

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 622.765.063

Жуманов Юсуф

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В
ПРИСУТСТВИИ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ
ФОСФОРИТОВ.

Специальность 5А320401-«Химическая технология неорганических веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистр

Научный руководитель
к.т.н., доц. **Нурмуродов Т.И.**

Навои-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
INTRODUCTION	9
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Физико-химическая характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	11
1.2. Способы обогащения Кызылкумских фосфоритов	16
1.3. Способы переработки низкосортных фосфоритов в фосфорсодержащие удобрения	25
1.4. Термощелочная активация низкосортных фосфоритов...	28
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
2.1. Характеристика сырья.....	39
2.2. Методы исследований.....	41
2.3. Техника безопасности	49
ГЛАВА 3 ТЕРМОЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ	52
3.1. Исследование химического и минералогического состава фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	52
3.2. Изучение термощелочной активации фосфатного сырья в присутствии кальцинированной соды и кварцевого песка	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	71
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	73
ОПУБЛИКОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ	84
ПРИЛОЖЕНИЕ	85

ВВЕДЕНИЕ

Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов в международном конференции 6 июня 2014 года «О важнейших резервах реализации продовольственной программы в Узбекистане», отметил, что в Узбекистане рассматривают ФАО как ключевую структуру мирового уровня в вопросах выработки международной политики и мер, касающихся продовольственной безопасности и сельскохозяйственного развития. [1].

Мировой опыт многих стран свидетельствует о том, что подъем в национальной экономике начинается с сельского хозяйства. Только систематическое внесение минеральных удобрений, и в первую очередь фосфорсодержащих, позволяет повысить продуктивность сельскохозяйственных растений более чем два раза.

Узбекистан, являясь агропромышленной страной, занимает 3,73 млн. гектаров площадь орошаемой пашни. Именно на ней производят 97% всей сельскохозяйственной продукции страны. Получается, что на один гектар орошаемой пашни у нас приходится только 39,8 кг P_2O_5 , а необходимо вносить при выращивании зерновых колосовых 100-120 кг/га P_2O_5 , хлопчатника 145-165 кг/га P_2O_5 , овощных культур 100-110 кг/га P_2O_5 , риса 140-145 кг/га P_2O_5 , кукурузы на зерно 120-140 кг/га P_2O_5 . Это говорит о том, что наше сельскохозяйственное производство испытывает большой дефицит в фосфорсодержащих удобрениях.

Дефицит фосфорных удобрений усугубляется ещё и тем, что с урожаем выносятся из почвы большое количество питательных компонентов. Известно, что одна тонна хлопка-сырца выносит из почвы ежегодно 45 кг азота, 15 кг P_2O_5 и 45 кг K_2O . Одна тонна пшеницы выносит из почвы ежегодно 35 кг азота, 10 кг P_2O_5 и 24 кг K_2O . При валовом сборе хлопка-сырца 3 млн. т и пшеницы 6,1 млн. т только этими двумя культурами из почвы ежегодно уносится с урожаем 348,5 тыс. т азота, 106 тыс. т фосфора и

281,4 тыс. т калия. А ведь другие культуры также выносят из почвы большое количество питательных веществ. Их надо в почву восполнять.

Необходимо отметить, что производство фосфорсодержащих удобрений в Республике лимитируется качеством имеющегося у нас фосфорита Центрально-Кызылкумского месторождения. Это бедное по фосфору сырьё, к тому же содержащее большое количество нежелательных примесей, в частности, карбонатов и хлора. Такое сырьё не пригодно для получения из него высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений, т.е. не пригодно для азотнокислотной, сернокислотной и солянокислотной переработки его в концентрированные фосфорсодержащие удобрения. Большое количество кислоты при этом будет тратиться не на разложение фторапатита, а на взаимодействие с карбонатом кальция, давая крупнотоннажные отходы производства, такие как нитрат, сульфат или хлорид кальция. Кислотная переработка такого высококарбонизированного сырья сопровождается обильным пенообразованием, в значительной степени нарушающим весь технологический процесс и снижающим производительность оборудования.

