результаты изучения давления насыщенных паров (кПа) над НАКР различных концентраций и температур их кипения при различных давлениях. Определение давления паров над НАКР осуществляли динамическим методом [109, 496 с]. Температуру кристаллизации НАКР определяли визуально-политермическим методом [86].

Давление насыщенных паров (кПа) над НАКР определяли на лабораторной установке, изображенной на рис. 3.6.

Методика выполнения опытов. Исследуемую жидкость в количестве 75-100 мл наливают в сосуд (1). Сосуд закрывают пришлифованной пробкой с термометром (3). В термостате имеется мешалка (6), контактный термометр (7) и электрический нагреватель (2). Сосуд соединяют с вакуумной системой через змеевидный холодильник (4), в котором улавливаются пары исследуемой жидкости. Это необходимо для предупреждения конденсации паров на стенках соединительных трубок в манометре (11) и терморегуляторе (12).

Таблица 3.2

Плотность и вязкость нитратноаммонийнокальциевых растворов (НАКР) в зависимости от их концентрации и температуры

Конц-я НАКР, %	Состав НАКР %		Плотность, г/см³							Вязкость, сПз						
			Температура, °С													
	Ca(NO₃)₂	NH₄NO₃	30	40	50	60	70	80	90	30	40	50	60	70	80	90
53,02	50	3,02	1,4520	1,4437	1,4341	1,4198	1,4124	1,4039	1,3873	7,40	5,01	4,76	3,80	3,23	2,81	2,43
55,11	52	3,11	1,4924	1,4858	1,4774	1,4667	1,4581	1,4479	1,4366	7,77	5,57	5,09	3,98	3,45	3,01	2,61
57,23	54	3,23	1,5263	1,5149	1,5068	1,4994	1,4904	1,4810	1,4743	9,04	6,90	5,59	4,36	3,79	3,27	2,89
59,34	56	3,34	1,5477	1,5387	1,5318	1,5228	1,5123	1,5019	1,4943	11,09	8,94	7,41	5,79	4,36	3,75	3,08
61,48	58	3,48	1,5865	1,5795	1,5734	1,5646	1,5574	1,5478	1,5406	12,90	10,85	8,99	7,04	5,49	4,76	3,71
63,60	60	3,60	1,6053	1,5952	1,5891	1,5807	1,5747	1,5637	1,5578	15,16	13,22	10,11	7,96	6,29	5,25	4,28
65,71	62	3,71	1,6377	1,6298	1,6214	1,6156	1,6072	1,6003	1,5927	18,85	16,40	15,16	10,44	8,13	6,51	5,00
67,83	64	3,83	1,6447	1,6364	1,6308	1,6212	1,6122	1,6020	1,5956	23,37	18,98	17,17	14,00	11,64	9,48	6,83
69,94	66	3,94	-	-	-	1,6437	1,6415	1,6393	1,6321	-	-	-	35,77	26,54	20,83	14,02
72,06	68	4,06	-	-	-	1,6971	1,6928	1,6899	1,6798	-	-	-	43,09	33,33	26,17	17,32
74,20	70	4,20	-	-	-	1,7256	1,7182	1,7075	1,7029	-	-	-	49,82	39,68	28,66	19,39
76,31	72	4,31	-	-	-	1,7636	1,7579	1,7560	1,7487	-	-	-	61,23	52,95	46,51	35,99
78,43	74	4,43	-	-	-	1,7923	1,7633	1,7609	1,7577	-	-	-	76,71	60,76	50,81	38,86
80,54	76	4,54	-	-	-	-	1,8245	1,8111	1,7965	-	-	-	-	88,81	75,88	61,89
82,67	78	4,67	-	-	-	-	1,8522	1,8404	1,8254	-	-	-	-	99,53	88,68	73,98
84,77	80	4,77	-	-	-	-	1,8834	1,8775	1,8619	-	-	-	-	104,3	92,03	80,61

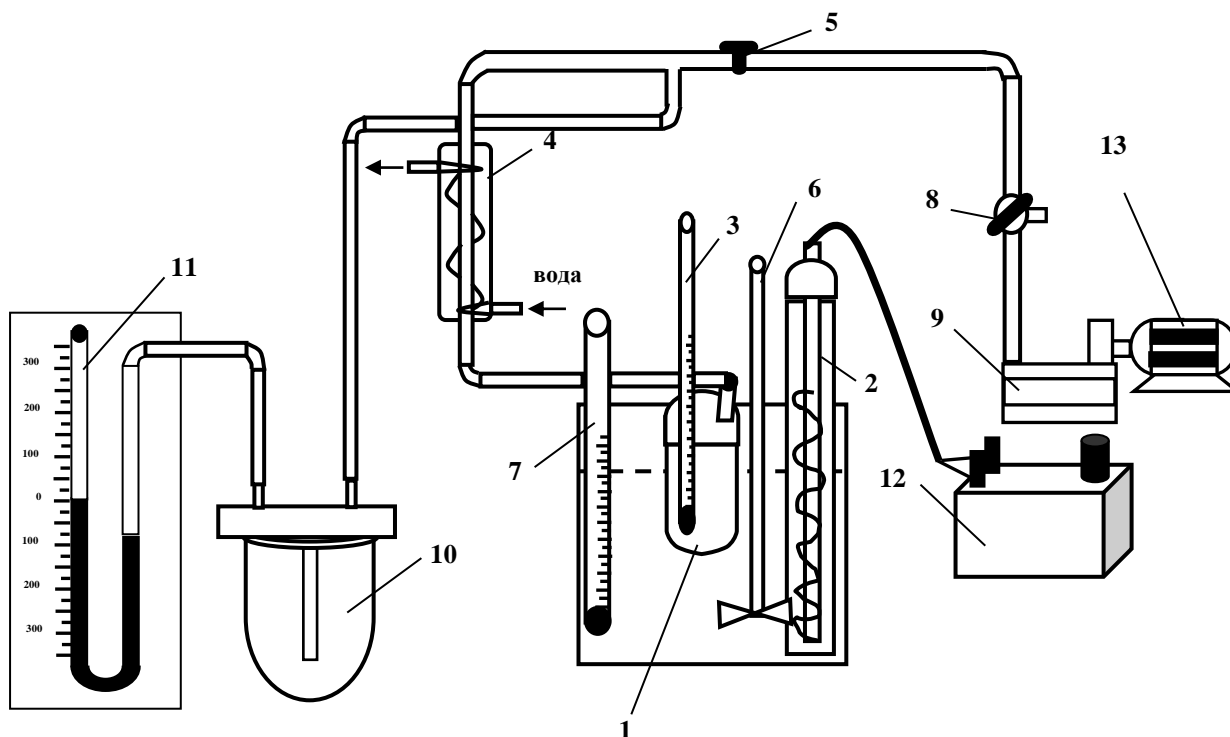


Рис. 3.6. Схема установки для определения давления насыщенного пара над жидкостью.

Холодильник через краны (5, 8) соединен с вакуум-насосом (13). Для предохранения последнего от попадания паров между краном (8) и вакуум насосом (13) помещают колонку (9). Для измерения давления насыщенного пара из прибора откачивается воздух до тех пор, пока жидкость в сосуде (1) не начинает интенсивно кипеть. После того как жидкость в сосуде начинает закипать, электрический нагреватель выключают и закрывают кран (5), а кран (8) соединяют с атмосферой. Через 5 мин после закрытия крана (5) отмечается показание термометра, и отсчитывается давление по открытому манометру, который соединен с холодильником (4) через ловушку (10). Давление паров будет равно $P_{\text{пар}} = P_{\text{бар}} - h_o$, причем h_o отсчитывают по открытому манометру (11) как разность высот ртути в двух коленах. Эта разность составляется из высоты подъема в левом колене и величины опускания в правом колене (отсчет ведется от уровня, соответствующего атмосферному давлению в системе). Измерения начинают при комнатной температуре, а затем последовательно увеличивают каждый раз температуру на 4–6°C. Таким образом, постепенно повышая температуру термостата, определяют давление паров жидкости при нескольких температурах. Таких

измерений производится повторно восемь-десять раз. После каждого измерения постепенно впускают воздух в прибор. Для этого при открытом на атмосферу трехходовом кране (8) осторожно приоткрывают кран (5) и приводят давление в системе к атмосферному.

Для проведения опытов были приготовлены НАКР различных концентраций (53,02-84,77%) путем упарки исходного раствора (50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3,02% NH_4NO_3).

В табл. 3.3 приведены результаты измерения давления насыщенных паров над растворами НАКР. Зависимость давления насыщенных паров от температуры подчиняется уравнению $\lg P = A - B/T$. Методом наименьших квадратов рассчитаны значения констант А, В и выведены эмпирические уравнения для определения упругости паров жидких удобрений при других температурах. Из таблицы видно, что значения А и В в зависимости от концентрации НАКР колеблются в пределах 7,6636-7,8727 и 1936,9-2085,2 соответственно.

Давление насыщенных паров НАКР в интервале 20-40°C составляет 0,44-6,38 кПа, что свидетельствует о малой их летучести в условиях жаркого климата Центральной Азии. В интервале концентраций НАКР 53,02-65,71% температура их кристаллизации находится в пределах (-75)÷12,0°C, что позволяет их применять в весенне-летнее время, в качестве жидких азотнокальциевых удобрений.

В последующих опытах мы определили температуры кипения растворов НАКР при различных давлениях. Результаты приведены в табл. 3.4 и на рис. 3.7.

Из табл. 3.4 видно, что по мере повышения концентрации НАКР увеличивается температура кипения этих растворов. Например, при концентрации НАКР - 53,02% (50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3,02% NH_4NO_3) при давлении 760 мм. рт. ст. температура его кипения равна 108°C, а при концентрации НАКР – 84,77% (80% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 4,77% NH_4NO_3) этот показатель повышается до 152°C. Уменьшение давления снижает и температуру кипения растворов.

Таблица 3.3

Давление насыщенных паров (кПа) над нитратноаммонийнокальциевыми растворами (НАКР) и температуры кристаллизации этих растворов в зависимости от их концентрации

Концент- рация НАКР, %	Состав НАКР, вес. %		Вид уравнения $\lg P = A - B/T$	Температура, °C							Температура кристалли- зации, °C
	Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃		20	30	40	50	60	70	80	
53,02	50	3,02	$\lg P = 7,8727 - 1936,9/T$	2,43	4,03	6,38	10,11	14,96	22,13	31,98	- 75
55,11	52	3,11	$\lg P = 7,8311 - 1948,2/T$	2,02	3,85	5,43	8,41	12,73	18,83	27,22	- 66
57,23	54	3,23	$\lg P = 7,8130 - 1955,7/T$	1,88	3,05	4,84	7,67	11,61	17,17	24,82	- 54
59,34	56	3,34	$\lg P = 7,7971 - 1975,1/T$	1,46	2,54	4,08	6,38	9,79	14,62	21,18	- 32
61,48	58	3,48	$\lg P = 7,7711 - 1989,2/T$	1,36	2,16	3,43	5,43	8,35	12,44	18,23	- 27
63,60	60	3,60	$\lg P = 7,7659 - 1990,4/T$	1,24	2,10	3,39	5,31	8,18	12,16	17,98	- 12
65,71	62	3,71	$\lg P = 7,7506 - 1995,7/T$	1,16	1,93	3,12	4,95	7,67	11,35	16,40	12
67,83	64	3,83	$\lg P = 7,7448 - 2001,4/T$	1,08	1,84	2,98	4,73	7,16	10,84	15,66	29
69,94	66	3,94	$\lg P = 7,7301 - 2019,6/T$	0,92	1,53	2,54	4,03	6,09	9,22	13,64	40
72,06	68	4,06	$\lg P = 7,7233 - 2027,9/T$	0,84	1,43	2,34	3,67	5,68	8,61	12,73	45
74,20	70	4,20	$\lg P = 7,7144 - 2039,6/T$	0,75	1,27	2,10	3,35	5,18	7,85	11,61	47
76,31	72	4,31	$\lg P = 7,7015 - 2044,5/T$	0,70	1,19	1,97	3,12	4,84	7,33	10,84	50
78,43	74	4,43	$\lg P = 7,6991 - 2054,7/T$	0,64	1,11	1,80	2,92	4,52	6,84	10,11	54
80,54	76	4,54	$\lg P = 7,6856 - 2067,1/T$	0,57	0,96	1,60	2,54	4,03	6,09	9,01	56
82,67	78	4,67	$\lg P = 7,6759 - 2076,5/T$	0,52	0,94	1,57	2,37	3,67	5,56	8,22	58
84,77	80	4,77	$\lg P = 7,6636 - 2085,2/T$	0,44	0,80	1,33	2,16	3,35	5,07	7,67	60

Таблица 3.4

Температура кипения нитратноаммонийнокальциевых растворов (НАКР) в зависимости от давления

