

УДК 661.152

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ ИЗ ФОСФАТНЫХ РУД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2022 г. Д. Ю. Тураев^а, *, И. А. Почиталкина^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: membr_electr@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 01.11.2021 г.

Принята к публикации 04.11.2021 г.

На основании выполненных расчетов и экспериментального анализа фосфатных руд, загрязненных соединениями Fe(III), показана принципиальная возможность их глубокой переработки в схеме с рециклом соединений железа(III). Селективное осаждение из азотнокислотной вытяжки ионами Fe(III) ионов PO_4^{3-} в виде осадка FePO_4 и последующая щелочная экстракция из FePO_4 ионов PO_4^{3-} , а также растворение образующегося при этом осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в HNO_3 позволяет получить растворимые фосфаты и повторно использовать ионы Fe(III) для осаждения PO_4^{3-} из азотнокислотной вытяжки. Остаточное содержание P(V) в осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в условиях рецикла ионов Fe(III) составляет 0.80% масс, что соответствует степени извлечения PO_4^{3-} из FePO_4 97.1%. Результаты теоретических расчетов согласуются с полученными экспериментальными данными. Предложенные оригинальные решения позволяют переработать большое количество фосфатной руды, загрязненной соединениями Fe(III), используя ограниченное количество соединений Fe(III), в том числе содержащихся в ней.

Ключевые слова: фосфориты, азотнокислотный способ, гидрофосфат кальция, дигидрофосфат кальция, фосфат железа(III), фосфат натрия

DOI: 10.31857/S0040357122020142

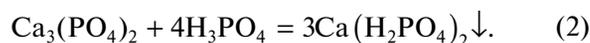
ВВЕДЕНИЕ

Оценка состояния минерально-сырьевой базы Российской Федерации [1] и перспективы ее развития показывает, что наряду с постепенным истощением запасов качественного сырья, в том числе апатитовых руд, выявление новых, подобных им, месторождений с использованием традиционных подходов и методов становится все более сложным и менее вероятным. Сохранение масштабов использования минерального сырья имеет важнейшее значение в формировании валового внутреннего продукта [2].

Анализ производства экстракционной фосфорной кислоты и продуктов на ее основе показывает, что среди методов кислотной экстракции доминирующее место занимает сернокислотная технология переработки апатитового концентрата [3]. В зарубежной литературе данная технология является частным случаем “wet process” [4]. В результате чего образуется гипс [5–7] и H_3PO_4 (1):

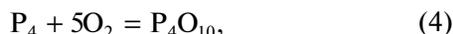
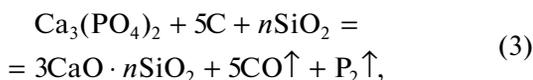


которая используется для получения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (реакция (2)) [8]:



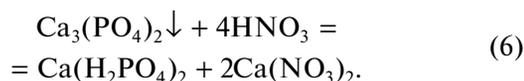
При этом образуется значительное количество техногенного отхода – малорастворимого осадка дигидрата сульфата кальция (гипса) [9–11], размещаемого на полигонах и загрязняющего окружающую среду [12], что является существенным недостатком описанного метода.

Известный электротермический способ получения фосфорной кислоты [8, 9] заключается в термическом восстановлении углеродом фосфата кальция в электрической дуговой печи для получения белого фосфора (3), сжигая который в избытке кислорода воздуха получают P_4O_{10} (4). Путем его последующего взаимодействия с водой получают фосфорную кислоту (5). Реакцией фосфорной кислоты с фосфатом кальция получают дигидрофосфат (2) и гидрофосфат кальция.

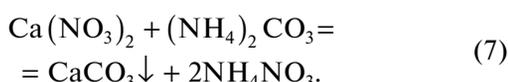


Электротермический способ позволяет получить достаточно чистую фосфорную кислоту из любых видов фосфатного сырья вне зависимости от степени их загрязнения различными примесями. Основными недостатками данного способа являются высокие энергетические затраты, в том числе на дуговую электропечь, коррозия оборудования [13], образование токсичного угарного газа и паров белого фосфора. В отличие от “мокрого”, не сернокислотного, способа, позволяющего использовать нерастворимый остаток после переработки фосфоритной руды в различных отраслях промышленности, особенно, в строительстве, в результате термического способа образуется большое количество металлургических шлаков, загрязняющих окружающую среду и нуждающихся в утилизации.

Азотнокислотный способ [9] получения дигидрофосфата кальция позволяет избежать образования техногенного отхода – гипса. Теоретический расход реагентов задается стехиометрией реакции:



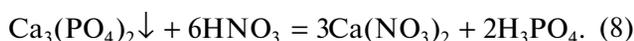
Образующийся нитрат кальция является нежелательным компонентом [9, 14–17], поэтому его целесообразно выделять из реакционной системы методом вымораживания или методом его конверсии в нитрат аммония:



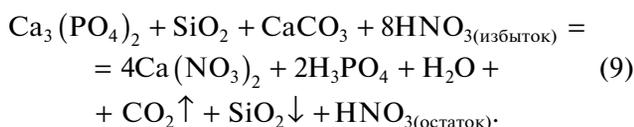
Вместо карбоната аммония можно использовать смесь NH_3 и CO_2 .

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Природные фосфаты кальция содержат примеси других минералов: кальцита, доломита, бондшедтита и т.д. [18, 19]. Из-за наличия примесей, в частности, карбонатов кальция и магния требуется 10–40%-ный избыток азотной кислоты от стехиометрии уравнения (8) для более полного разложения соединений фосфора(V) и перевода их в водорастворимую форму.

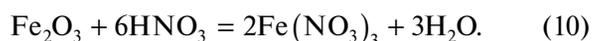


Следовательно, разложение фосфоритов HNO_3 можно описать уравнением:

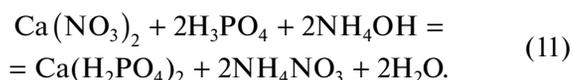


По завершении реакции (9) из полученной азотнокислотной суспензии фильтрованием выделяется твердая фаза – нерастворимые примеси (SiO_2), а в фильтрате, содержащем неизрасходованную HNO_3 , нитрат кальция и H_3PO_4 , мольное отношение $\text{Ca} : \text{P}$ составляет более 1.5 [18].

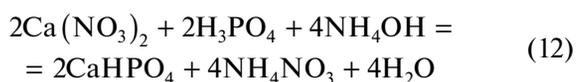
Большинство крупных месторождений фосфоритов, содержащих целевой компонент в виде $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, не пригодны к переработке на качественные фосфорсодержащие удобрения азотнокислотным способом из-за высокой степени загрязнения сырья соединениями железа [16–18], поскольку они переходят в раствор:



Частичная нейтрализация такой вытяжки раствором аммиака позволяет получить дигидрофосфат кальция:

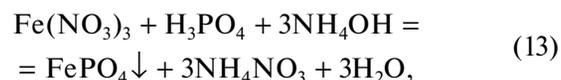


В условиях более глубокой нейтрализации азотнокислотной вытяжки получают гидрофосфат кальция [17]:



который отделяют фильтрованием суспензии.

При частичной нейтрализации азотнокислотной вытяжки продукты реакции (9) и (10) при $\text{pH} \geq 1.6$ образуют осадок фосфата железа(III):

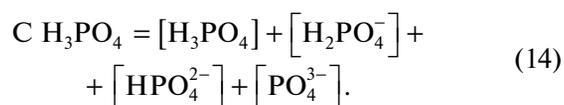


который целесообразно выделять из реакционной системы до реакций синтеза фосфатов кальция (реакции (11) и (12)), поскольку аморфные гелеобразные продукты фосфата железа не только загрязняют мелко кристаллические осадки фосфатов кальция, но и создают риски аварийной остановки производства [19].

Цель настоящей работы: предложить рециркуляционную технологию селективного извлечения фосфат-ионов из природных ортофосфатов кальция с примесью железа при $\text{Fe} : \text{P} > 1$.

1. Распределение относительной концентрации ионов фосфорной кислоты и молекулярной формы фосфорной кислоты в процессе ее нейтрализации в зависимости от pH .