Чтобы получить высококачественное фосфорсодержащее удобрение из такого сырья, его нужно предварительно обогатить. Поэтому на Кызылкумском фосфоритовом комбинате (КФК) осуществлено многостадийное обогащение: дробление, сухое обогащение с получением рядовой фосфоритовой муки, отмывка от хлора, обжиг для удаления CO_2 . Технологическая схема промывки и обогащения фосфоритной руды Центрального Кызылкума включает следующие технологические операции:

- мокрую дезинтеграцию исходной руды;
- мокрое грохочение продукта мокрой дезинтеграции по классу 5 мм с выводом в отвал фракции +5 мм;

- мокрое грохочение фракции -5 мм по классу 0,5 мм с выводом фракции -5+0,5 мм на установку сушки и сухого помола в дробильно-помольное отделение (для производства мытого сушеного концентрата);

- обесшламливание потока -0,5 мм в три приема на гидроциклонах. Обесшламливание осуществляется по граничному зерну 0,02 мм. При этом в отвал удаляются бедные шламы, а в качестве концентрата готовится фракция -0,5 +0,02 мм (содержание P_2O_5 - 23-25%);

- фильтрование мытого концентрата с отмывкой от хлора;

- сушка мытого концентрата до влажности менее 7%, направляемого в отделение обжига для получения мытого обожженного концентрата;

- сгущение шламов, возврат осветленной воды (слив сгустителя), удаление сгущенных шламов в хвостохранилище.

Как видно из приведенной технологической схемы обогащения процесс получения мытого обожженного концентрата является сложным и энергоемким, а нарастить объемы его производства на ближайшей перспективе пока не планируется.

В настоящее время КФК выпускает три вида фосфатного сырья: мытый обожженный концентрат (P_2O_5 -27-29%; $Cl < 0,04\%$) в объеме 400 тыс. т в год; мытый сушеный концентрат (P_2O_5 -18-19%) в объеме 200 тыс. т в год; рядовую фосфоритную муку (P_2O_5 -16-18%) в объеме 200 тыс. т в год.

Необходимо отметить, что при обогащении фосфоритов Центральных Кызылкумов, осуществляемом на Кызылкумском фосфоритовом комбинате, образуется большое количество отходов. В результате от сортировки фосфоритной руды с содержанием P_2O_5 ниже 12-15%, осуществляемой непосредственно в процессе добычи, большое её количество складировается как отход, непригодный для производства удобрений. На сегодняшний день объём такого отхода составляет более 6 млн. т, и количество таких неиспользуемых некондиционных фосфоритов растёт из года в год. Эти

отходы складироваться до будущих времен, то есть до того времени, когда будет найдена приемлемая технология их переработки.

Предприятия, производящие фосфорсодержащие удобрения ежегодно выпускают около 150 тыс. т продукта (в пересчете на 100% P_2O_5), хотя потребность Республики в фосфорных удобрениях составляет 518,3 тыс. т 100%-ного P_2O_5 в год. Эти данные показывают, что пока обеспеченность сельского хозяйства республики фосфорными удобрениями составляет всего лишь 29-30%. Положение усугубляется ещё и тем, что коэффициент использования растениями фосфора из вносимых в почву фосфорсодержащих удобрений крайне низок и не превышает 20%. Остальной фосфор закрепляется почвой и проявляет незначительный эффект уже в последствии.

Ограниченность качественного мытого обожженного концентрата ставит задачи увеличения объема выпуска новых видов фосфорных удобрений путем вовлечения в переработку фосфатного сырья с пониженным содержанием P_2O_5 , а также отходов её производства.

Одним из перспективных направлений переработки таких видов фосфатного сырья является способ получения термофосфатных удобрений, сущность которого заключается в разрушении неусвояемой растениями кристаллической структуры минералов апатита при термической обработке в присутствии щелочных солей. При этом получают продукты, так называемые термофосфаты – обладающие высоким содержанием усвояемого фосфора, калия и кальция пролонгированного действия. При таком подходе к решению проблемы для переработки фосфатного сырья не расходуется дефицитная серная кислота, не образуются многотоннажные отходы как фосфогипс и за счет вовлечения в технологию низкосортных фосфоритов объем производства фосфорсодержащих удобрений возрастает как минимум на 20-25%. Отсюда следует, что разработка альтернативных бескислотных методов переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов,

позволяющих переработать их в фосфорсодержащие удобрения, является весьма актуальной задачей стоящей перед наукой и химической промышленностью и данный проект посвящен именно к решению этой задачи.