Давления, мм. рт. ст	При концентрации НАКР: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{NO}_3$, вес. %															
	50/3,02	52/3,11	54/3,23	56/3,34	58/3,48	60/3,60	62/3,71	64/3,83	66/3,94	68/4,06	70/4,20	72/4,31	74/4,43	76/4,54	78/4,67	80/4,77
760	108	113	119	123	126	130	133	136	139	141	143	146	147	149	151	152
730	106	112	117	122	125	129	132	135	138	139	142	144	145	148	149	150
700	104	110	115	120	123	127	130	133	136	137	140	142	144	145	147	148
670	103	108	114	118	121	125	128	132	135	136	138	141	143	144	145	146
640	102	106	112	116	120	124	127	130	133	135	136	139	141	143	143	144
610	100	104	110	115	118	122	125	128	131	133	135	138	139	141	141	142
580	98	103	108	113	116	120	124	126	129	132	134	136	136	139	140	141
550	97	101	106	111	115	118	122	124	128	130	132	134	135	137	138	139
520	95	99	104	109	113	117	120	123	126	128	130	132	133	135	136	137
490	93	97	103	108	111	114	118	121	123	126	128	130	132	133	134	136
460	92	96	101	105	110	112	116	120	122	125	127	129	131	132	133	135

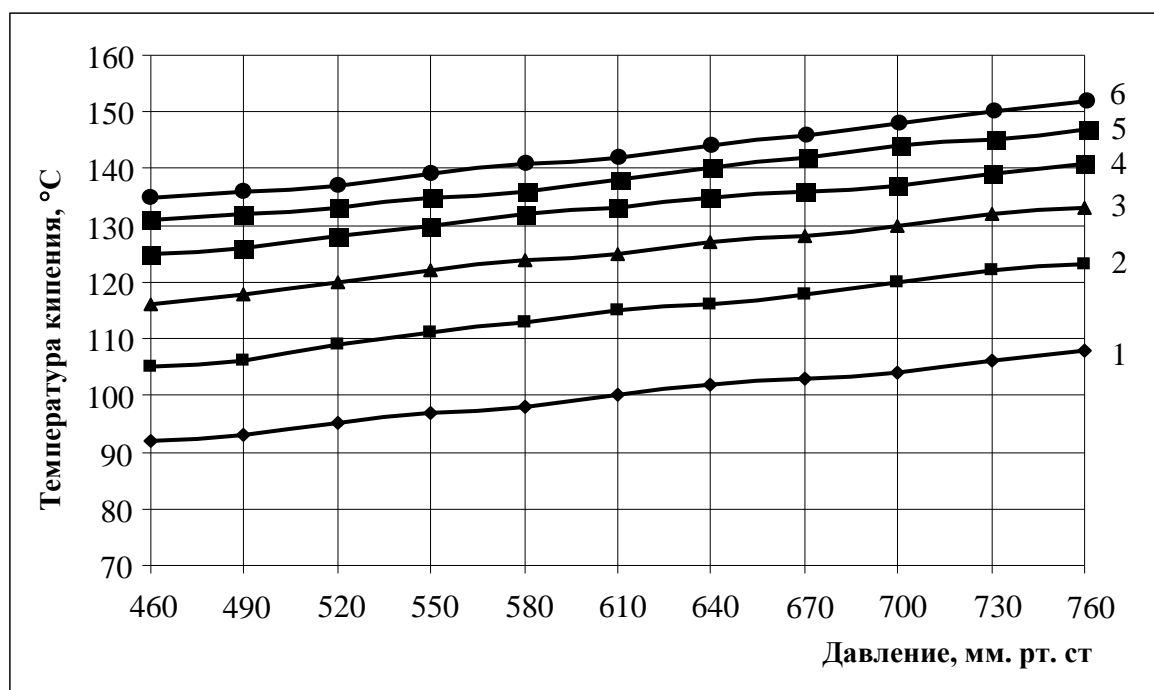


Рис. 3.7. Влияние давления на температуру кипения упаренных НАКР при концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (вес. %): 1-50; 2-56; 3-62; 4-68; 5-74; 6-80.

Так, если при давлении 760 мм. рт. ст. температура кипения 63,6 %-ной НАКР (60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3,6% NH_4NO_3) составляет 130°C, то при давлении 460 мм. рт. ст. она равняется 112°C [111, С.5-11].

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают, что при содержании суммы солей нитратов кальция и аммония 53,02-65,71% нитратноаммонийнокальциевые растворы обладают удовлетворительными физико-химическими свойствами, которые обеспечивают возможность их применения в качестве жидких удобрений в сельском хозяйстве в весенне-летнее время.

3.4. Переработка нитратноаммонийнокальциевых растворов в гранулированную кальциевую селитру с добавкой бентонитовых глин

Настоящий раздел работы направлен на переработку нитратноаммонийкальциевого раствора (НАКР) в гранулированный нитрат кальция (кальциевая селитра).

Нитрат кальция – это физиологическое щелочное удобрение, так необходимое хлопчатнику на засоленных почвах [112, 204 с]. Особенно большой репутацией он пользуется у цветоводов и особенно важен для быстрорастущих культур.

В соответствии с ТУ 6-03-367-74 кальциевую селитру, применяемую в качестве удобрения, выпускают в виде чешуйчатого продукта светло-коричневого цвета с содержанием азота не менее 17,5% и влаги не более 14% [113, 376 с]. Продукт упаковывают в пятислойные битумированные бумажные мешки вместимостью 40-45 кг. Чистая безводная соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ содержит 17% азота. Получаемое же по вышеназванным техническим условиям удобрение содержит помимо $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ещё 4-7% NH_4NO_3 .

Известны следующие промышленные методы производства кальциевой селитры [109, 496 с]:

- 1) Прямое взаимодействие мела или известняка с азотной кислотой;
- 2) Азотнокислотная экстракция фосфатов;
- 3) Поглощение нитрозных газов известковым молоком с последующей конверсией полученных растворов азотной кислотой;
- 4) Взаимодействие окиси кальция с двуокисью азота при 300-400°C – так называемый сухой способ, имеющий ограниченное применение.

Самым крупным производителем кальциевой селитры за рубежом является Норвегия [114, С.33-47]. Из общего производства кальциевой селитры в мире на неё приходится почти 50%. Мощность завода по выпуску этого удобрения в Геройе достигает 1 млн. т продукта в год с содержанием азота 15,6%. Из других Европейских стран производство кальциевой селитры получило относительное развитие в Италии, России, Германии, Голландии и во Франции.

В России при производстве нитрофоски и азофоски путем азотнокислотного разложения Хибинского флотационного апатитового концентрата (39,5% P_2O_5) в качестве побочного продукта образуется тетрагидрат нитрата кальция. Нитрат кальция вымораживается и на 90%

отделяется из раствора. На одну тонну нитрофоски получается 0,6 т кальцевой селитры в пересчете на готовый продукт [79,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]. Последняя с помощью CO_2 и NH_3 конвертируется в нитрат аммония и мел, который используется в сельском хозяйстве для известкования кислых почв [109, 496 с].

Следует отметить, что выделенный из азотнокислотной вытяжки апатитового концентрата четырехводный кислый нитрат кальция обладает плохими физическими свойствами и содержит около 10-11% азота. Для получения готового продукта (кальцевой селитры) с лучшими физическими свойствами и с более высоким содержанием азота (15,5%) его растворяют в воде, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 9$ и направляют на переработку.

Кристаллизация является наиболее сложным процессом в производстве кальцевой селитры [115, 139 с; 116, 71 с]. Структура образующихся кристаллов соли различна: иногда при кристаллизации получаются твердые, легко разделяющиеся от охлаждающей поверхности агрегаты кристаллов, в других случаях образуется вязкий сиропообразный плав, не застывающий в твердую корочку. Большое влияние на кристаллизацию кальцевой селитры оказывает аммиачная селитра. Чем больше аммиачной селитры в растворе, тем лучше идет кристаллизация. Обычно добавки NH_4NO_3 составляют 5-6% от веса кальцевой селитры.

Гигроскопические точки (h) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при различной температуре равны: 15°C – 55,9%; 20°C – 55,4%; 25°C – 50,5%; 30°C – 46,7%; 40°C – 35,5%.

Кальцевая селитра техническая имеет балл по шкале гигроскопичности 9,5-8,4, т.е. она очень сильно гигроскопична. Для улучшения физико-химических свойств нитрата кальция применяют повышенные дозы извести, что частично ведет к образованию основной соли $\text{Ca}(\text{OH})\text{NO}_3$. В некоторых случаях кальцевую селитру поверхностно обрабатывают углекислым кальцием (до 6%), или парафинистым мазутом (до

2%) [109], или выпускают её в смеси с небольшим количеством нитрата аммония.

Покрытие кальциевой селитры гидрофобной пленкой из двойной смеси парафинистый мазут + парафин (в соотношении 1 : 1) уменьшает скорость поглощения влаги в 7-9 раз. Покрытие из чистого парафина снижает скорость поглощения влаги только в 3,2-4,4 раза.

Способ предупреждения слеживания нитратных удобрений [117] заключается в том, что к $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 или известково-аммиачной селитре в одной из стадий производства или к готовому продукту добавляют аммонизированный суперфосфат в количестве 0,1-8%.

Гигроскопичность $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ устраняют добавлением эквимольного количества K_2SO_4 ; реакция протекает в твердой фазе при 250-400°C. Получается удобрение состава 8,3-0-23, т.е. смесь KNO_3 и CaSO_4 . Для получения смешанных негигроскопичных НК- и NPK-удобрений к образовавшейся смеси KNO_3 и CaSO_4 добавляют мочевины в соотношении 4:1 (удобрение марки 19,7-0-19,7) и (или) фосфаты аммония в соотношении 1:1 (удобрение марки 12,2-24-13,8) [118, 119].

Негигроскопичное комплексное соединение нитрата кальция получается, если к кристаллам $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-4$) или в концентрированный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ добавить 20-150 вес. % обожженного доломита или соответствующее количество смеси CaO и обожженного доломита. Это соединение также рекомендуется использовать как удобрение [120].

В качестве добавки к кальциевой селитре мы испытывали бентонитовые глины различных месторождений. На территории Узбекистана выявлено около 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин с прогнозными запасами более 2 млрд. тонн [121, 15 с].

Известно несколько работ по использованию бентонита для улучшения качества аммиачной селитры, главным образом для устранения её слеживаемости. Так, с целью получения аммиачной селитры, пригодной для

бестарных перевозок и хранения насыпью, авторским свидетельством [122] запатентован способ получения гранулированной аммиачной селитры, по которому в смеситель с вращающейся мешалкой перед грануляцией одновременно подают плав аммиачной селитры с температурой 172°C и предварительно высушенный до влагосодержания 1,5% бентонит с тониной помола 40 мкм. Бентонит вводят из расчета его содержания в готовом продукте 2 вес. %. Гранулы аммиачной селитры, охлажденные до температуры 45°C, обрабатывают водным 40 %-ным раствором диспергатора НФ, предварительно подогретым до температуры 65°C, во вращающемся барабане в количестве 0,03 вес. % (в пересчете на сухое вещество). После нанесения плёнки поверхностно-активного вещества гранулы опудривают вермикулитом в количестве 1 вес. %.

В работе [123, С.15-21] исследовалось влияние добавки бентонита на прочность гранул и слеживаемость аммиачной селитры. В качестве добавки были использованы бентонитовые порошки, полученные из бентонитовых глин различных месторождений: Гумбринского и Асканского (Грузия), Казахского и Азкамарского (Узбекистан), Черкасского и Криворожского (Украина). Глину измельчали в шаровой мельнице, растирали в фарфоровой ступке, сушили при температуре 100-110°C и просеивали через сито. Готовая добавка имела частицы размером менее 40 мк и влажность 1-2%. Селитру расплавляли в реакторе, затем при температуре 170-175°C и постоянном перемешивании вводили в плав бентонитовый порошок. Суспензию гранулировали методом приллирования. Гранулы охлаждали. Получены образцы гранулированной аммиачной селитры с добавками 0,5-3,0% различных бентонитов.

Наиболее эффективной добавкой был признан бентонит Черкасского месторождения. Если прочность гранул селитры без добавки составляла 0,54 МПа, с 0,3 %-ной добавкой этого бентонита – 0,97 МПа, то с 3-х %-ной добавкой – 2,2 МПа. Слеживаемость селитры без добавки была 5,6 кг/см², а с 3-х %-ной добавкой – 2,53 кг/см².

Механизм действия бентонита как добавки, повышающей прочность гранул аммиачной селитры и одновременно уменьшающей её слеживаемость, основан на создании множества центров кристаллизации, что ускоряет процесс кристаллизации и вызывает образование мелких кристаллов, которые делают гранулы более плотными и прочными. Кроме того, высокая гидрофильность бентонита позволяет предположить, что его частицы будут интенсивно поглощать влагу, содержащуюся в селитре, и тем самым удалять из гранул насыщенный маточный раствор, присутствие которого способствует разрушению и слёживанию гранул при хранении.