Уравнение материального баланса диссоциации раствора фосфорной кислоты представляет собой сумму всех равновесных концентраций частиц, содержащих атом фосфора:



Зная значение $C \text{H}_3\text{PO}_4$, например, $C \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 \text{ M}$, и, используя формулу $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, можно определить относительное значение $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ при любом заданном значении $[\text{H}^+]$, поскольку оно задается известным уравнением:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C \text{H}_3\text{PO}_4 / (1 + K_1 10^{\text{pH}} + K_2 K_1 10^{2\text{pH}} + K_3 K_2 K_1 10^{3\text{pH}}). \quad (15)$$

Зная относительное значение $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и константы диссоциации фосфорной кислоты K_1 , K_2 , K_3 [20] находят относительные равновесные концентрации анионов фосфорной кислоты при любом заданном значении $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+], \quad (16)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_2 K_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+]^2, \quad (17)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_3 K_2 K_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+]^3. \quad (18)$$

Распределение значений относительных величин равновесной концентрации H_3PO_4 в молекулярной форме и равновесных концентраций анионов фосфорной кислоты в зависимости от pH представлено на графике (рис. 1). По данному графику графическим путем можно определить, что содержание свыше 90% для каждой из ионных форм: $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ отвечает диапазону pH, соответственно: <1.1; 3.1–6.2; 8.2–11.3; >13, для расчета данных диапазонов используем следующие уравнения:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C \text{H}_3\text{PO}_4 / (1 + K_1 10^{\text{pH}} + K_2 K_1 10^{2\text{pH}} + K_3 K_2 K_1 10^{3\text{pH}}) \geq 0.9. \quad (15a)$$

Для расчета остальных форм, при их содержании свыше 90% сначала используется уравнение (15), а потом нижеприведенные:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+] \geq 0.9, \quad (16a)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_2 K_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+]^2 \geq 0.9, \quad (17a)$$

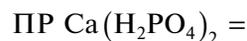
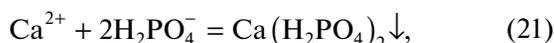
$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_3 K_2 K_1 [\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{H}^+]^3 \geq 0.9. \quad (18a)$$

2. Определение минимально необходимых концентраций отдельно взятых ионов Fe^{3+} и Ca^{2+} для начала осаждения FePO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в зависимости от pH в процессе нейтрализации водного раствора фосфорной кислоты ($C \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 \text{ моль/л}$) гидроксидом натрия ($C \text{NaOH} = 1 \text{ моль/л}$).



$$\text{ПР } \text{FePO}_4 = [\text{Fe}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}] = 1.3 \times 10^{-22} [20], \quad (20)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \text{ПР } \text{FePO}_4 / [\text{PO}_4^{3-}],$$



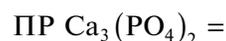
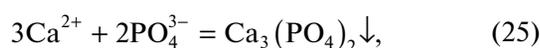
$$= [\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2 = 1.4 \times 10^{-3} [20], \quad (22)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{ПР } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2,$$



$$\text{ПР } \text{CaHPO}_4 = [\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}] = 2.7 \times 10^{-7} [20], \quad (24)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{ПР } \text{CaHPO}_4 / [\text{HPO}_4^{2-}],$$



$$= [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2.0 \times 10^{-29} [20], \quad (26)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = (\text{ПР } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / [\text{PO}_4^{3-}]^2)^{1/3}.$$

Нужно учесть возможность образование осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



$$\text{ПР } \text{Fe}(\text{OH})_3 = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6.3 \times 10^{-38} [20], \quad (28)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \text{ПР } \text{Fe}(\text{OH})_3 / [\text{OH}^-]^3,$$



$$\text{ПР } \text{Ca}(\text{OH})_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.5 \times 10^{-6} [20], \quad (30)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{ПР } \text{Ca}(\text{OH})_2 / [\text{OH}^-]^2$$

и для дальнейших расчетов учесть, что:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (31)$$

Расчеты величин, приведенных в табл. 1. При заданном pH, подставляя значение $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ из формулы (15) в формулу (18), а полученный результат в формулу (20) получим значения минимально необходимой равновесной концентрации железа (III), $[\text{Fe}^{3+}]$, необходимой для образования осадка FePO_4 в зависимости от pH. Аналогичные расчеты проводим для образования осадков $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, см. табл. 1. Используя формулу (31), из заданного значения pH получаем значение $[\text{OH}^-]$, которое подставляем в формулу (28) и получаем концентрацию $[\text{Fe}^{3+}]$, необходимую для образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Аналогичные расчеты проводим для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В табл. 1 для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведены результаты без учета возможности влияния анионов фосфорной кислоты на образование данных осадков, эти результаты приведены для сравнения. В табл. 1 приведены данные без учета возможности образования комплексных соединений.

Из данных, приведенных табл. 1, видно, что теоретически осаждение FePO_4 возможно до $\text{pH} \leq 7.0$, в противном случае будет образовываться осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поскольку для этого требуется меньшее

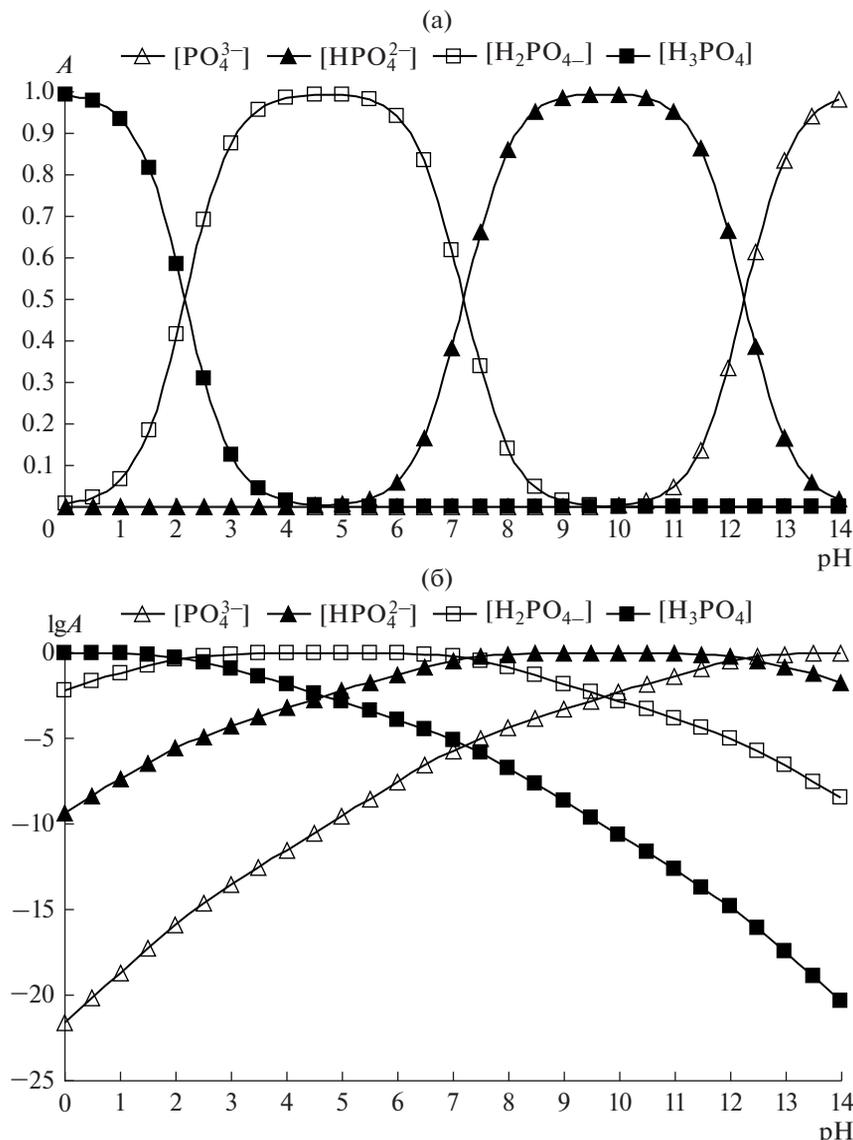


Рис. 1. Распределение относительных долей ионов, содержащих P(V), в зависимости от pH раствора: а – в долях единицы, б – в логарифме долей единицы.