Актуальность темы. Разработка эффективной ресурсосберегающей технологии получения термофосфатов с повышенным содержанием усвояемой формы P_2O_5 из высококарбонизированного фосфатного сырья.

Целью работы является изучение процесса термоактивации низкосортных фосфоритов солями натрия; установление физико-химических основ термической переработки низкосортных фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов на фосфорное и комплексное удобрение с повышенным содержанием усвояемой формы P_2O_5 .

Объект исследования: Забалансовая фосфоритовая руда Центральных Кызылкумов, соли калия, песок, обжиг.

Предмет исследования: Исследование кинетики процесса термообработки фосфоритов солями щелочных натриевых металлов при температурном режиме 1000-1300⁰С и состав термощелочных фосфатов.

Научная новизна работы:

Получение новых сведений о термической обработке в присутствии солями натрия;

Выявление концентрационных и температурных пределов, а также изучение химизма образования ренанит фосфатов, образованных новых соединений в соответствующих системах, идентифицирование методами химического рентгенофазового анализом, термогравиметрией, колебательной спектроскопией.

Научно-практическая ценность работы:

Получен ренанитовые соли Создана укрупненной лабораторной и опытной установке по производству термощелочных фосфатов и отработка технологии получения с выпуском их опытной и опытно-промышленной партии;

Подготовка рекомендации по применению, научно-технической и другие нормативно технические документации для организации выпуска опытно-промышленной партии и широкого испытания на агрохимическую активность.

Апробация работы.

По теме диссертации опубликованы 3 тезиса докладов: на Республиканской научно-технической конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане» (22-24 май, 2014 г. НГГИ); региональной конференции «XXI век – век интеллектуальной молодежи» (14-15 май, 2014 г. НГГИ).

Структура диссертации. Диссертация состоит из 88 страниц машинописного текста, включая введение, 3-х глав, заключение и списка литературы.

INTRODUCTION

A large amount of waste during the beneficiation of Central Kyzylkum's phosphate, carried on Kyzylkum phosphate plant, As a result of the sort of phosphate rock P_2O_5 content below 12-15%, made directly in the mining process, a large amount of it is stored as waste that is unsuitable for the production of fertilizers. Today, the volume of such waste is more than 6 million tons, and the number of such unused substandard phosphate increases from year to year. These wastes are stored until future time, that is, until the time when you find appropriate technology of their processing.

Enterprises producing phosphorus fertilizers annually produce about 150 thousand tons of the product (in terms of 100% P_2O_5), although the need of phosphorus fertilizers is 518.3 tons of 100% P_2O_5 per year. These data indicate that while the provision of the republic's agriculture phosphorus fertilizers is only 29-30%. The situation is aggravated by the fact that the utilization of phosphorus by plants introduced into the soil phosphorus fertilizer is extremely low and does not exceed 20%. The rest is fixed soil phosphorus and shows little effect already in the aftereffect.

Limitations of quality of washed roasted concentrate puts goal of increasing production of new types of phosphate fertilizers by involving processing of phosphate raw materials with a low content P_2O_5 , as well as its waste production.

One of the promising areas of processing such types of phosphate raw materials is a process for thermal phosphate fertilizers, the essence of which is to destroy the plants indigestible mineral apatite crystal structure during heat treatment in the presence of alkali metal salts. Thus obtained products, so-called thermal phosphate - having high available phosphorus, potassium and calcium salts of prolonged action. With this approach to solving the problem of raw materials for processing phosphate deficiency is not spent sulfuric acid, are formed as phosphogypsum waste tonnage and by engaging in the technology of low-grade

phosphate rock production of phosphate fertilizers increased by at least 20-25%. It follows that the development of alternative methods of processing low-grade acid-free phosphate Central Kyzyl Kum region, allowing them to recycle phosphorus fertilizers is very urgent task facing the chemical industry and science and this project is dedicated to solving this problem.