С помощью бентонита выявлена и возможность получения неслеживающегося карбамида [124, С.236-241]. В статье [125, С.89-93] исследована возможность получения аммиачной селитры с пониженными взрывоопасными и улучшенными физико-химическими и агрохимическими свойствами с использованием добавки в неё бентонита Лагонского месторождения Ферганской области. Эти данные дают основание считать бентонитовую добавку весьма перспективной для получения селитры, пригодной для бестарной перевозки и хранения.

Бентонитовая глина это сложный минерал, состав которого определяется содержанием в глине монтмориillonита, имеющего формулу $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где кремний может замещаться различными катионами (алюминием, железом, цинком, магнием, кальцием, натрием, калием и др.). Монтмориillonит обладает слоистой кристаллической структурой, высокой дисперсностью и ярко выраженной способностью к адсорбции, обмену катионов и гидрофильностью.

В лабораторных опытах мы использовали бентониты Каттакурганского (Самаркандская обл.), Лагонского (Ферганская обл.) и Навбахарского (Навоийская обл.) месторождений. Их составы приведены в табл. 3.5.

Сначала проверили, как получается кальциевая селитра из НАКР, содержащего 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3% NH_4NO_3 без добавления в неё бентонита. Для этого в лабораторных условиях этот раствор при 130°C упаривали до

концентраций 85% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 5% NH_4NO_3 . Затем полученный расплав гранулировали в процессе охлаждения методом интенсивного размешивания и окатывания с помощью стеклянной палочки. Прочность гранул определяли в соответствии с ГОСТом 21560.2-82. Продукт анализировали на содержание кальция и азота по общепринятым методикам [95, 218 с].

Таблица 3.5

Химический состав исходного сырья

Содержание компонентов, масс. %												
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	Ппп	H_2O	CO_2
Бентонит Навбахарского месторождения (марка ППД - карбонатно-полыгорскитовая)												
46,06	0,39	8,78	3,00	4,33	12,20	0,75	1,05	0,77	1,39	20,90	6,0	9,35
Бентонит Навбахарского месторождения (марка ПБГ - щелочноземельная)												
72,23	0,45	8,82	3,93	1,81	1,26	1,12	1,33	0,50	1,10	7,36	4,37	0,20
Бентонит Лагонского месторождения												
49,73	0,73	14,74	5,57	4,45	2,26	2,15	4,75	0,10	0,57	14,50	3,80	2,97
Бентонит Каттакурганского месторождения												
50,44	0,66	16,23	5,64	2,21	4,90	0,75	4,20	0,17	1,72	14,49	3,71	4,84

Гигроскопическую точку полученного продукта определяли эксикаторным методом [126, 239 с] при температуре 25°C для гранул размером 2-3 мм. Исходная его влажность составляла 1,29%. Определение привеса или убыли влаги в веществе при постоянной температуре и определенных относительных влажностях воздуха проводили в течение 3-х часов. Требуемая относительная влажность воздуха создавалась в закрытом эксикаторе над слоем налитой в него серной кислоты известной концентрации. Результаты показывают, что полученная кальциевая селитра содержит 27,76% CaO и 15,58% N, прочность её гранул – 1,98 МПа, а значение гигроскопической точки составляет 38,7% (табл. 3.6).

Относительная влажность воздуха (h_a) для нашего региона характеризуется следующими цифрами: среднемесячная минимальная – 46%; среднемесячная максимальная – 74%; среднегодовая – 60%. Из этого следует,

что полученная нами кальциевая селитра в любое время года будет интенсивно сорбировать влагу из атмосферы и расплываться.

Далее к нитратноаммонийнокальциевому расплаву (концентрация раствора 85% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 5% NH_4NO_3) добавляли бентонитовые порошки при массовом соотношении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: бентонит = 100 : (2-6). Прежде чем ввести их

Таблица 3.6

Состав и свойства кальциевой селитры

№	Массовое соотношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: Бентонит	Состав $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		Прочность гранул, МПа	Гигроско- пическая точка, %
		CaO, %	N, %		
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	27,76	15,58	1,98	38,7
При добавке Навбахорского бентонита (марки - ППД)					
2	100:2	27,78	15,15	4,45	47,13
3	100:4	27,58	14,89	4,90	50,37
4	100:5	27,46	14,77	5,07	53,45
5	100:6	27,32	14,60	5,31	57,07
6	100:8	27,11	14,40	5,59	58,01
7	100:10	27,00	14,19	5,90	58,56
При добавке Навбахорского бентонита (марки - ПБГ)					
8	100:2	27,58	15,13	2,59	46,33
9	100:4	27,07	14,87	2,80	49,77
10	100:5	26,80	14,75	3,09	52,09
11	100:6	26,59	14,57	3,55	54,99
12	100:8	26,11	14,48	3,98	55,87
13	100:10	25,68	14,16	4,39	56,23
При добавке Лагонского бентонита					
14	100:2	27,72	15,14	3,44	47,07
15	100:4	27,33	14,94	3,73	50,11
16	100:5	27,14	14,80	4,06	52,78
17	100:6	26,97	14,69	4,48	55,55
18	100:8	26,62	14,44	4,77	56,45
19	100:10	26,30	14,22	5,09	57,09
При добавке Каттакурганского бентонита					
20	100:2	27,50	15,09	2,50	40,05
21	100:4	27,00	14,82	2,72	42,77
22	100:5	26,72	14,68	3,00	43,19
23	100:6	26,51	14,49	3,45	44,99
24	100:8	26,02	14,40	3,79	47,87
25	100:10	25,59	14,08	4,21	49,23

в расплав, они размалывались до размера частиц 40 мк и высушивались. Грануляцию проводили по вышеописанной методике.

Результаты приведены в табл. 3.6. Из неё видно, что любая добавка бентонита значительно увеличивает гигроскопическую точку, так и прочность гранулы кальцевой селитры. Оптимальным соотношением $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: Бентонит является 100: 6, при котором получается гранулированный продукт с содержанием не менее 14,5% N. Так, при добавке Каттакурганского бентонита при её гигроскопическая точка повышается от 38,7 до 44,99%, при добавке Лагонского бентонита – до 55,55%, а при добавке Навбахорского бентонита марок: ПБГ – до 54,99% и ППД – до 57,07%, при этом прочность гранул увеличивается от 1,98 до 3,45 МПа; до 4,48 МПа; до 3,55 МПа и до 5,31 МПа, соответственно. В получаемых продуктах содержание азота находится в пределах 14,49-14,69%. На основе значений гигроскопических точек можно говорить, что гранулы продукта с добавкой бентонита, хотя и имеют более высокую прочность и гигроскопическую точку, чем чистая кальцевая селитра, но они при хранении и транспортировке сохраняют сыпучесть гранул только при их герметичной упаковке.

Таблица 3.7

Состав и свойства кальцевой селитры

№	Массовое соотношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: бентонит	Состав, вес. %		Влага, %	Прочность гранул, МПа	Гигроскопическая точка, %
		CaO	N			
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	27,76	15,58	1,29	1,98	38,7
При добавке Навбахарского бентонита (марка ППД)						
2	100 : 6	27,32	14,60	1,03	5,31	57,07
При добавке Навбахарского бентонита (марка ПБГ)						
3	100 : 6	26,59	14,57	1,11	3,55	54,99
При добавке бентонита Лагонского месторождения						
4	100 : 6	26,97	14,69	1,16	4,48	55,55
При добавке бентонита Каттакурганского месторождения						
5	100 : 6	26,51	14,49	1,19	3,45	44,99

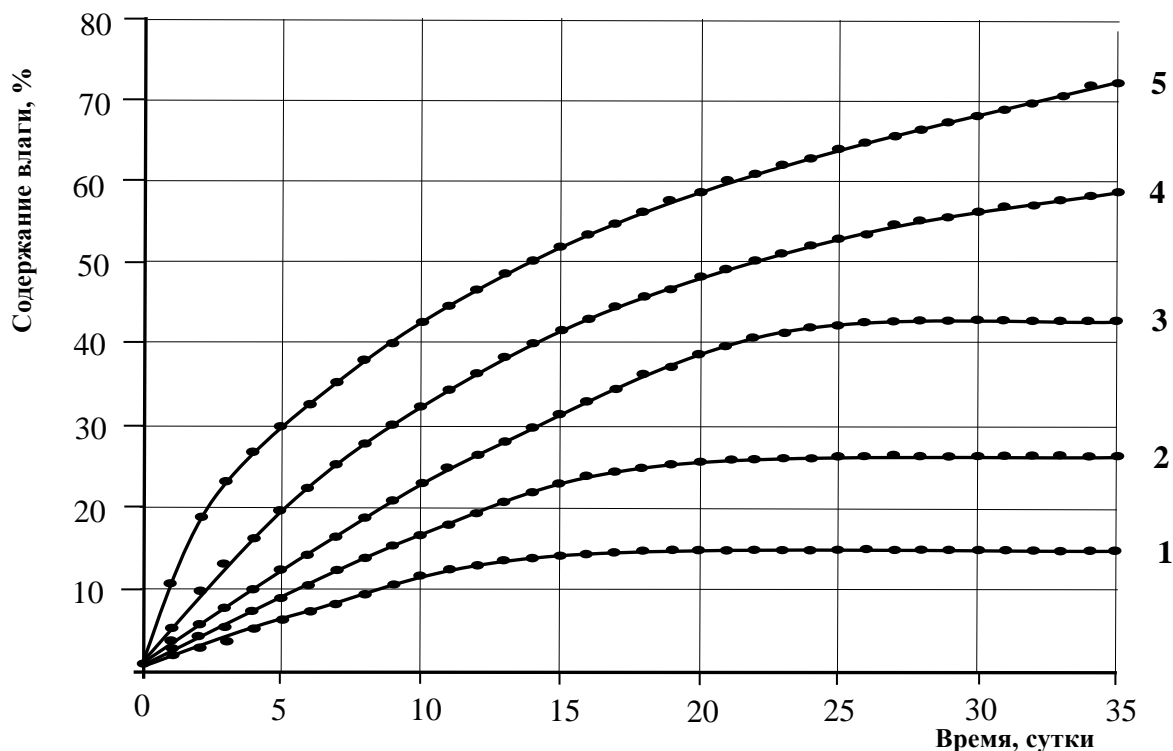


Рис. 3.8. Кинетика сорбции паров воды чистой кальциевой селитрой (образец-1) при относительных влажностях воздуха: 1 - 56%; 2 - 60,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%.

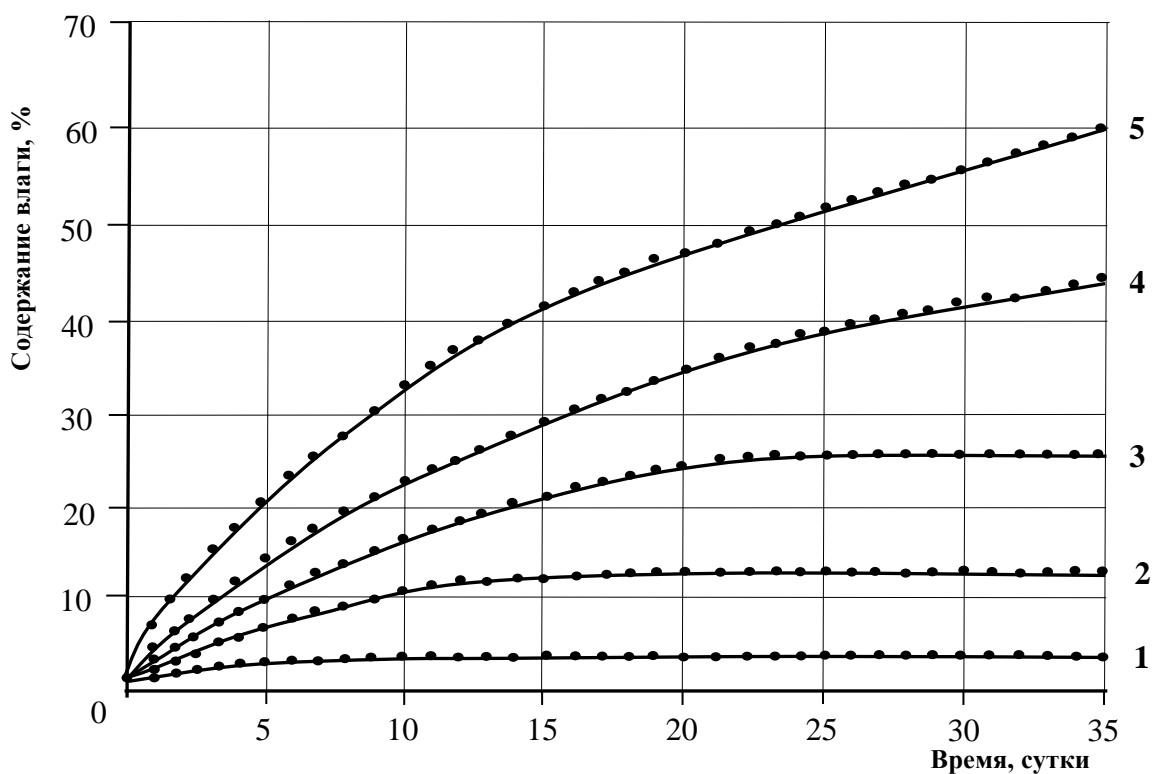


Рис. 3.9. Кинетика сорбции паров воды кальциевой селитрой с добавкой бентонита Навбахорского месторождения марки ППД (образец-2) при относительных влажностях воздуха: 1 - 56%; 2 - 60,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%.