значение равновесной концентрации ионов Fe^{3+} , $[Fe^{3+}]$. Образование осадка $Ca(H_2PO_4)_2$ возможно в диапазоне pH от 0.5 до 3.5, $CaHPO_4$ – при $pH = 3.5-7.0$, $Ca_3(PO_4)_2$ – при $pH = 7.0-14$, при этом в этом диапазоне pH не будет наблюдаться образование осадка $Ca(OH)_2$. Указанная последовательность осаждения в зависимости от pH определяется исходя из требуемого минимального значения равновесной концентрации ионов Ca^{2+} , $[Ca^{2+}]$. Равенство значений равновесной концентрации ионов Ca^{2+} , $[Ca^{2+}]$ означает, что при данном значении pH (около 3.5) одновременно будут осажаться оба соединения $Ca(H_2PO_4)_2$ и $CaHPO_4$. Такая же ситуация при значении pH около 7 для $CaHPO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$. Для дифференциро-

ванного осаждения этих соединений отношение между минимальными значениями равновесной концентрации ионов Ca^{2+} , $[Ca^{2+}]$ должно составлять несколько раз.

Из данных табл. 1 можно видеть, что при $pH = 0.5-7$ необходимое минимальное значение равновесной концентрации ионов Fe^{3+} , $[Fe^{3+}]$ минимум на два порядка меньше такового для Ca^{2+} , $[Ca^{2+}]$, следовательно, дифференцированное осаждение $FePO_4$ в присутствии ионов Ca^{2+} возможно. Важно отметить, что определено минимальное значение $pH \approx 0.5$, начиная с которого, в условиях высокой концентрации Ca^{2+} , $[Ca^{2+}]$, возможно образование осадка фосфата кальция совместно с образованием осадка $FePO_4$.

Таблица 1. Минимально необходимые концентрации отдельно взятых ионов Fe^{3+} и Ca^{2+} для начала осаждения FePO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в зависимости от pH в процессе нейтрализации 1М водного раствора фосфорной кислоты щелочью. Данные для образования осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведены для сравнения в отсутствии ионов фосфорной кислоты

pH	Образующиеся осадки					
	В присутствии ионов фосфорной кислоты				В отсутствии ионов фосфорной кислоты	
	FePO_4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	CaHPO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Требуемая минимальная равновесная концентрация ионов, моль/л					
pH	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}
0	5.94×10^{-1}	—	—	—	—	—
0.5	1.90×10^{-2}	3.01	—	—	—	—
1.0	6.32×10^{-4}	3.31×10^{-1}	6.56	—	—	—
1.5	2.28×10^{-5}	4.33×10^{-2}	7.51×10^{-1}	—	—	1.99
2.0	1.01×10^{-6}	8.44×10^{-3}	1.04×10^{-1}	8 ¹⁾	—	6.3×10^{-2}
2.5	6.06×10^{-8}	3.04×10^{-3}	1.99×10^{-2}	1.63	—	1.99×10^{-3}
3.0	4.78×10^{-9}	1.89×10^{-3}	4.96×10^{-3}	3.00×10^{-1}	—	6.3×10^{-5}
3.5	4.38×10^{-10}	1.58×10^{-3}	1.43×10^{-3}	6.10×10^{-2}	—	1.99×10^{-6}
4.0	4.25×10^{-11}	1.49×10^{-3}	4.41×10^{-4}	1.28×10^{-2}	—	6.3×10^{-8}
4.5	4.22×10^{-12}	1.47×10^{-3}	1.38×10^{-4}	2.76×10^{-3}	—	1.99×10^{-9}
5.0	4.22×10^{-13}	1.47×10^{-3}	4.38×10^{-5}	5.95×10^{-4}	—	6.3×10^{-11}
5.5	4.27×10^{-14}	1.51×10^{-3}	1.40×10^{-5}	1.29×10^{-4}	—	1.99×10^{-12}
6.0	4.45×10^{-15}	1.64×10^{-3}	4.62×10^{-6}	2.86×10^{-5}	—	6.3×10^{-14}
6.5	5.01×10^{-16}	2.08×10^{-3}	1.64×10^{-6}	6.67×10^{-6}	—	1.99×10^{-15}
7.0	6.79×10^{-17}	3.82×10^{-3}	7.05×10^{-7}	1.76×10^{-6}	—	6.3×10^{-17}
7.5	1.24×10^{-17}	1.27×10^{-2}	4.07×10^{-7}	5.67×10^{-7}	—	1.99×10^{-18}
8.0	—	7.54×10^{-2}	3.13×10^{-7}	2.20×10^{-7}	—	—
8.5	—	6.18×10^{-1}	2.83×10^{-7}	9.59×10^{-8}	—	—
9.0	—	5.78	2.74×10^{-7}	4.35×10^{-8}	—	—
9.5	—	—	2.71×10^{-7}	2.00×10^{-8}	—	—
10.0	—	—	2.71×10^{-7}	9.32×10^{-9}	—	—
10.5	—	—	2.74×10^{-7}	4.35×10^{-9}	—	—
11.0	—	—	2.83×10^{-7}	2.06×10^{-9}	5.5	—
11.5	—	—	3.12×10^{-7}	1.02×10^{-9}	5.5×10^{-1}	—
12.0	—	—	4.05×10^{-7}	5.64×10^{-10}	5.5×10^{-2}	—
12.5	—	—	6.96×10^{-7}	3.76×10^{-10}	5.5×10^{-3}	—
13.0	—	—	1.62×10^{-6}	3.06×10^{-10}	5.5×10^{-4}	—
13.5	—	—	4.54×10^{-6}	2.83×10^{-10}	5.5×10^{-5}	—
14.0	—	—	1.37×10^{-5}	2.75×10^{-10}	5.5×10^{-6}	—

¹⁾ — при pH = 2.07.

Таблица 2. Минимальные концентрации ионов Ca^{2+} , необходимые для начала осаждения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутствии избытка ионов Fe^{3+} по отношению к равновесной концентрации ионов PO_4^{3-} над осадком FePO_4 , в концентрации равной минимально необходимой для начала осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в зависимости от pH в процессе нейтрализации 1М водного раствора фосфорной кислоты щелочью

pH	Максимальная избыточная равновесная концентрация иона, моль/л, до начала образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Образующиеся осадки		
		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	CaHPO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
		Требуемая равновесная концентрация ионов, моль/л		
	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}
1.5	1.99	—	—	—
2.0	6.3×10^{-2}	—	—	—
2.5	1.99×10^{-3}	—	—	—
3.0	6.3×10^{-5}	—	—	—
3.5	1.99×10^{-6}	—	6.54	—
4.0	6.3×10^{-8}	—	6.54×10^{-1}	1.67
4.5	1.99×10^{-9}	—	6.54×10^{-2}	1.67×10^{-1}
5.0	6.3×10^{-11}	—	6.54×10^{-3}	1.67×10^{-2}
5.5	1.99×10^{-12}	3.28	6.54×10^{-4}	1.67×10^{-3}
6.0	6.3×10^{-14}	3.28×10^{-1}	6.54×10^{-5}	1.67×10^{-4}
6.5	1.99×10^{-15}	3.28×10^{-2}	6.54×10^{-6}	1.67×10^{-5}
7.0	6.3×10^{-17}	3.28×10^{-3}	6.54×10^{-7}	1.67×10^{-6}

3. Расчет минимальной концентрации ионов Ca^{2+} , необходимой для начала осаждения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в присутствии фиксированного избытка ионов Fe^{3+} , равного началу образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, по отношению к равновесной концентрации ионов PO_4^{3-} над осадком FePO_4 в зависимости от pH в процессе нейтрализации 1 М водного раствора фосфорной кислоты щелочью.