Relevance of the topic. Developing an effective alternative technology of thermal phosphate with a high content of available P_2O_5 form high carbonated phosphate materials.

The aim is to study the process of thermal activation of low-grade phosphate salts of sodium; establishment of physicochemical principles of thermal processing of low-grade phosphate rock phosphate on the Central Kyzyl Kum and complex fertilizer with a high content of digestible form P_2O_5 .

Main object of research: off-balance phosphorite ore Central Kyzyl Kum, potassium salt, sand, firing.

Subject of thesis: The study of the kinetics of the heat treatment process phosphate salts of alkali metals sodium at temperature 1000 - 1300 °C and composition thermal phosphate phosphates.

Novelty of the work: Obtaining new information on heat treatment in the presence of sodium salts;

Identification of concentration and temperature limits, as well as studying the chemistry education Renan phosphates formed new compounds in the respective systems, identification of X-ray methods of chemical analysis, thermo gravimeter, vibrational spectroscopy.

Scientific and practical value of the work: Creating salt obtained rhenanite enlarged laboratory and pilot plant for the production of phosphates and thermal alkali development of the technology to obtain the release of their experimental and pilot batch;

Preparation tips, scientific-technical and other regulatory organization for the technical documentation issue pilot batch and wide test agrochemical activity.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химическая характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов

Главным источником фосфорного питания растений являются минеральные соединения фосфора в почве. При подкормке растений раствором солей фосфора через листья передвижение его в другие органы идет очень медленно и в небольших количествах. Поэтому нормальное фосфорное питание растений обеспечивается только через корни. В природе не существует естественных источников пополнения запасов фосфора в почве, поэтому единственно возможный путь повышения содержания в почве P_2O_5 – применение фосфорных удобрений.

Известно более 200 различных фосфатных минералов, но только минералы апатитовой группы встречаются в количествах и концентрациях, достаточных для использования их в качестве промышленного источника фосфора. Природные фосфорные руды подразделяются на два основных вида – апатитовые и фосфоритные руды. Апатиты – магматические минералы, образовавшиеся при внедрении в земную кору богатой фосфором магмы. Встречаются в форме сплошных зернистых масс в ассоциации с силикатами (нефелином, сфеном и др.). В виде хорошо образованных кристаллов апатиты находятся и во многих пегматитах кислых и щелочных изверженных пород, а также в гидротермальных жильных месторождениях. Месторождения фосфоритов возникли вследствие осаждения фосфатов из морской воды. Осадочные фосфоритные месторождения по залеганию рудного тела подразделяются на два типа: платформенные и геосинклинальные. В обоих типах месторождений различают фосфориты по их виду: пластовые, желваковые, зернистые и ракушечные.

В настоящее время мировое потребление фосфатного сырья составляет около 43 млн т P_2O_5 в год. С учетом роста народонаселения и других

факторов предполагают рост потребления фосфатного сырья на 2,5% в год, что привело к ежегодному росту его потребления в период до 2010г. примерно на 1 млн т P_2O_5 , а в последующее десятилетие ожидается рост на 1,3 млн т, в 2021- 2030гг – на 2 млн т. Предполагается, что к 2050 г ежегодное производство и потребление фосфатного сырья составят около 70 млн т P_2O_5 (220 млн т фоссырья). Основываясь на приведенном прогнозе, можно считать, что достоверных разведанных запасов фосфатных руд будет достаточно для удовлетворения прогрессивно увеличивающегося потребления фосфатного сырья в течение 100-150 лет. Общие известные запасы фосфатных руд обеспечат расширяющееся производство минеральных удобрений и других химических продуктов на 300-400 лет.

Выявленные мировые запасы фосфатных руд учтены более чем по 60 странам и оцениваются в 63067,4 млн т P_2O_5 , в том числе 57807,4 млн т фосфоритовых и 5260 млн т апатитовых руд. В пяти странах (Марокко, США, Китай, Россия и Казахстан) сконцентрировано 49493 млн т P_2O_5 , что составляет почти 80% общемировых запасов.