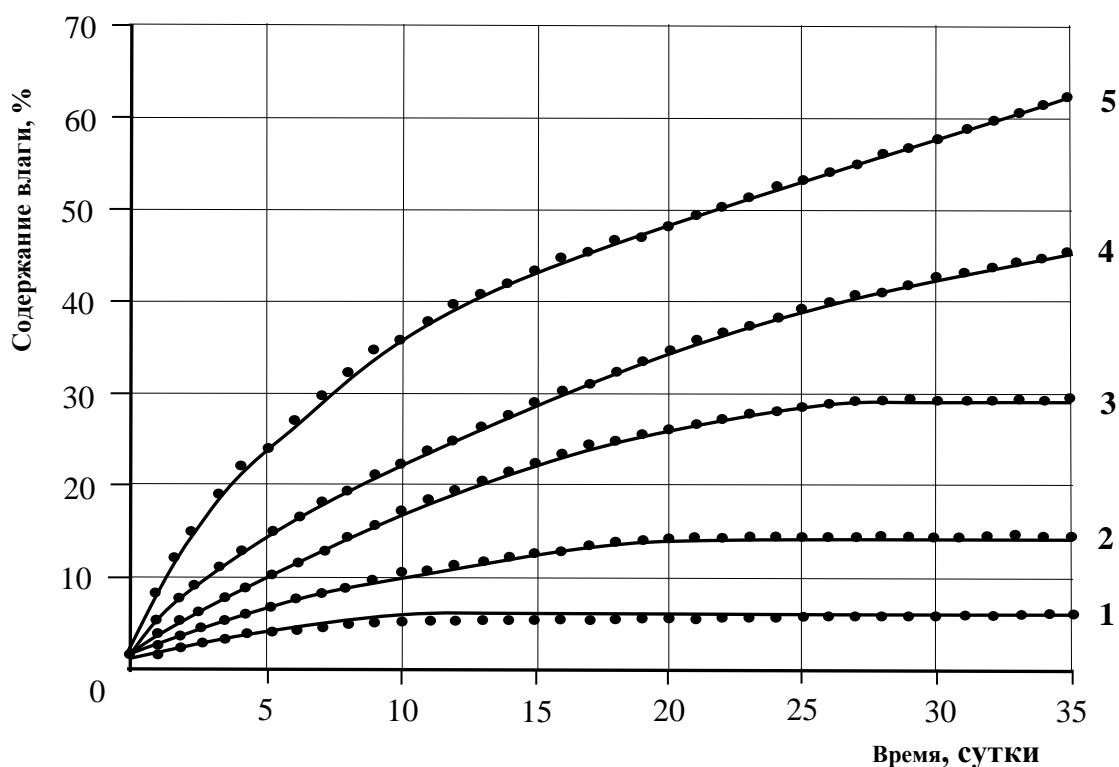


Рис. 3.10. Кинетика сорбции паров воды кальцевой селитрой с добавкой бентонита Навбахорского месторождения марки ПБГ (образец-3) при относительных влажностях воздуха: 1 - 56%; 2 - 60,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%.

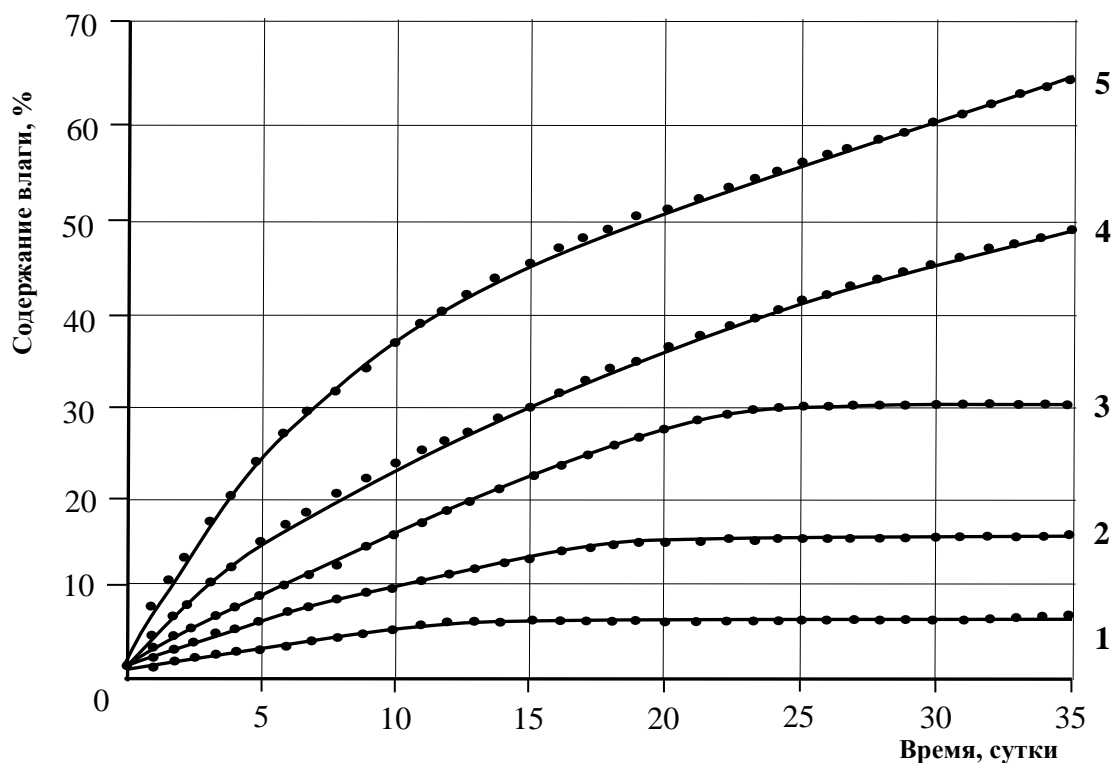


Рис. 3.11. Кинетика сорбции паров воды кальцевой селитрой с добавкой бентонита Лагонского месторождения (образец-4) при относительных влажностях воздуха: 1 - 56%; 2 - 60,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%.

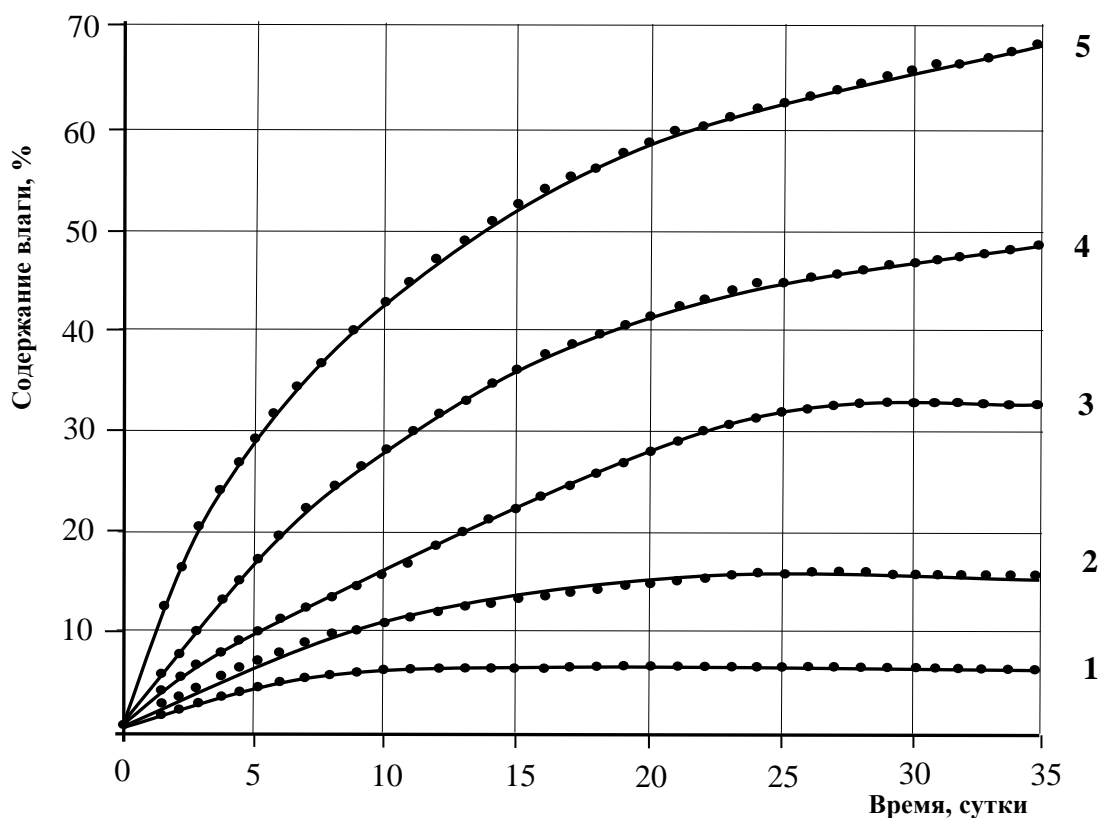


Рис. 3.12. Кинетика сорбции паров воды кальциевой селитрой с добавкой бентонита Каттакурганского месторождения (образец-5) при относительных влажностях воздуха: 1 - 56%; 2 - 60,5%; 3 - 70%; 4 - 80%; 5 - 90%.

На рис. 3.8-3.12 приведены кинетические кривые сорбции паров воды кальциевой селитрой, как с добавкой бентонита при массовом соотношении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: Бентонит = 100 : 6, так и без него в изотермических условиях при 25°C при относительных влажностях воздуха 56; 60,5; 70; 80 и 90%. Опыты были проведены в течение 35 суток. Номера образцов соответствуют номерам образцов в табл. 3.7.

Из рисунков видно, что при 80 и 90 %-ной относительной влажности воздуха для всех пяти образцов равновесие не достигается в течение всего периода испытаний. При относительной влажности воздуха 56% для первого образца равновесие наступает через 15 суток, при 60,5% - через 20 суток и при 70% - через 26 суток.

Для второго, третьего, четвертого и пятого образцов равновесие наступает при относительных влажностях воздуха 56% через 7; 10; 11 и 12 суток, при 60,5% - через 17; 22; 23 и 26 суток, а при 70% - через 25; 28; 29 и

30 суток соответственно. Для пятого образца при относительной влажности воздуха 56% равновесие наступает через 8 суток, при 60,5% - через 18 суток и при 70% - через 23 суток.

Результаты определения сорбционной влагоемкости изучаемых продуктов приведены на рис. 3.13.