Избыток ионов Fe^{3+} по отношению к равновесной концентрации ионов PO_4^{3-} над осадком FePO_4 приведет к уменьшению концентрации ионов PO_4^{3-} , согласно формуле ПР FePO_4 . Задавая при фиксированном значении pH величину концентрации ионов Fe^{3+} , равной минимально необходимой для начала образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, получим минимально необходимую концентрацию ионов Ca^{2+} для начала осаждения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Концентрации ионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} найдем, используя их отношение к концентрации ионов PO_4^{3-} при заданном значении pH, согласно данным рис. 1. Результаты приведены в табл. 2. Расчет данных, приведенных в табл. 2. Используя формулу (31), из заданного значения pH, зная, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, получаем значение $[\text{OH}^-]$, которое подставляем в формулу (28) и получаем равновесную концентрацию

$[\text{Fe}^{3+}]$, необходимую для образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без учета возможности влияния анионов фосфорной кислоты на процесс осаждения. Данное значение подставляем в формулу (20) для расчета $[\text{PO}_4^{3-}]$. Зная $[\text{PO}_4^{3-}]$ по формуле (18) находим $[\text{H}_3\text{PO}_4]$. Далее, используя формулы (16) и (17) находим $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и $[\text{HPO}_4^{2-}]$. Используя полученные значения, а также значения ПР фосфатов кальция – формулы (22), (24) и (26) находим требуемую минимальную равновесную концентрацию ионов Ca^{2+} , $[\text{Ca}^{2+}]$, необходимую для начала образования соответствующих фосфатов кальция при фиксированном значении pH.

Согласно данным табл. 2, увеличение значения равновесной концентрации ионов Fe^{3+} , $[\text{Fe}^{3+}]$, сверх минимально необходимого для осаждения FePO_4 , приводит к резкому увеличению минимального значения pH (3.5 и выше) начиная с которого, используя высокую концентрацию Ca^{2+} , $[\text{Ca}^{2+}]$, возможно образование осадка, содержащего одновременно элементы – Ca и P, совместно с образованием осадка FePO_4 . Превышение $\text{pH} = 3-3.5$ чревато: а) потерей невозможности образования осадка, в первую очередь, гидрофосфата кальция совместно с FePO_4 , б) ограничением возможности получения достаточного превышения концентрации ионов Fe^{3+} , $[\text{Fe}^{3+}]$ над минимально необходимым для осаждения FePO_4 для увеличения

полноты осаждения ионов PO_4^{3-} , из-за возможности образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Анализ расчетов (табл. 2) позволяет сделать вывод, что в присутствии избытка ионов Fe^{3+} , по отношению к равновесной концентрации ионов PO_4^{3-} над осадком FePO_4 , в концентрации равной минимально необходимой для начала осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в диапазоне pH 1.5–3.5, присутствие ионов Ca^{2+} не приведет к совместному осаждению ионов P(V) и Ca^{2+} ; в диапазоне pH 3.5–7.0 ионы кальция будут переходить в осадок преимущественно в виде CaHPO_4 . Важно отметить, что уже при pH = 2.5 избыточная концентрация ионов Fe^{3+} мала и не превышает 2×10^{-3} М (1.11×10^{-1} г/л), а при pH = 3.5 не превышает 1.99×10^{-6} М (1.11×10^{-4} г/л).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали образец природного фосфорита и модельный раствор, имитирующий азотнокислотную вытяжку (продукты реакции 9), в которой концентрация, в моль/л, составляет: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 2.0, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 1.1, H_3PO_4 – 1.0, HNO_3 – 3.83. Модельный раствор готовили из реактивов квалификации “х. ч.” и дистиллированной воды. В экспериментах использовался исходный модельный раствор, и растворы на его основе, разбавленные дистиллированной водой. Исследуемые процессы проводились при комнатной температуре за исключением специально оговоренных случаев.

Анализ растворов проводили ацидометрическим, комплексонометрическим и редоксометрическим титрованием по стандартным методикам: содержание фосфора (P_2O_5) – дифференциальный фотометрический метод [21]; кальция и железа (3+) (Fe_2O_3) – комплексонометрический метод [22], а также редоксиметрический метод определения железа после его предварительного восстановления до железа (2+); кислоты HNO_3 и H_3PO_4 – ацидометрический метод [23]; pH – ионометрический метод [24].

Микроструктуру полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL 1610 LV, Япония), их химический состав – методом рентгенофлуоресцентного анализа (SSD X-Max Inca Energy, Oxford Instruments, Великобритания)*, фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре (Bruker D8 Advance, Германия).

Обработка результатов исследований (расчеты и графические построения) проводились с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект Microsoft Office 2007.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образца фосфорита, содержащего примеси соединений железа, и проблемы его переработки традиционным методом. Фосфоритная руда, содержащая фосфат кальция, имеет молярное соотношение $\text{Ca} : \text{P} \geq 1.67 : 1.0$. В гидро- и дигидрофосфате кальция, используемых в качестве основных компонентов фосфатных удобрений, молярное соотношение $\text{Ca} : \text{P}$ составляет 1 : 1 и 1 : 2, соответственно. Известные способы обогащения руд и отделения пустой породы недостаточно эффективны для фосфоритов из-за тесного взаимного прорастания компонентов [6, 11, 18]. Поэтому, кроме предварительного тонкого измельчения руды для наиболее полного извлечения в жидкую фазу соединений фосфора(V), требуется избыток раствора HNO_3 . Содержание ионов железа и алюминия в полученной вытяжке зависит от их содержания в фосфатной руде, концентрации исходной кислоты, времени их взаимодействия и температуры [6, 18, 25–27]. Объектом исследования являлся образец измельченного фосфорита, элементный состав которого и морфология частиц представлены на рис. 2. Дисперсный состав образца представлен широким диапазоном (1–600 мкм), частицы имеют псевдосферическую форму. Пористая текстура частиц характерна для осадочных пород и предполагает взаимное прорастание компонентов.

Образец фосфорита содержит, мас. % (атомн. %): O 52.33 (68.52), F 3.62 (3.99), Na 0.35 (0.32), Mg 0.31 (0.27), Al 1.26 (0.98), Si 15.34 (11.44), P 6.21 (4.20), K 0.81 (0.44), Ca 16.47 (8.61), Fe 3.29 (1.23). Примерным аналогом исследуемого образца фосфатной руды является Егорьевское и Вятско-Камское месторождения с запасами фосфоритной руды, в которых содержится P_2O_5 в количестве 65 и 325 млн т соответственно [28]. В этих месторождениях содержится четверть всех фосфоритов Российской Федерации. Исследуемый образец фосфатной руды не пригоден для переработки на моно- и дикальцийфосфат, поскольку в образце $\text{Ca} : \text{P} = 2.05 : 1$ и $\text{Fe} : \text{P} = 1 : 3.41 = 0.293$, что превышает технологические требования к массовому соотношению примесей в сырье $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{P}_2\text{O}_5 \times 100 > 12$ [28], и реальное соотношение этих примесей в образце составляет $((4.70 + 2.38)/14.22) \times 100 = 49.78$. Поскольку молярное соотношение $\text{Fe} : \text{P}$ в FePO_4 равно 1 : 1, то из исследуемой фосфатной руды в виде FePO_4 будет потенциально осаждено 29.3% ионов P(V) от их общего содержания. Таким образом, это количество является предельным для последующей переработки FePO_4 на фосфаты различной растворимости (см. ниже) [29–31]. Состав модельного раствора адекватен составу фосфоритной руды, т. к. в модельном растворе численное значение отношения $\text{Ca} : \text{P}$ соответствует таковому в образце фосфатной руды. Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ в руде не отвечает техно-