В Узбекистане также создана своя собственная минерально-сырьевая база для производства фосфорсодержащих удобрений. Фосфоритовые проявления имеются во многих районах Узбекистана (Ферганский, Сурхандарьинский, Приташкентский, Навоийский Центрально-Кызылкумский, Бухара-Хивинский и Каракалпакский [1]. Но наиболее перспективным, с точки зрения промышленного освоения, оказался Центрально-Кызылкумский регион [2]. К настоящему времени в Центрально-кызылкумском районе выявлены многочисленные проявления и четыре месторождения зернистых фосфоритов (Джетымтауское, Джерой-Сардаринское, Ташкуринское и Каракатинское), на долю которых приходится более 50 % прогнозных ресурсов P_2O_5 района.

Фосфатные пласты залегают на глубинах от 0 до 280 м, поэтому фосфоритовые руды могут добываться как открытым, так и подземным

способами. Они характеризуются небольшой мощностью (0,3-0,8 м), количество их в формации колеблется от 1 до 7 [3]. В совокупности образуют два фосфоритоносных горизонта мощностью от 0,5 до 3,0 м, разделенные слабофосфатными глинистыми известняками мощностью от 1,5 до 10,0 м. По данным бороздового и кернового апробирования концентрация P_2O_5 в пластах колеблется в пределах 12-29%, а в горизонтах 6-12%.

Кызылкумский фосфоритоносный бассейн занимает площадь около 65 тыс. км². Если считать, что промышленная фосфоритоносность охватывает только 5 % этой площади, то прогнозные запасы фосфоритов при средней суммарной мощности их пластов 2,5 м составят 16,25 млрд. т или 1,95 млрд. т P_2O_5 (при среднем содержании P_2O_5 - 12 %) [4].

Поисковыми работами мергелистые зернистые фосфоритовые руды выявлены и изучены в Кызылкумах на площади 3000 км². Подсчитанные ресурсы фосфоритов до глубины 300 м составляют 10 млрд. т, примерно 2 млрд. т P_2O_5 , в том числе на глубинах, доступных для открытой отработки (до 60 м), 1000-1200 млн. т руды, 200-240 млн. т пятиоксида фосфора [5].

Джерой-Сардаринское месторождение, прогнозные ресурсы которого оцениваются в 2,9-3 млрд. т руды (550 млн. т P_2O_5), является наиболее изученным. Утвержденные Государственным комитетом запасов СССР (протокол № 9863 от 27 ноября 1985 г) ресурсы этого месторождения составляют 223,9 млн. т руды со средним содержанием 19,42 % P_2O_5 или 43,5 млн. т P_2O_5 . Этих запасов достаточно для удовлетворения потребности нашего сельского хозяйства в фосфорных удобрениях в течение 62 лет. Именно на базе этого месторождения построен Кызылкумский фосфоритовый комбинат.

На Ташкуринском месторождении выявлены два пласта зернистых фосфоритов мощностью 0,3-1,2 м с содержанием 13-24 % P_2O_5 . Прогнозные ресурсы месторождения составляют 1100 млн. т руды (200-250 млн. т P_2O_5).

Прогнозные ресурсы Каракатинского месторождения оцениваются в 600-650 млн. т P_2O_5 (3000-3500 млн. т руды). Из них 55-60 млн. т P_2O_5 (320 млн. т руды) находятся на глубине до 60 м.

По горнотехническим параметрам, особенно по продуктивности, мощности рудных тел, качественному составу (содержанию фосфорного ангидрида и вредных примесей) Кызылкумские фосфориты значительно отличаются от своих зарубежных аналогов [6]. Например, фосфориты подобного типа крупнейших месторождений Африкано-Аравийской фосфоритовой провинции, перерабатываемые на предприятиях Марокко, Алжира, Туниса, Иордании, Израиля, Египта и Ирана, содержат 20-30% P_2O_5 , а товарные концентраты 30-35% P_2O_5 [7].