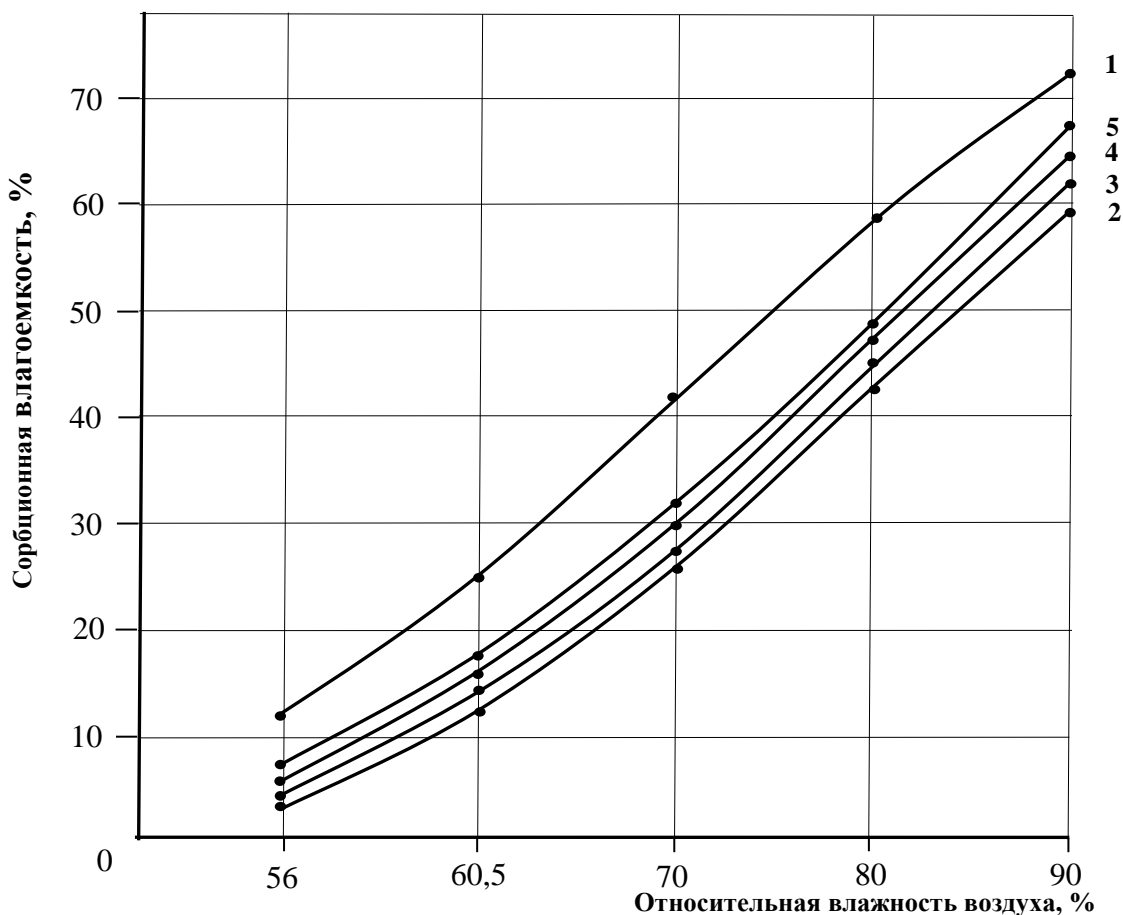


Рис. 3.13. Сорбционная влагоемкость образцов кальциевой селитры в зависимости от относительной влажности воздуха. Нумерация кривых соответствует номерам образцов в табл. 3.7.

Из неё видно, что первый образец (кальциевая селитра) при 56 %-ной влажности воздуха поглощает 12,35% воды и её содержание в нем достигает 13,64%. При этом гранулы продукта начинают распадаться. При влажности воздуха 60,5% влагосодержание в нем достигает 26,33% и гранулы полностью расплываются в результате растворения нитрата кальция. При относительной влажности воздуха 70% гранулы интенсивно сорбируют влагу из воздуха и набрав около 42% воды переходят в насыщенный раствор. При

максимальной влажности воздуха (90%) образец набирает до 72,5% воды, хотя продукт уже находится в жидком состоянии.

При относительной влажности воздуха 56% содержание влаги в образцах: 2 – на основе добавки бентонита Навбахарского месторождения марки ППД достигает 4,68%; 3 – на основе добавки бентонита марки ПБГ – 7,35%; 4 – на основе добавки бентонита Лагонского месторождения – 5,98% и 5 – на основе добавки бентонита Каттакурганского месторождения – уже 8,72%. При этом гранулы образцов 4 и 5 начинают слеживаться и терять способность к рассеvu. А в образцах 2 и 3 набранная ими влага не сильно влияет на их качество, т.е. гранулы сохраняют свой внешний вид и первоначальную рассыпчатость.

При влажности воздуха 60,5% второй образец поглощает влагу 12,51%; третий – 14,35%; четвертый – 15,89% и пятый – 17,5%. При этом пятый образец теряет способность к рассеvu и начинает комковаться. А гранулы второго, третьего и четвертого образцов полностью сохраняют свой внешний вид, хотя при этом ухудшается их рассыпчатость и снижается прочность гранул. Но все же, это говорит о том, что добавка бентонитов значительно улучшает сорбционную влагоемкость кальциевой селитры.

Существенный прирост влаги наблюдается при 70 %-ной относительной влажности воздуха. Так, второй образец сорбирует влагу в количестве 25,25%, третий – 27,73%, четвертый – 30,01% и пятый – 32,39%. При этих влажностях гранулы расплываются. Естественно при высоких относительных влажностях воздуха (80 и 90%) гранулы всех образцов полностью исчезают, образуя текучую суспензию [127, С.14-24].

Таким образом, результаты показывают, что добавление в состав кальциевой селитры бентонитовых порошков положительно влияет на её качественные показатели. Бентониты значительно увеличивают значения гигроскопической точки, прочности гранул и сорбционной влагоемкости кальциевой селитры. Последнее обстоятельство объясняется способностью разбухания бентонита в воде и удерживания в межплоскостных

пространства большого количества воды, либо питательных растворов. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что изучаемые продукты в климатических условиях осеннего, зимнего и весеннего сезонов, когда средняя относительная влажность воздуха превышает 55%, будут постоянно увлажняться. Поэтому рекомендуется их хранить в защищенных четырехслойных битумированных или полиэтиленовых мешках.

3.5. Конверсия нитрата кальция – продукта азотнокислотного обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов в аммиачную селитру и карбонат кальция

Результаты предыдущих разделов показывают, что побочный продукт азотнокислотного обогащения высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов – НАКР, содержащий 50% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 3% NH_4NO_3 может служить как готовое жидкое NCa-удобрение либо его можно перерабатывать в гранулированную кальциевую селитру. Для улучшения физико-химических свойств последнего в качестве добавки рекомендуем использовать бентонитовую глину.

В связи с нарастающим дефицитом серной кислоты во многих странах широкое развитие находит получение сложных удобрений, таких как карбоаммофосок и нитроаммофосок по азотнокислотной технологии. На сегодняшний день в России более 80% NPK-удобрений производится именно азотнокислотной переработкой фосфатного сырья. В технологии производства нитроаммофоски качественное фосфатное сырье - Хибинский апатитовый концентрат, в котором содержится 39,5 P_2O_5 , а кальциевый модуль ($\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$) составляет 1,32 разлагают азотной кислотой. После разложения из пульпы отделяют нерастворимый остаток, а из раствора вымораживается и на 90% отделяется тетрагидрат нитрата кальция. На одну тонну нитрофоски получается 0,6 т кальциевой селитры в пересчете на готовый продукт [79,5 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]. Последняя с помощью CO_2 и NH_3 конвертируется в нитрат аммония и мел. Некоторое количество нитрата аммония поступает в производство нитроаммофоски в качестве азотного

компонента чтобы регулировать в нем N : P₂O₅, а карбонат кальция используют в сельском хозяйстве для известкования кислых почв [109, 496 с].

В нашем случае представляет практический интерес конверсия НАКР, содержащий 50% Ca(NO₃)₂ и 3% NH₄NO₃ в аммиачную селитру и карбонат кальция. Для того чтобы найти приемлемое условие, при котором можно достичь максимальной степени конверсии нитрата кальция в аммиачную селитру было поставлено настоящее исследование.

Известно два способа конверсии нитрата кальция – газовый с применением газообразного аммиака и двуокиси углерода и жидкостной с использованием раствора карбоната аммония. Газовый способ изучался в работе [128]. Предварительные опыты были проведены с растворами состава [50% Ca(NO₃)₂ + 50% H₂O] и [31,5% Ca(NO₃)₂ + 18,2% NH₄NO₃ + 50,3% H₂O] при следующих параметрах: температура 65-70°C, продолжительность конверсии 65 мин и мольные соотношения NH₃ : Ca(NO₃)₂ = 2,52 : 1 и CO₂ : Ca(NO₃)₂ = 1 : 1. Степень конверсии в первом растворе составила 49,5%, а во втором 81,0%. Это говорит о том, что степень конверсии нитрата кальция значительно повышается в присутствии нитрата аммония. Следующие эксперименты были проведены с раствором состава: 16,1% NH₄NO₃, 28, 1% Ca(NO₃)₂ и 55,8% H₂O. Установлено, что при возрастании температуры от 40 до 60°C степень конверсии увеличивается с 40 до 90 %. Дальнейшее повышение температуры существенного влияния на степень конверсии не оказывает. При увеличении продолжительности от 40 до 80 мин степень конверсии возрастает соответственно при температуре 50°C от 78 до 97 % и при температуре 70°C – от 89 до 100 %. При увеличении мольного отношения NH₃ : Ca(NO₃)₂ от 2,1 : 1 до 2,52 : 1 при прочих равных условиях степень конверсии несколько повышается. Уменьшение содержания воды в исходном растворе приводит к значительному снижению степени конверсии (в пересчете на Ca): при 65 %-ном содержании воды степень конверсии составляет 78%, а при 40 %-ном – 23%.

Недостатками газового способа являются длительное время реагирования (не менее 80 мин), трудность регулирования реакции конверсии и значительные потери двуокиси углерода.

При использовании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрацией 27% (125 – 135% от стехиометрического количества) и подогреве исходных растворов до 60°C конверсия с образованием кристаллического осадка карбоната кальция практически завершается в течение 30 мин. Но это приводит к заметному разбавлению образующихся растворов нитрата аммония [109, 496 с; 129, С.32-33]. Это является недостатком жидкостного способа конверсии.

В работе [129, С.32-33] описан двухстадийный процесс конверсии нитрата кальция. Его сущность состоит в том, что осаждение основного количества карбоната кальция из раствора нитрата кальция осуществляют с помощью газообразного аммиака и двуокиси углерода, а для досаждения оставшегося количества кальция используют раствор карбоната аммония 20 %-ной концентрации. Двухстадийный способ позволяет значительно интенсировать конверсию нитрата кальция в карбонат кальция и нитрат аммония по сравнению с методом газовой конверсии. Так, время реагирования сокращается в два раза (с 80 до 40 мин) при одновременном уменьшении расхода аммиака и двуокиси углерода соответственно до 107% и 111% от стехиометрии в пересчёте на исходный раствор нитрата кальция. Кроме того, двухстадийный способ даёт возможность повысить концентрацию нитрата аммония в получаемом растворе с 30 до 50%, что выгодно отличает его от жидкостной конверсии.

В лабораторных условиях процесс конверсии НАКР мы изучали следующим образом. Взаимодействие НАКР с кристаллическим карбонатом аммония осуществляли в стеклянном реакторе, снабженной мешалкой. Варьируемыми параметрами были: норма карбоната аммония от стехиометрии на образование нитрата аммония (от 100 до 130%), температура процесса (50 и 70°C), продолжительность перемешивания (от 30 до 120 мин) и концентрация раствора нитрата кальция (от 30 до 45%).

Таблица 3.8

Степень конверсии нитрата кальция в зависимости от различных параметров процесса

Темпе- ратура, °C	Продолжи- тельность, мин	Степень конверсии при различной норме $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, %			
		100	110	120	130
50	концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 30%				
	30	67,80	69,99	72,42	79,21
	45	74,05	77,11	80,45	82,51
	60	85,52	87,89	88,00	90,11
	90	89,77	90,09	92,45	96,78
	120	96,21	96,65	97,79	98,20
	концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 37%				
	30	65,09	67,12	70,67	75,56
	45	73,11	75,33	78,63	80,19
	60	83,98	85,56	87,14	89,48
	90	87,87	89,07	90,90	95,07
	120	93,59	95,71	96,81	97,90
	концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 45%				
	30	61,78	65,99	69,23	72,89
	45	70,89	73,82	80,16	85,28
	60	80,70	83,79	89,73	91,87
	90	89,65	90,47	93,27	94,49
	120	92,52	95,89	96,70	97,67222
70	концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 30%				
	30	76,11	78,70	82,31	86,79
	45	82,50	86,43	88,10	90,74
	60	91,30	92,00	92,33	92,50
	90	96,70	96,79	97,80	97,00
	120	98,61	98,77	98,90	99,41
	концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 37%				
	30	74,33	76,07	78,11	87,22
	45	80,66	84,47	86,61	89,11
	60	89,19	90,84	91,86	91,96
	90	94,77	95,68	96,10	96,41
	120	97,01	98,80	99,94	99,96
	концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 45%				
	30	72,11	74,09	75,65	84,35
	45	78,40	83,66	85,43	87,17
	60	89,00	89,10	90,12	90,71
	90	93,89	95,29	95,77	96,09
	120	94,77	96,11	99,60	99,88