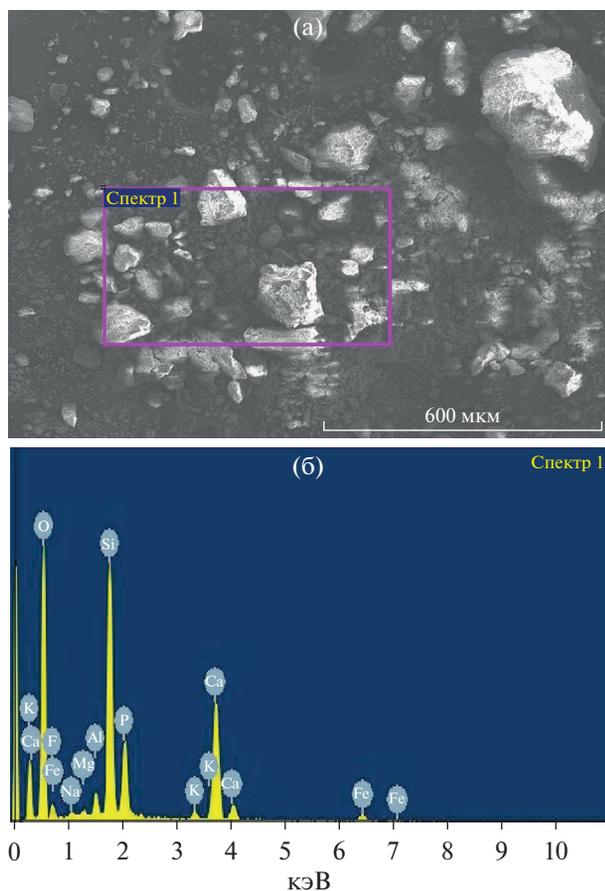


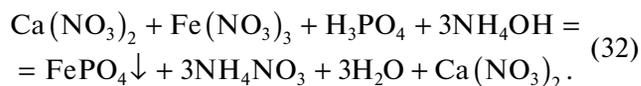
Рис. 2. Исследование образца фосфорита под электронным микроскопом: а – морфология поверхности, б – элементный состав.

логическим требованиям, что не позволяет использовать ее для производства кислых фосфатов кальция известным “мокрым” азотнокислым методом (без рецикла по Fe(III)), и, тем более, не позволяет использовать модельный раствор.

Нами показана возможность увеличения в азотнокислотной вытяжке доли образующегося FePO_4 до 100% за счет увеличения мольного соотношения Fe : P до 1.1.

Получение осадка FePO_4 и его исследование.

Для получения образцов FePO_4 пробы модельного раствора (объемом по 5 мл) нейтрализовывали при перемешивании раствором аммиака (1 : 10) до pH = 2.5 с доведением общего объема полученной смеси дистиллированной водой до 50 мл. Данная процедура приводила к разбавлению пробы в 10 раз и проводилась с целью снижения вязкости полученной смеси для возможности последующего использования обычного фильтрования для получения фильтрата, отделения и промывки осадка. При небольшом избытке Fe^{3+} по отношению к P(V) осаждение FePO_4 идет по реакции [32]:



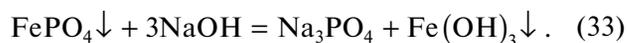
Согласно уравнению реакции (32) ионы Ca^{2+} остаются в растворе.

Результаты РФА выделенного, промытого и высушенного при 115°C в течение 1 ч осадка FePO_4 представлены на рис. 3а, а прокаленного при 750°C в течение 1 ч осадка FePO_4 – на рис. 3б. Полученные дифрактограммы свидетельствуют о рентгеноаморфном состоянии высушенного осадка FePO_4 (рис. 3а). Рентгенофазовый анализ прокаленного образца FePO_4 показал характеристические пики, схожие со структурой известного соединения – FePO_4 в кристаллической форме (рис. 3б). Из 5 мл пробы модельного раствора после отфильтровывания осадка, его промывки на фильтре, сушки, отделения с фильтра и прокаливания получается 0.75 г FePO_4 .

Установлено, что фильтрат содержит, моль/л: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0.2, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – <0.01 , H_3PO_4 – 0, NH_4NO_3 – 0.68 и может быть переработан на удобрение (с использованием реакции (7)). Результаты качественного анализа фильтрата на содержание фосфат-ионов показали, что после добавления к нему раствора нитрата серебра не обнаружено желтоватого помутнения раствора или образования осадка желтого цвета, характерного для Ag_3PO_4 [23], чувствительность метода 1.5×10^{-5} М.

На микрофотографии образца осадка FePO_4 (рис. 4а) видны грани образовавшихся кристаллов. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа осадка FePO_4 свидетельствуют об отсутствии в нем примесей (рис. 4б). Наличие углерода в спектрограмме осадка FePO_4 это следы вакуумного масла, используемого при создании вакуума, необходимого для проведения рентгенофлуоресцентного анализа.

Получение растворимых и нерастворимых фосфатов из FePO_4 . Для получения из осадка FePO_4 фосфатов кальция заданной растворимости (или других катионов) целесообразно предварительное извлечение PO_4^{3-} в виде водорастворимых соединений. С этой целью для повышения степени превращения использовали избыток NaOH от стехиометрии реакции [33, 34]:



Результаты исследования морфологии осадка свидетельствуют о сохранении его кристаллической структуры (рис. 5а). Согласно результатам элементного анализа (рис. 5б) образец $\text{Fe}(\text{OH})_3$ содержит, мас. %: Fe – 31.77, Na – 2.21, O – 33.97, P – 0.80, что свидетельствует о высокой степени экстракции PO_4^{3-} , равной 97.1%, в раствор NaOH.

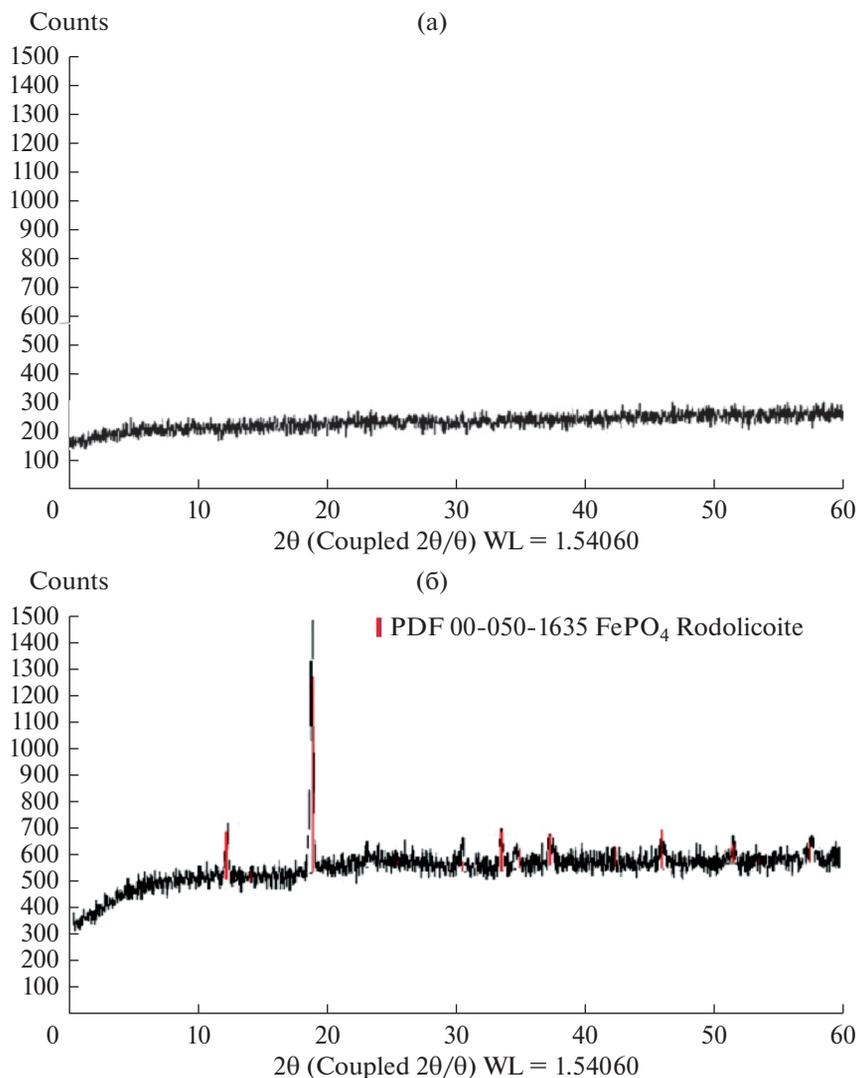
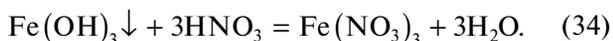
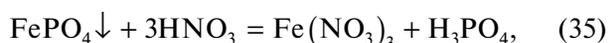


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ осадка FePO_4 : а – высушенного при 115°C , б – прокаленного при 750°C .

После отделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ фильтрованием, его промывки и растворения в растворе HNO_3 получали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ для последующего повторного использования (см. реакции (13) и (32)):



Необходимо отметить, что при этом не экстрагировавшиеся ранее в раствор NaOH остаточные количества PO_4^{3-} переходят в раствор HNO_3 :



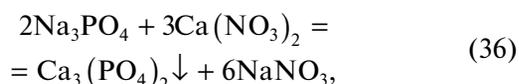
таким образом, предотвращается потеря фосфат-ионов за счет их возврата в производственный цикл (см. реакцию (13) и (32)).

Морфология и элементный состав упаренного досуха фильтрата, содержащего Na_3PO_4 , представлен на рис. 6а, 6б, соответственно.

Синтезированный образец Na_3PO_4 имеет следующий элементный состав, мас. % (атомн. %): С 8.23 (13.34), О 37.16 (45.21), Na 33.11 (28.03), Si 0.30 (0.21), Р 20.43 (12.84), Ca 0.78 (0.38). Присутствие примесей Ca, Si и С в составе образца объясняется тем, что упаривание раствора Na_3PO_4 , обладающего сильнощелочной реакцией, проводилось медленно и осторожно в стеклянном стакане при доступе воздуха.

По аналогии с синтезом Na_3PO_4 можно получить K_3PO_4 или аммония.

Из раствора Na_3PO_4 можно получить фосфаты тяжелых и щелочно-земельных металлов, например, кальция [35]:



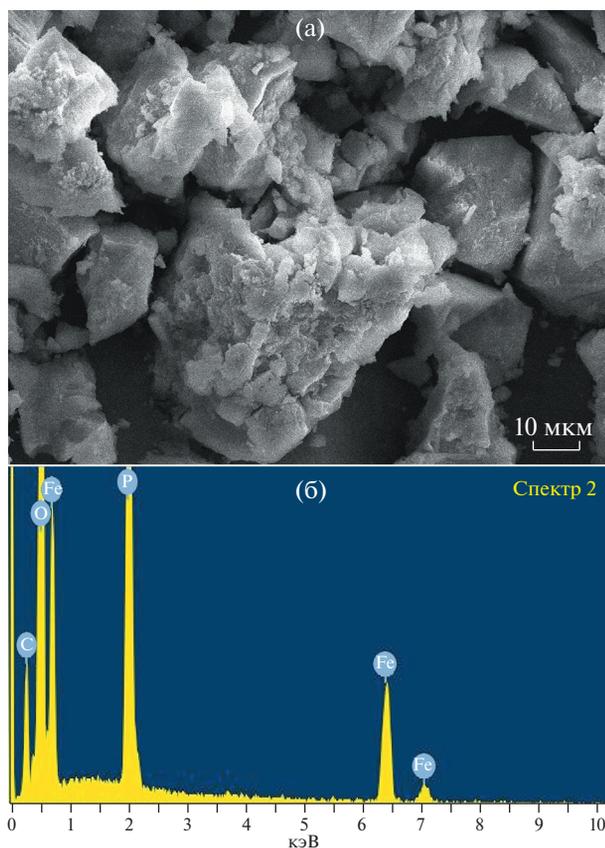
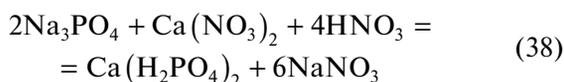
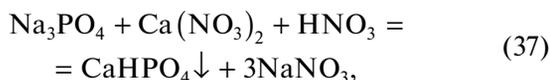


Рис. 4. Исследование осадка FePO_4 под электронным микроскопом: а – морфология ($\times 1000$), б – элементный состав.



при этом в качестве источника нитрата кальция можно взять фильтрат после отделения осадка фосфата трехвалентного железа по реакции (32).

Используя реакцию (37) и синтезированный Na_3PO_4 , был получен кислый фосфат кальция, результаты исследования морфологии и элементного состава представлены на рис. 7а и рис. 7б, соответственно. Согласно результатам РФЛА (точность прибора 2%), содержание элементов в структуре синтезированного CaHPO_4 , мас. % (атомн. %): О 57.63 (75.09), Р 16.42 (11.05), Са 24.28 (12.63) соответствует мольному отношению Са : Р, близкому к 1. Недостатком рентгено-флуоресцентного метода анализа является некорректное определение содержания “легких” элементов, что может являться причиной завышенного содержания кислорода. Возможное присутствие кристаллогидрата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также приводит к завышенному содержанию кислорода. По аналогии с синтезом

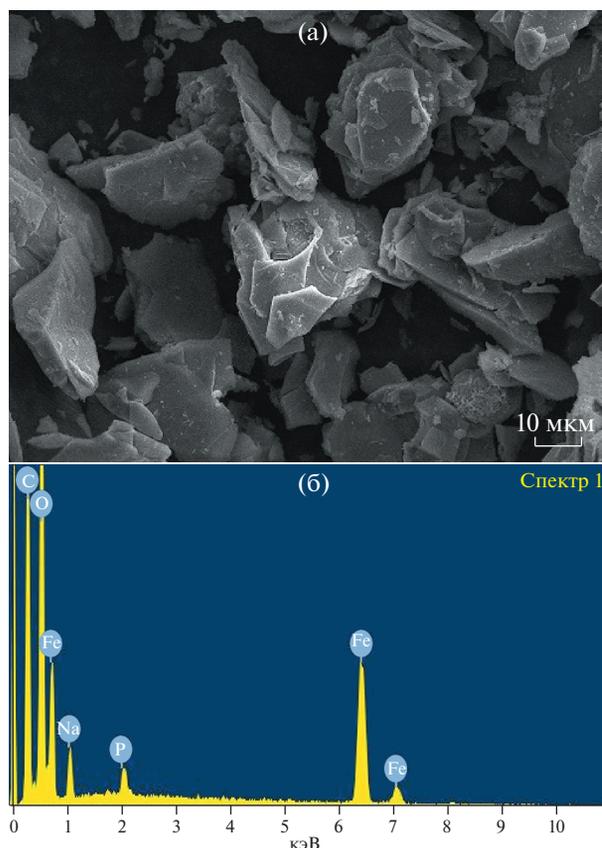


Рис. 5. Исследование образца осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под электронным микроскопом: а – морфологии поверхности, б – элементный состав.

фосфатов Са можно получить фосфаты других металлов.

Технология извлечения фосфат-ионов из фосфоритов с высоким содержанием примеси железа. На основе представленных результатов исследований предложена рециркуляционная техно-

логия извлечения PO_4^{3-} из фосфатных руд с примесью железа(III) (рис. 8). При использовании избыточного количества ионов трехвалентного железа по отношению к фосфат-ионам, то после отделения осадка фосфата железа ионы трехвалентного железа удаляются из фильтрата в виде гидроксида трехвалентного железа путем повышения рН фильтрата до значений 5–8 за счет добавления раствора щелочи. Осадок гидроксида трехвалентного железа отделяется фильтрованием и возвращается в цикл.

При наличии соединений $\text{Al}(\text{III})$ они также переходят в виде гидроксида в осадок и отфильтровываются, но в этом случае, для разделения гидроксидов железа и алюминия, рекомендуется повышение рН и фильтрование проводить в два этапа: до рН = 5 и от 5 до 8.