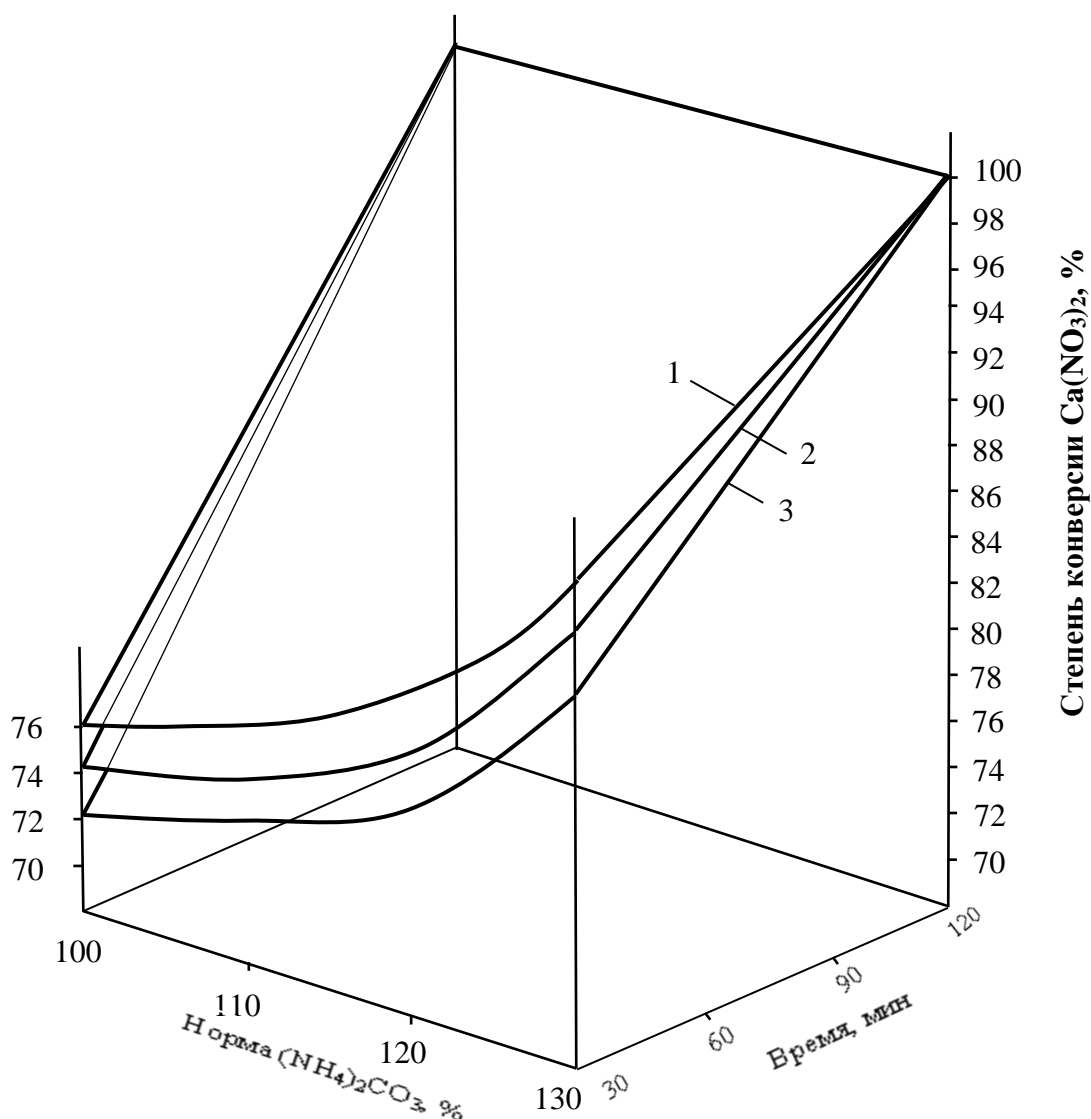


Рис. 3.14. Зависимость изменения степень конверсии нитрата кальция при 70°C от нормы карбоната аммония, времени взаимодействия и концентрации раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 1 – 30 %, 2 – 37 %, 3 – 45 %.

После перемешивания реактор удаляли из термостата, содержимое отфильтровывали под вакуумом на воронке Бюхнера, применяя один слой фильтровальной бумаги. Оставшийся на фильтре осадок карбоната кальция промывали водой. Промытый осадок высушивали при 80°C. Осадок и фильтраты анализировали по известным методикам [95, 218 с]. По содержанию CaO и CO_2 в осадке рассчитывали степень конверсии нитрата кальция. Полученные данные приведены в табл. 3.8 и на рис. 3.14. Из таблицы видно, что с увеличением нормы карбоната аммония со 100% до

130% при температуре 50°C и продолжительности взаимодействия 30 %-ного раствора нитрата кальция с карбонатом аммония 60 мин степень конверсии растёт с 85,52% до 90,11%. При продолжительности взаимодействия 120 мин при постоянстве других параметров степень конверсии увеличивается с 96,21% до 98,20%. С ростом температуры взаимодействия от 50 до 70°C степень конверсии нитрата кальция в нитрат аммония и карбонат кальция также возрастает. Так при концентрации раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45%, норме $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 120%, времени взаимодействия 120 мин степень конверсии при 50°C равняется 96,70%, а при 70°C – уже 99,60%.

Аналогичная картина наблюдается и при увеличении времени взаимодействия компонентов. Так, при концентрации раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45%, норме $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 120%, температуре 70°C степень конверсии при 30-ти минутном взаимодействии равняется 75,65%, а при 120-ти минутном – 99,60%.

Уменьшение степени конверсии наблюдается лишь с увеличением концентрации раствора нитрата кальция. Так, при 70°C, норме $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 120%, времени взаимодействия 30 мин с увеличением концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с 30% до 45% степень конверсии уменьшается с 82,31% до 75,65%. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в растворе вязкость последнего возрастает, что приводит к ухудшению процесса конверсии нитрата кальция.

Анализ полученных данных позволил рекомендовать следующие оптимальные условия ведения процесса конверсии: концентрация раствора нитрата кальция – 37%, норма карбоната аммония – 120% от стехиометрии, температура конверсии - 70°C, продолжительность перемешивания – 120 мин. При этом степень конверсии нитрата кальция максимальная – 99,94%, а концентрация раствора нитрата аммония – 45% [130, С.87-92].

Учитывая положительные и отрицательные стороны газового и жидкостного способов конверсии нитрата кальция, мы предлагаем осуществлять этот процесс по схеме, представленной на рис. 3.15.

На нём показан материальный баланс процесса. При этом промывку осадка карбоната кальция предлагается провести противотоком в три ступени по аналогичной схеме промывки фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Расход воды для промывки составляет 599,1 кг на 599,1 кг CaCO_3 . Переработка раствора аммиачной селитры в готовый продукт состоит из двух стадий: упаривания до получения 99,7 %-ного плава и его гранулирования.

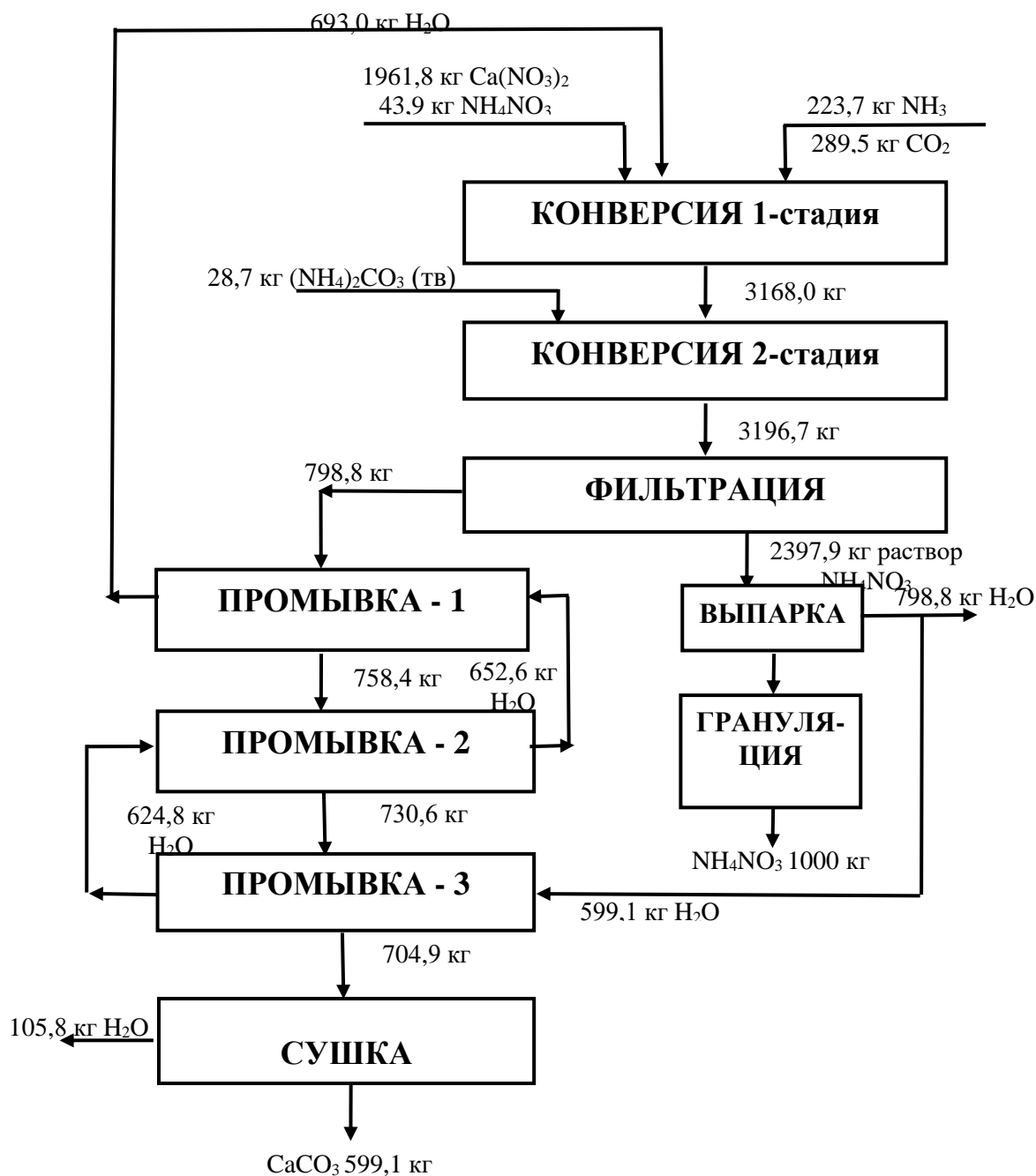


Рис. 3.15. Материальный баланс процесса конверсии нитрата кальция

Таким образом, результаты полученных лабораторных экспериментов позволяют сделать вывод о возможности конверсии растворов нитрата кальция – побочного продукта азотнокислотного обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии этанола. Полученный в результате конверсии нитрата кальция в раствор нитрата аммония может быть переработан в гранулированную аммиачную селитру либо служить в качестве исходного компонента для получения сложносмешанных NPK-удобрений.

ВЫВОДЫ

Построена диаграмма растворимости 4-х компонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O , состоящей из 3-х тройных: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O ; NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4NO_3 - H_2O и 3-х бинарных систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O ; NH_4NO_3 - H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O , обосновывающих процесс экстракции нитратов кальция и аммония из нитро-кальцийфосфатных пульп, образующихся при азотнокислотном обогащении фосфоритов Центральных Кызылкумов с помощью этанола в широком температурном и концентрационном диапазоне. Диаграмма позволила определить интервал варьирования технологических параметров процесса экстракции с учетом $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ фосфатного сырья и условия его азотнокислотного разложения.

Исследован процесс обогащения различных видов карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов при норме HNO_3 от 30 до 60% от стехиометрии на разложение CaO в сырье и весовом соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : (3-10)$. Общая картина результатов обогащения различных видов фосфатного сырья с HNO_3 аналогична. Чем выше норма кислоты, тем ниже содержание CO_2 и тем выше P_2O_5 в фосфоконцентрате. Так, при обогащении относительно богатой РФМ с содержанием (вес. %) 18,7 P_2O_5 ; 47,8 CaO ; 15,3 CO_2 ; 2,05 SO_3 и $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,56$ при норме HNO_3 - 40% на разложение CaO (100% на CaCO_3) и соотношении $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : 5$ получается фосфоритный концентрат, содержащий 26,19% P_2O_5 и кальциевым модулем 1,52. Для предотвращения перехода P_2O_5 в жидкую фазу, прежде чем разделить нитрофосфатно-спиртовую суспензию (НФСС) на жидкую и твердую фазы, её аммонизировали до $\text{pH} = 3$. Это дало возможность использовать для обогащения более высокую норму HNO_3 и тем самым снизить значение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в сырье. Норму кислоты варьировали в диапазоне 40-80% от стехиометрии на CaO в сырье. С учетом экономии расхода HNO_3 оптимальной её нормой для обогащения различных видов фосфоритов Кызылкума можно считать 50%, а массовое соотношение $\text{ФС} : \text{ЭС} = 1 : 5$. А

для ММ приемлема 60 %-ная норма. Так, при обогащении РФМ, содержащей 17,52% P_2O_5 ; 47,53% CaO ; 15,23% CO_2 и $CaO : P_2O_5 = 2,71$ с 50%-ной нормой HNO_3 , рН пульпы 3 и соотношении $ФС : ЭС = 1 : 5$ получен концентрат состава (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}} - 26,20$; $CaO_{\text{общ.}} - 38,25$; $CO_2 - 2,80$; $CaO : P_2O_5 = 1,46$. При этом выход P_2O_5 в концентрат – 100%.

Проведен теоретический анализ регенерации из НАКР с применением диаграммы растворимости 4-х компонентной системы $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - C_2H_5OH - H_2O$, в результате чего рассчитан процесс регенерации спирта и определен интервал варьирования технологических параметров с учетом состава исходных водно-спиртовых растворов и конечных продуктов. Изучена кинетика перегонки ЭС из НАКР в зависимости от температуры и давления. Применение вакуума с давлением 0,3 атм. обеспечивает перегонку ЭС за короткое время (60 минут при 80°C). При регенерации ЭС из раствора нитрата кальция, являющегося побочным продуктом азотнокислотного обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов степень возврата ЭС в цикл достигает 98-99%. После отгонки получен нитратноаммонийно-кальциевый раствор (НАКР), содержащий 50% $Ca(NO_3)_2$ и 3% NH_4NO_3 .

Изучены физико-химические свойства исходного и продукционного НАКР в зависимости от концентрации $Ca(NO_3)_2$ и NH_4NO_3 . Показано, что в интервале концентраций НАКР 53,02-65,71% температура их кристаллизации находится в пределах $(-75) \div 12,0^\circ C$, что позволяет их применять в весенне-летнее время в качестве жидких азотнокальциевых удобрений. НАКР обладает хорошими реологическими свойствами. НАКР был переработан в гранулированную кальциевую селитру. Для улучшения свойств последнего в качестве добавки использовались бентонитовые глины различных месторождений. В продуктах, получаемых при соотношении $Ca(NO_3)_2 : \text{Бентонит} = 100 : 6$ содержание азота находится в пределах 14,49-14,69%. Определены физико-химические свойства полученных продуктов. Изучен конверсии нитрата кальция НАКР в NH_4NO_3 и $CaCO_3$ с помощью карбоната аммония. Анализ полученных данных позволил рекомендовать следующие

оптимальные условия ведения процесса конверсии: концентрация раствора нитрата кальция – 37%, норма карбоната аммония – 120% от стехиометрии, температура конверсии - 70°C, продолжительность перемешивания – 120 мин. При этом степень конверсии нитрата кальция максимальная – 99,94%, а концентрация раствора нитрата аммония – 45%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. – М.: Недра, 1973, 384 с.
2. Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Кожевников А.О. Обогащение фосфатных руд. – М.: Недра, 1979, 261 с.
3. Ресурсы, добыча и обогащение фосфатного сырья за рубежом / С.Н. Глезер, Ю.Я. Голгер, В.Н. Лыгач, И.А. Манилов, А.Е. Бройдо, Л.Б. Клименко, А.С. Соколов // Обз. инф. Сер. Горнохимическая промышленность, М.: НИИТЭХИМ, 1987, 114 с.
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под редакцией С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987, 464 с.
5. Ангелова М.А. Производство и потребление фосфатного сырья в США // Химическая промышленность. 1997, № 2, с. 92-97.
6. Рыбаков Б.Н., Михайлова Т.Г. Обжиг фосфатных руд // Обз. инф. Сер. Горнохимическая промышленность, М.: НИИТЭХИМ, 1980, 32 с.
7. Дегтярев В.А., Покрышкин В.И., Бойко Н.Н. Добыча и обогащение фосфоритов месторождений Северной Африки и Ближнего Востока. // Химическая промышленность. - 1972, № 3, с. 226-230.
8. Казов М.Н., Казова Р.А., Громакова З.И., Жуманова З.С. Исследование оптимальных условий декарбонизирующего обжига фосфоритов в шахтной печи методом планирования эксперимента // Хим. металлург. ин-т АН КазССР, Караганда, 1981, 15 с. – Деп. в ВИНТИ 8 июня 1981 г., № 2769-81 Деп.
9. Прокаливание фосфоритов // Phosphorus and Potassium. – 1969, № 41, 13-15, 19.
10. Прокаливание фосфоритов в псевдоожиженном слое на установке Dorr-Oliver // Phosphorus and Potassium. – 1969, № 41, 16-17, 19.
11. Обогащение фосфатных руд в процессе Polcal // Phosphorus and Potassium. – 1984, № 132, 33.

12. Патент № 908018 Англия. Обогащение природного фосфата, содержащего кальцит. / Ben-Ari Carmela, Fuchs Warren J. – РЖХим 1963, 12Л 108 П.
13. Патент № 908137 Англия. Обогащение природного фосфата, содержащего кальцит. / Ben-Ari Carmela, Fuchs Warren J. – РЖХим 1963, 13Л 106 П.
14. Патент № 1398563 Франция. Кл. C01 b. Обогащение природных фосфатов, содержащих кальцит, и полученные при этом продукты / Herman Elkan Ronald. – РЖХим 1966, 18Л 128 П.
15. Авт. св. № 390831 СССР. Кл. B03 b 7/00. Способ обогащения фосфоритной руды / В.М. Борисов, Н.Г. Фридман, А.И. Смирнов, Т.П. Залавина. – РЖХим 1974, 14Л 140 П.
16. Патент № 3067023 США. Кл. 71-37. Способ обогащения природного фосфата / Flaszenberg Alexander, Prulov Itzhak, Lapidot Mordhai. – РЖХим 1964, 18Л 63 П.
17. Патент № 47961 Польша. Кл. C01 b. Переработка низкопроцентных фосфатных руд на фосфорную кислоту и фосфорные удобрения / Dankiewicz Jerzy, Wojcieszek Jerzy. – РЖХим 1964, 21Л 107 П.
18. Wojcieszek Jerzy. Способ переработки низкопроцентных польских фосфоритов в фосфорную кислоту и концентрированные фосфорные удобрения // Przem. chem.. - 1967, т. 46, № 7, 369-373, № 8, 442-444.
19. Патент № 51802 Польша. Кл. C01 b. Обогащение низкосортных фосфоритов / Wojcieszek Jerzy, Ziolkowski Jan, Dankiewicz Jerzy, Gucki Tadeusz, Placzek Augustyn, Sroka Wlodzimierz. – РЖХим 1968, 19Л 134 П.
20. Обогащение фосфатов Djebel Ohk (Алжир) // Phosphorus and Potassium. – 1971, № 51, 34-35.
21. Rambabu Ch., Majumdar K.K., Phadnis A.N. Изучение обогащения фосфатной руды, содержащей кальцит, месторождения Канпур (Rajasthan) // Indian J. Technol. – 1973, т. 11, № 2, 78-82.

22. Смирнов Ю.М., Машьянова А.В., Айзенштат М.Д., Ким Ю.П. Повышение эффективности обогащения фосфатно-карбонатных руд при помощи обжига // Труды НИИ горнохимического сырья. – 1977, № 39, 87-92.
23. Патент № 4083929 США. Кл. C01 F 1/00. Обогащение фосфатной руды / Priestley Robert Joseph/ – РЖХим 1979, 1Л 129 П.
24. Kumar D. Кальцинирование фосфатных руд // Chem.-Ing.-Techn. – 1980, т. 52, № 9, 736, 739-740.
25. Abouzeid A.-Z.M., El-Jallad I.S. Выщелачивание извести и кальцита из прокаленного заизвесткованного фосфата раствором триаммоний цитрата // Int. J. Miner. Process. – 1980, т. 7, № 2, 147-150.
26. Gunduz T., Gumgum B. Обогащение низкокачественных фосфатов месторождения Mazidagi методами кальцинации и экстракции // Separ. Sci. and Technol. – 1987, т. 22, № 6, 1645-1648.
27. Патент № 3518072 США. Кл. C05 b 1/00. Обработка природных фосфатов при получении удобрений и других продуктов / Kronseder John. G., Leyshon David W. – РЖХим 1971, 9Л 180 П.
28. Холомянский И.Я., Цуцульковский В.Я., Смирнов Ю.М., Кнубовец В.Г., Кавицкая Ф.А. Влияние обжига на свойства фосфоритов // Химическая промышленность. -1971, № 2, с. 111-112.
29. Штернина Э.Б., Фролова Е.В. Извлечение балластных карбонатов из фосфоритной руды Кара-Тау // Журнал прикладной химии. – 1962, т. 35, № 4, 751-756.
30. Воробьев Г.И., Рыкова Г.А., Штернина Э.Б. Влияние концентрации водородных ионов на скорость извлечения карбонатов из фосфоритов солевыми растворами // Журнал прикладной химии. – 1971, т. 44, № 3, 483-489.
31. Астрелин И.М., Богачев В.Г., Кармышов В.Ф., Буряк К.А. Синюшкин А.Н., Матвиенко Н.В. Влияние кислотности экстрагирующих растворов

- на разложение Чилисайского фосфоритного концентрата // Журнал прикладной химии. – 1985, т. 58, № 10, 2335-2337.
32. Авт. св. № 897764 СССР. Кл. С05 В 11/02. Способ химического обогащения фосфоритов / А.Л. Олифсон, А.С. Балицкий. – РЖХим 1983, 4Л 145 П.
33. Вольфович С.И. Обогащение фосфоритов Каратау сернистой кислотой // Журнал прикладной химии. – 1971, т. 44, № 5, 969-971.
34. Чепелевецкий М.Л., Бруцкус Е.Б, Рамм В.М., Южная Е.В., Ветчинкин Е.П. Химическое обогащение фосфоритов Кара-Тау месторождения Чулак-Тау // Исследования в области химии и технологии минеральных солей и кислот. – М.: НИУИФ, 1957, 50-56.
35. Авт. св. № 290025 СССР. Кл. С05 в 11/12. Способ обогащения фосфоритов / О.М. Тлеукулов, Ким Лин Зу, Е.А. Букетов. – Б.И. 1971, № 2.
36. Виденов Н., Туджарова Ф., Грынчаров Ив., Домбалов Ив., Пеловски Й. Обогащение природных фосфатов растворами нитрата аммония и сульфата аммония и повышение эффективности используемого сырья в производстве сложных удобрений // Материально-техн. снабд. – 1978, т. 12, № 8, 11-13.
37. Авт. св. № 735583 СССР. Кл. С05 В 11/04. Способ обогащения природных фосфатов / Г.Р. Ринберг, Т.И. Дмитриева, М.М. Расулов, А.Х. Магрилова, Т.В. Иванова. – РЖХим 1980, 23Л 109 П.
38. Патент № 4238459 США Кл. С01 F 11/48. Химическое обогащение фосфорсодержащих известняков и фосфатных руд при использовании α -оксисульфоновых кислот / Phillips John F., McClellan Guerry H., McCullough John F. – РЖХим 1981, 16Л 146 П.
39. Авт. св. № 998443 СССР. Кл. С05 В 11/04. Способ обогащения природных фосфатов / Е.А. Назаров, Б.А. Копылев, Л.Е. Загородская, Ю.Ю. Жигулина. – РЖХим 1983, 21Л 156 П.

40. Авт. св. № 1182016 СССР. Кл. C05 В 11/02, C01 В 33/10. Способ химического обогащения высококремнистых фосфатов / Л.Д. Шапиро, Ш.М. Молдабеков, М.Б. Тянь, Н.И. Ананьев, Н.С. Беляева, В.В. Максимов. – Б.И. 1985, № 36.
41. Шапиро Л.Д., Тянь М.Б., Молдабеков Ш.М., Драчев Б.В., Делицын Л.М. Термохимическое обогащение высококремнистых фосфоритов Каратау фторидом аммония // Химическая промышленность. – 1987, № 12, 727-729.
42. Авт. св. № 469664 СССР. Кл. C01 в 25/00, B03 в 7/00. Способ обогащения фосфоритов / Г.О. Григорян. – Б.И. 1975, № 17.
43. Донцова Т.А., Астрелин И.М., Найдено С.В. Биовыщелачивание карбонатов из бедных Украинских фосфоритов молочной кислотой // Вестник Национального технического университета «ХПИ». – 2010, № 13, 24-29.
44. Садыков Б.Б., Соколов В.Д., Ибрагимов Г.И., Беглов Б.М. Фосфориты Центральных Кызылкумов: их характеристика, обогащение и переработка // Химия и химическая технология. – 2005, № 2, 12-23.
45. Амирова А.М. Физико-химические исследования фосфоритов Центральных Кызылкумов и процессов их кислотной переработки // Узбекский химический журнал. – 1983, № 1, с. 18-26.
46. Бойко В.С. Литология фосфоритоносных отложений среднего эоцена Центральных Кызылкумов: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 1980.
47. Кузовлев А.К., Мальцева И.И., Пугач А.Н. Технология обогащения зернисто-детритовых фосфатных руд Джеройского и Сардаринского месторождений // Технология обогащения полезных ископаемых Средней Азии. – Ташкент, 1981, 73-82.
48. Аскарлов М.А., Донияров Н.А., Нуркулова Е.А. Флотация фосфоритовых руд // Горный вестник Узбекистана. – 2005, № 3, 87-89.