В основу предложенной авторами схемы (рис. 8) заложена стандартная азотнокислотная переработка фосфоритов. Доукомплектовав ее узлом филь-

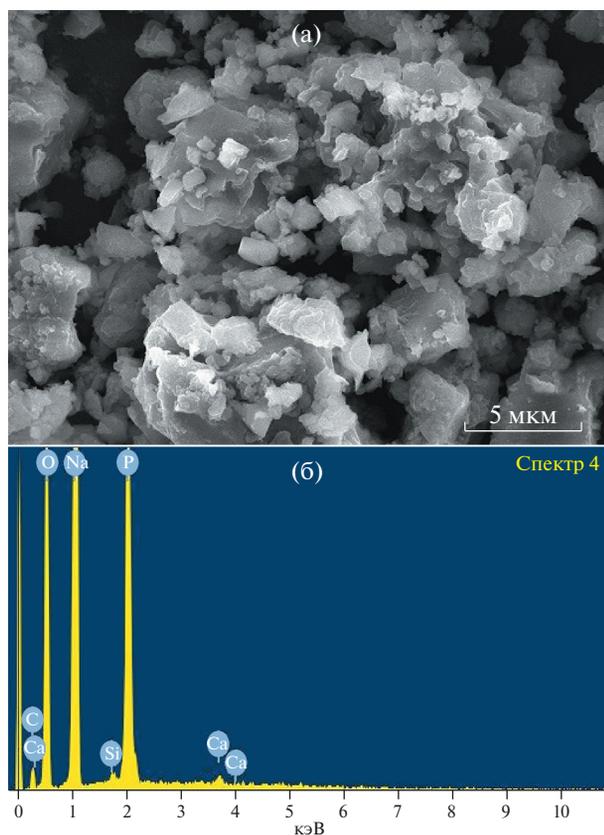


Рис. 6. Исследование синтезированного образца Na_3PO_4 под электронным микроскопом: а – морфология, б – элементный анализ.

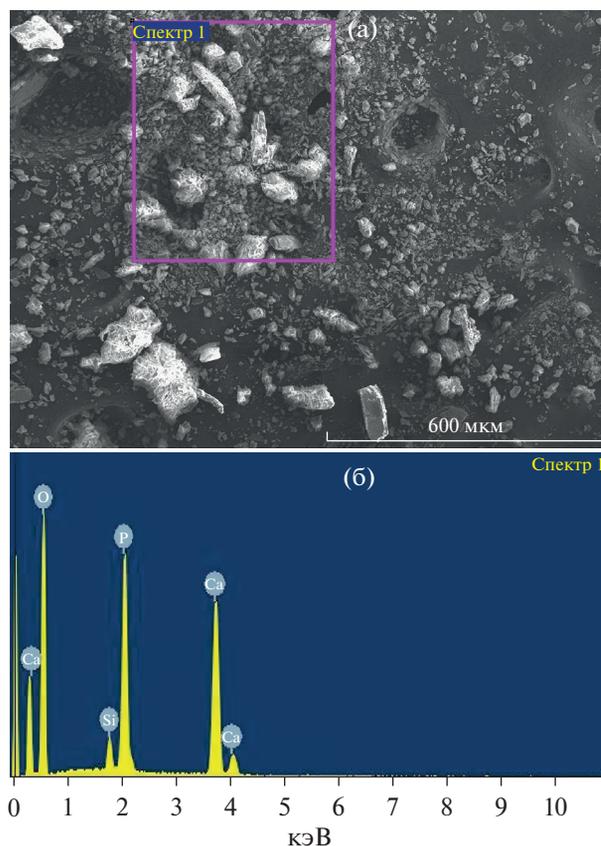


Рис. 7. Исследование синтезированного кислого фосфата кальция под электронным микроскопом: а – морфология, б – элементный анализ.

трации суспензии (для выделения фосфата и гидроксида железа) и узлом сушки фосфата железа, которую можно проводить в естественных условиях, либо используя бросовое тепло (не более 115°C), открывается перспектива переработки локально расположенных низкокачественных фосфатных руд азотнокислотным методом вместо высоких расходов на закупку апатита и его транспортировку.

Предложенная технология имеет следующие преимущества:

1. Возможность переработки низкокачественных фосфатных руд с примесью железа.

2. Отсутствие жестких условий на проведение процесса получения FePO_4 , поскольку наличие примеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или фосфатов кальция в FePO_4 не критично, т. к. обработка щелочью данного осадка не приведет к загрязнению Na_3PO_4 ионами кальция, а обработка HNO_3 приведет к возврату в производственный цикл не только ионов Fe^{3+} , но и $\text{P}(\text{V})$.

3. Возможность получения фосфатов различной растворимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе теоретических и практических результатов исследования показана возможность азотнокислотной переработки фосфатных руд с использованием рецикла соединений железа(III). Возможность селективного извлечения ионами $\text{Fe}(\text{III})$ фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примеси железа(III) основана на создании необходимых условий (pH, концентрации Fe^{3+} , Ca^{2+}) и различной растворимости фосфатов кальция, натрия и железа(III).

2. Экспериментально установлено, что: степень извлечения $\text{P}(\text{V})$ в виде осадка FePO_4 из азотнокислотной вытяжки составляет практически 100%. Остаточное содержание $\text{P}(\text{V})$ в осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в условиях рецикла ионов $\text{Fe}(\text{III})$ составляет 0.80 мас. %, что соответствует степени извлечения PO_4^{3-} из FePO_4 равной 97.1% за 1 цикл. Теоретически обосновано и рассчитано, что получение осадка FePO_4 при отношении $\text{Fe}(\text{III}) : \text{P}(\text{V}) > 1$ в интервале $\text{pH} = 1.5\text{--}3.5$ исключает осаждение фосфатов кальция, при этом концентрация $\text{Fe}(\text{III})$ в фильтрате не превышает 0.111 г/л при $\text{pH} = 2.5$. Наличие примеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или

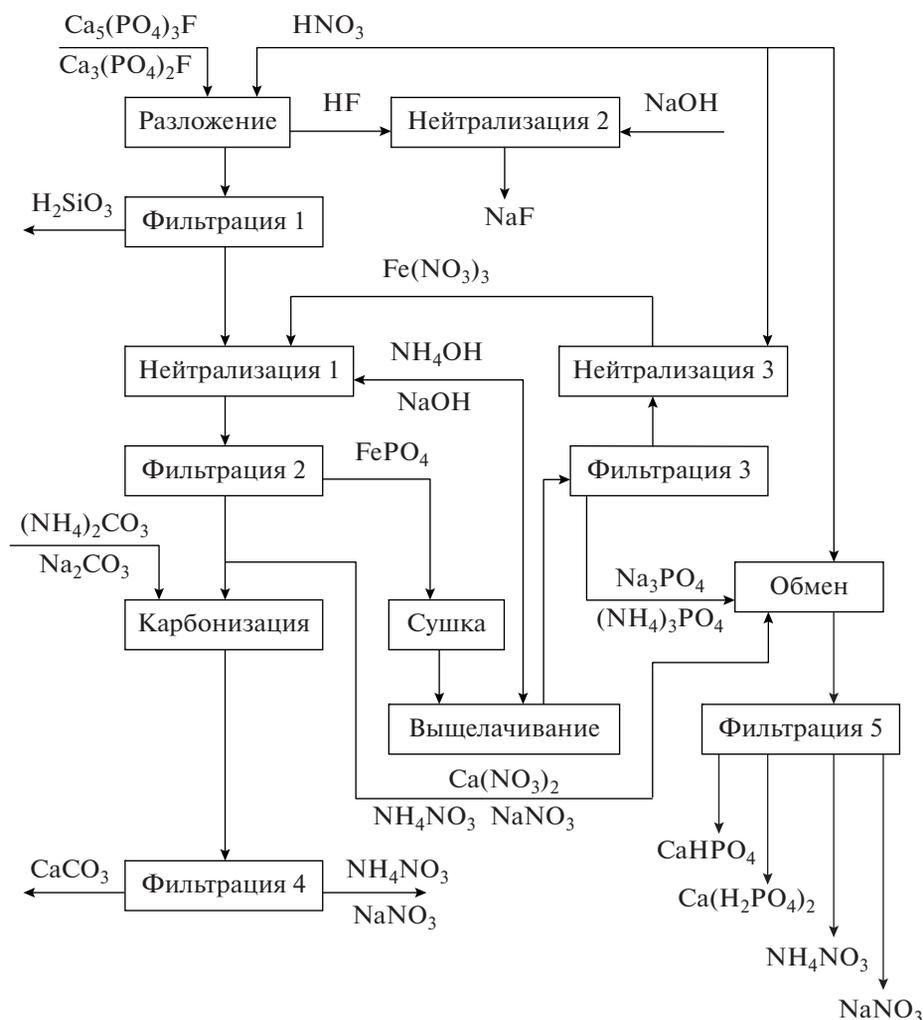


Рис. 8. Структурная схема процесса переработки фосфатных руд с примесью Fe(III) с использованием рециркуляционной технологии.