49. Аскарлов М.А., Давронбеков У.Ю., Донияров Н.А. Обогащение сложных фосфоритовых руд месторождения Джерой-Сардара и перспектива их интенсификации // Горный вестник Узбекистана. – 2001, № 1, 77-79.
50. Исмагилов М.М. Кызылкумский фосфоритовый комплекс Навоийского горно-металлургического комбината // Материалы респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов», г. Ташкент, 23 ноября 2006 г. – Ташкент, 2006, с. 19-22.
51. Цезарь Норберт В. Промышленное удаление хлоридов из фосфатной руды при мокром обогащении в экстремальных условиях пустыни Кызылкум // Горный вестник Узбекистана. – 2008, № 4, 54-58.
52. Федянин С.Н. Анализ технологий добычи и обогащения привлекательных для отработки участков месторождения фосфоритов Джерой-Сардара // Горный вестник Узбекистана. – 2008, № 2, 25-29.
53. Иргашев И.К., Мадалиева С.Х. Обогащение высококарбонизированных фосфоритов Узбекистана месторождений Джерой и Сардара // Узбекский химический журнал. – 1981, № 5, 42-45.
54. Мадалиева С.Х. Разработка технологии химического обогащения высококарбонизированных фосфоритов азотнокислыми растворами нитрата кальция и магния: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Ташкент, 1984, 22 с.
55. Паганяс И.К., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Шинкоренко С.Ф., Михайлова Т.Г., Ушарова Л.Б. Обогащение фосфатного сырья Центральных Кызылкумов химическими методами // Технологическая минералогия фосфатных руд: Тез. докл. Всесоюз. совещ. 17-18 ноября 1987 г. – Черкассы, 1987, 48-49.
56. Амирова А.М., Таджиев С.М., Мадалиева С.Х., Шалхаров Ж.Ш., Кузовлев А.К. Комплексное использование компонентов фосфатного сырья Центральных Кызылкумов при обогащении // Технологическая

минералогия фосфатных руд: Тез. докл. Всесоюз. совещ. 17-18 ноября 1987 г. – Черкассы, 1987, с. 52.

57. Пягай А.Г., Беглов Б.М., Ким-Лин-Зу В.А., Борухов И.А. Обогащение высококарбонизированных фосфоритов азотнокислотной вытяжкой // Узбекский химический журнал. - 1990, № 3, 5-7.
58. Авт. св. № 1555315 СССР. Кл. С05 В 11/02. Способ обогащения фосфоритов / А.Г. Пягай, Б.М. Беглов, В.А. Ким-Лин-Зу, И.А. Борухов – Б.И. 1990, № 13.
59. Авт. св. № 1643512 СССР. Кл. С05 В 11/06. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / А.Г. Пягай, Б.М. Беглов, В.А. Ким-Лин-Зу, И.А. Борухов – Б.И. 1991, № 15.
60. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Эркаев А.У., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной азотной кислотой // Узбекский химический журнал. - 2002, № 3, 3-7.
61. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Намазов Ш.С., Эркаев А.У., Беглов Б.М. Химическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов // Доклады АН РУз. - 2002, № 4, 64-66.
62. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Намазов Ш.С., Эркаев А.У., Беглов Б.М. Влияние концентрации раствора нитрата кальция на степень отмывки концентрата фосфоритов Центрального Кызылкума. // Узбекский химический журнал. - 2002, № 4, 10-13.
63. Султанов Б.Э., Намазов Ш.С., Турсунова З.М., Эркаев А.У., Хамраев С.С., Беглов Б.М. Дисперсный состав концентрата, получаемого при обогащении фосфорита Центральных Кызылкумов азотной кислотой // Узбекский химический журнал. - 2003, № 5, 51-54.
64. Патент № IAP 02846 РУз. Кл. С05 В 11/06. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / Ш.С. Намазов, А.У. Эркаев, З.М. Турсунова, З. Салимов, Б.Э.Султанов, Л.А. Евдокимов, Б.М. Беглов, Р. Раджабов, Б.С. Закиров, С.М. Таджиев – Б.И. 2005, № 5.

65. Султанов Б.Э. Технология обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов и переработка их в комплексные удобрения: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 2004, 20 с.
66. Сейтназаров А.Р., Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами уксусной кислоты // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2012. - № 2. - С. 12-18.
67. Сейтназаров А.Р., Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами муравьиной кислоты // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2011. - специальный выпуск. - С. 215-221.
68. Патент РУз №IAP 04973. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / Намазов Ш.С., Дехканов З.К., Султонов Б.Э., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Закиров Б.С., Беглов Б.М. // Бюлл. – 28.11.2014. - №11
69. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод / Куйбышевский политехнический Институт. – Куйбышев: Деп. в ВИНТИ, 1977, с. 94, № 584-78 Деп.
70. Каганский И.М., Варламов М.Л., Попова И.М. Изучение растворимости в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O // Исследования в области неорганической технологии. Соли. Окислы. Кислоты. / Под ред. М.Е.Позина и Н.И.Никитина. – Л.: Наука. – 1972. - С. 77-80.
71. Шенкин Я.С., Ручнова С.А. Изобары растворимости в системах NH_4NO_3 - NH_4Cl - H_2O и NH_4NO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O при атмосферном давлении // Журнал неорганической химии. – 1971. – т.16. – №12. – С.3323-3326.
72. Lamberger M.J., Paris R. Изучение системы вода – нитрат кальция – нитрат – аммония // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1950. - №5-6. – С. 546-552. – Франц.
73. Flatt R., Fritz P. Изучение системы Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O . II. Системы Ca^{++} - H^+ - NO_3^- - H_2O , NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O и Ca^{++} - NH_4^+ -

- NO_3^- - H_2O при 25°C // *Helvetica Chimica Acta.* – 1950. – т.33. - №7. – С. 2045-2056. – Франц.
74. Васильева С.И. Исследование тройной системы нитрат кальция – нитрат аммония – вода при 25°C // Сборник науч.труд. «Физико-химические исследования равновесий в растворах» / Ярославский гос. пед. инс-т 1972. – вып. 103. – С. 13-18.
75. Bartovska L., Siskova M., Hejtmankova J. Физико-химические свойства тройной системы нитрат аммония – нитрат кальция – вода. Плотность, кажущийся молярный объем, парциальный молярный объем, парциальная молярная расширяемость, кажущаяся молярная расширяемость и коэффициент термического расширения // *Sb./VSCHT Praze.* – 1988. - №9. – С.35-96. – Англ.
76. Киргинцев А.Н. и др. Растворимость неорганических веществ в воде. – Л.: Химия, 1972. - 248 с.
77. Дехканов З.К., Кучаров Б.Х., Намазов Ш.С. Физико-химический анализ процесса экстракции нитрата кальция из аммонизированных растворов азотнокислотных пульп фосфоритов Центральных Кызылкумов Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2015. - № 6 - С. 27-32.
78. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. - М.: Химия, 1975. - 218 с.
79. Дехканов З.К., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Султанов Б.Э. Обогащение бедной фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов химическими методами. // *Горный Вестник.* - Навои, 2012. - №2 (49). - С. 37-40.
80. Дехканов З.К., Намазов Ш.С., Султанов Б.Э., Закиров Б.С., Сейтназаров А.Р. Азотнокислотное обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов. // *Химическая технология. Контроль и управление.* - Ташкент, 2011. - № 4. - С.5-11.

81. Дехканов З.К., Ибрагимов Г.И., Намазов Ш.С., Садыков Б.Б., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р. Химическое обогащение высококарбонатсодержащих фосфоритов Кызылкумского месторождения. // Горный Вестник. - Навои, 2011. - №2. - С.121-124.
82. Дехканов З.К., Султанов Б.Э., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Обогащение мытого сушеного концентрата азотной кислотой. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2012. - № 1. - С.15-23.
83. Дехканов З.К., Сейтназаров А.Р., Султанов Б.Э., Намазов Ш.С., Закиров Б.С. Влияние технологических параметров на обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2012. - №1 - С. 5-11.
84. Намазов Ш.С., Садыков Б.С., Волынскова Н.В., Сейтназаров А.Р., Исаев Р.Д., Беглов Б.М. Экстракционная фосфорная кислота из мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов, содержащего 26% P_2O_5 // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2014. - т. 91, №5. - С. 225-236.
85. Дехканов З.К., Сейтназаров А.Р., Ибрагимов Г.И., Намазов Ш.С., Садыков Б.Б., Закиров Б.С. Получение экстракционной фосфорной кислоты из химически обогащенного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2011. - №3- С. 51-55.
86. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. В 2-х томах.– М., 1957 г, т.1. – 868 с.
87. Вольфкович С.Н. Проблемы применения нерастворимых в воде фосфатов в качестве удобрений // 8-ой Международный конгресс по минеральным удобрениям. Ч. 2, Москва, 1976, С. 126.
88. Мельникова Т.С., Котельников П.Н., Осипова З.М. Ретроградация фосфатов в полевом опыте на дерново-подзолистом суглинке / В сб. Фосфорные удобрения. М.: ГХИ, 1958, вып. 159, с. 119-125.

89. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Механохимическая активация фосфоритовой муки Чилисайского месторождения // Химическая технология. Контроль и управление. – 2010, №1, с. 5-11.
90. Дехканов З.К., Султанов Б.Э., Намазов Ш.С., Закиров Б.С. Сложно-смешанные удобрения на основе химически обогащенного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов и хлорида калия. // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2012. - №3. - С. 8-11.
91. Дехканов З.К., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Султанов Б.Э., Беглов Б.М. Комплексные гранулированные удобрения на основе химически обогащенного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2012. - №2 - С. 46-49.
92. Дехканов З.К., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Реймов А.М., Курбаниязов Р.К. Комплексная переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Химический журнал Казахстана. - Казахстан, 2014. - №4. - С. 9-19.
93. Дехканов З.К., Хошимханова М.А. Политерма растворимости систем NH_4NO_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O . Universum: технические науки Выпуск: 2(83), декабрь 2021. ст. 67-71.
94. Дехканов З.К., Хошимханова М.А. Теоретический анализ регенерации спирта из нитратно аммонийнокальциевого раствора с применением диаграммы растворимости четырехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – NH_4NO_3 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – H_2O при 70°C. Universum: химия и биология Выпуск: 1(55), Январь 2019. ст. 23-27.
95. Сотболдиев Б., Хошиханова М.А., Дехканов З.К., Арипов Х.Ш. Технология получения новых комплексных фосфорных удобрений. Universum: Химия и биология. Выпуск: 6(72), июнь 2020. ст. 64-67.

С Е Т Е В О Е Э Л Е К Т Р О Н Н О Е Н А У Ч Н О Е И З Д А Н И Е

З. К. ДЕХКАНОВ
М. А. ХОШИМХАНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ И
РЕГЕНЕРАЦИИ ФОСФОРИТОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ
И ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ**

МОНОГРАФИЯ

[на русском языке]

Сетевое электронное научное издание (PDF).
Объем данных 6,5 Мб. Шрифт Times New Roman.
Дата издания и публикации: 20.02.2022.

Издатель и изготовитель:

ОО «Европейская научная платформа»
ул. Зодчих, 18, офис 81, г. Винница, Украина; 21037
Тел.: +38 098 1948380; +38 098 1956755
E-mail: info@ukrlogos.in.ua
www.ukrlogos.in.ua | www.ojs.ukrlogos.in.ua

Свидетельство субъекта издательского дела: ДК № 7172 от 21.10.2020 г.



В монографии дана характеристика апатитовых и фосфоритовых руд и рассмотрены различные методы их обогащения. Для фосфоритов, содержащих большое количество карбонатов и органических веществ, наиболее приемлемым способом обогащения является термический обжиг. Химические методы обогащения основаны на селективном растворении карбонатов или минералов пустой породы. Найдены оптимальные условия процесса: химического обогащения высококарбонатного фосфатного сырья, конверсии нитрата кальция – побочного продукта обогащения фосфатного сырья в нитрат аммония и карбонат кальция и переработки раствора нитрата кальция в жидкую и гранулированную кальциевую селитру. По безотходной технологии проведено химическое обогащение карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотнокислотной кислотой в присутствии органического растворителя – этанола. Последняя легко регенерируется и возвращается в цикл промывки.

Монография предназначена для ученых и специалистов, работающих в области химии и технологии удобрений, агрохимии, бакалавров и магистрантов, обучающихся по технологии неорганических веществ.

ISBN 978-617-8037-59-8