CaHPO_4 в составе FePO_4 не критично, поскольку эти соединения возвращаются в цикл.

3. Азотнокислотная технология переработки полиминеральных фосфатных руд с использованием рецикла соединений железа(III), позволяет получить CaHPO_4 и использовать его в качестве фосфорного удобрения, в котором содержание $\text{P}_2\text{O}_5 = 37 \text{ мас. \%}$ ($\text{P} = 16.42 \text{ мас. \%}$). Полученные данные показывают принципиальную возможность переработки фосфатных руд, загрязненных соединениями Fe(III), используя предложенную авторами идею рецикла соединений железа(III).

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении инструментальных методов анализа сотрудникам ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева (анализы образцов методом РФЛА и СЭМ) и сотрудникам ЦКП ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (анализы образцов методом РФА).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ПР	произведение растворимости
$[\text{PO}_4^{3-}]$	равновесная концентрация фосфат-ионов
pH	“водородный” показатель
$K_{1, 2, 3}$	константа диссоциации по первой, второй и третьей ступени, соответственно
K_w	собственная константа диссоциации воды

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 гг.” [Текст] / Минприроды РФ; сост. Н.А. Василькова [и др.]; глав. ред. Е.А. Киселев. М.: [б. и.], 2018. 370 с.
2. Распоряжение Правительства РФ № 2914-р от 22 декабря 2018. О стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 г. [Текст]. М.: [б. и.], 2018. 31 с.

3. *Бабкин В.В.* Фосфорные удобрения России [Текст] / В.В. Бабкин [и др.]. М.: Магнус, 1996. 383 с.
4. *Kijkowska R., Pawlowska-Kozinska D., Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z.* Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals // *Separation and Purification Technology*. 2002. V. 28. Issue 3. P. 197–205. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00048-5)
5. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. 464 с.
6. *Кармышов В.Ф.* Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с.: ил.
7. *Bingqi Wang, Lin Yang, Tong Luo, Jianxin Cao.* Study on the Kinetics of Hydration Transformation from Hemihydrate Phosphogypsum to Dihydrate Phosphogypsum in Simulated Wet Process Phosphoric Acid // *ACS Omega*. 2021. Iss. 6. P. 7342–7350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05432>
8. *Soussi-Baatout A., Brahim Kh., Khattech I., Kamoun L., Jemal M.* Thermochemical and kinetic investigations of the phosphoric attack of Tunisian phosphate ore // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. Iss. 131. P. 3121–3132. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6825-z>
9. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. 463 с.: ил.
10. *Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Ряшко А.И.* Графическое исследование дигидратно-полуидратного процесса получения фосфорной кислоты по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ // *Теоретические основы химической технологии*. М., 2019. Т. 53. № 3. С. 465–501.
11. *Ангелов А.И. и др.* Получение обогащенного суперфосфата из низкосортного фосфатного сырья Егорьевского месторождения // *Химическая промышленность сегодня*. 2006. № 1. С. 13–21.
12. *Pérez-López R., Macías F., Cánovas C.R., Sarmiento A.M., Pérez-Moreno S.M.* Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures // *Sci. Total Environ*. 2016. V. 553. P. 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.070>
13. *Hang Ma, Xiao Feng, Bo Zeng.* Self-anticorrosion for the combustion tower of heat recovered thermal process phosphoric acid production // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. V. 118. P. 330–347. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.008>
14. *Добрыднев С.В., Богач В.В., Почиталкина И.А., Бесков В.С.* Ионметрическое изучение кинетики кислотного вскрытия фосфорсодержащего сырья // *Теорет. основы хим. технологии*. 2001. Т. 35. № 3. С. 310–315.
15. *Dobrydnev S.V., Pochitalkina I.A., Bogach V.V., Beskov V.S.* Potentiometric (acidimetric) study of the fluoroapatite concentrate decomposition reaction with nitric acid // *Chem. Industry*. 2000. V. 54. № 7/8. P. 319–323.
16. *Ирецкая С.Н. и др.* Получение медленнодействующих удобрений из карбонатсодержащих фосфоритов и полупродуктов азотнокислотной переработки фосфатного сырья // *Журн. прикладной химии*. 1993. Т. 66. № 9. С. 1921–1926.
17. *Дмитревский Б.А. и др.* Растворимость в системе Ca^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- // *Журн. прикладной химии*. 1988. № 3. С. 623–625.
18. *Почиталкина И.А. и др.* Поведение примесей фосфорита Полпинского месторождения в процессе кислотной экстракции // *Журн. неорг. химии*. 2018. Т. 63. № 5. С. 1–4.
19. *Петропавловский И.А., Беспалов А.В.* Кинетика кислотного растворения высокореактивных природных фосфатов // *Теорет. основы хим. технологии*. 1988. Т. 22. № 3. С. 397–400.
20. Краткий справочник по химии / Под ред. Пилипенко А.Т. Киев: Наукова думка, 1987.
21. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. Государственный стандарт союза ССР. Издание официальное. Дата введения 01.01.76. ИПК Издательство стандартов. М. С. 17.
22. *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.
23. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. Петрухина О.М. М.: Химия, 1992. 400 с.
24. Анализаторы жидкости Эксперт-001: руководство по эксплуатации и методика поверки. М.: Эко-никс-Эксперт, 2007. 59 с.
25. *Ангелов А.И. и др.* Переработка региональных фосфоритов в квалифицированные фосфорные удобрения // *Хим. пром-сть*. 1996. № 11. С. 18–26.
26. *Ангелов А.И. и др.* Перспективы вовлечения низкосортного фосфатного сырья в производство // *Тр. НИИУИФ*. М., 2004. 400 с.
27. *Левин Б.В. и др.* Актуальность и практические шаги по вовлечению низкосортного фосфатного сырья в переработку на сложные удобрения // *Хим. пром-сть сегодня*. 2006. № 11. С. 11–18.
28. Технология минеральных удобрений: учебное пособие / И.А. Петропавловский, Б.А. Дмитревский, Б.В. Левин, И.А. Почиталкина. СПб.: Проспект Науки, 2018. 312 с., с. 179.
29. *Marcato R., Giulietti M.* Production of dicalcium phosphate by treatment of phosphate rock concentrate with nitric acid // *Fertilizer research*. 1993. V. 34. P. 203–207. <https://doi.org/10.1007/BF00750565>
30. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье: 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.
31. *Кармышов В.Ф. и др.* Новые формы фосфорсодержащих удобрений и удобрений пролонгированного действия. Обзорн. инф. Сер. “Общепромышленные вопросы”. М.: НИИТЭХИМ, 1984. Вып. 9(227). 25 с.
32. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Способ получения растворимых фосфатов натрия, калия и аммония (варианты). Патент 2701320 РФ. Бюлл. изобрет. 2019. № 27.
33. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Способ получения кислых и средних фосфатов натрия, калия и аммония. Патент 2701907 РФ. Бюлл. изобрет. 2019. № 28.
34. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Способ получения растворимых ортофосфатов. Патент 2703777 РФ. Бюлл. изобрет. 2019. № 30.
35. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Способ получения кислых фосфатов кальция. Патент 2720285 РФ. Бюлл. изобрет. 2020. № 13.