Фосфориты Кызылкума сложены в основном фосфатизированными фаунистическими остатками, скрепленными тонкозернистым кальцитовым цементом [8]. Среди фосфатизированных остатков фауны преобладают фораминиферы с размерами раковин от 0,04 до 0,5 мм. Изотропный и слабокристаллизованный фосфат с точечными включениями кальцита заполняет внутренние полости их раковин. Реликтовый кальцит, сохранившийся от замещения фосфатом, иногда слагает также оболочку и внутренние перегородки раковин. В научно-технической литературе такой кальцит, находящийся внутри фосфатных образований, называют «эндокальцитом», а слагающий цемент породы «экзокальцитом». Третья форма карбоната кальция встречается в виде изоморфно входящей в кристаллическую решетку фосфатного минерала [9].

Подчиненную роль играют фосфатизированные остатки других групп организмов: створки и ядра пелецито, раковины гастропод размером до 5 мм, составляющие местами до 5-10% породы; удлиненные конусовидные птероподы до 4-5 мм в длину и до 1,5 мм в диаметре, иглы морских ежей, чешуя рыб и т.д. Цементация часто непрочная, многие фосфориты легко дезинтегрируются при механическом воздействии, особенно после

размачивания в воде. Среди органических остатков в небольшом количестве присутствует первичнофосфатный материал – зубы акул, позвонки и мелкие (несколько миллиметров) обломки костей морских животных.

Цементом фосфоритов служит мелкозернистый кальцит с примесью глинистого и фосфатно-глинистого материала. В приподошвенной части второго пласта цемент крепкий кристаллический, представлен кальцитом и гипсом, иногда с кремнистой составляющей [7].

Результаты минералогического изучения зернистых фосфоритовых руд свидетельствуют об однообразии их состава. Главный фосфатный минерал - франколит (фторкарбонатапатит) и кальцит слагают руды на 80-90%. Франколит в среднем содержит около 42,1% P_2O_5 , 55,4% CaO , 1,2% F , 2,3% Cl , 0,6% H_2O , сумма редких элементов (TR) достигает 0,03%. Руды месторождения имеют следующий средний минеральный состав, (вес, %): франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5 – 8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0 – 4,5; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит < 1,0; органическое вещество – около 0,5 [10].

Необходимо отметить, что отличительной особенностью Кызылкумских фосфоритов является их высокая степень карбонатности, концентрация CO_2 в некоторых пластах достигает 27% и более. Для вовлечения Кызылкумских фосфоритов в производство концентрированных фосфорсодержащих удобрений требуется обогащение руды за счет снижения доли кальцита и соединений полоторных оксидов. Сам процесс обогащения руды представляет собой совокупность последовательных операций, целью которых является повышение содержания полезных компонентов путем выделения шлама из исходного сырья. Конечными продуктами обогащения фосфатов являются концентрат с основной частью полезных веществ руды и отходы обогащения. Как показывают литературные данные [11], при процессе обогащения минеральный состав руды практически не меняется, а осуществляется только механическое распределение.

1.2. Способы обогащения Кызылкумских фосфоритов

По мере накопления фактического и научного материала о характере распространения, геологических и технологических видах и особенностях фосфатного минерала предлагаются различные способы и варианты обогащения руд:

1) механические способы обогащения, основанные на использовании различий в физических и гранулометрических характеристиках фосфатных и карбонатных минералов. Наиболее распространенными вариантами этого способа являются следующие: снижение кальциевого модуля путем усреднения качества руды в процессе добычи и удаления основной части карбонатов грохочением (при благоприятной гранулометрической характеристике руды);

2) флотационные способы разделения фосфатных минералов (поиск и синтезирование новых реагентов, разработка специальных реагентовых режимов и технологических схем);

3) радиометрические способы обогащения, основанные на использовании для разделения атомных и ядерных свойств химических элементов, проявляющихся при взаимодействии с различными видами излучений (фотометрическая, рентгенолюминесцентная, нейтронно-абсорбционная и другие; сепарация или разделение руды на технологические сорта, как правило, в крупнокусковом состоянии);

4) термические способы обогащения, основанные на обжиге руды с последующей гидратацией и удалением оксидов кальция и магния промывкой или пневматической классификацией;

5) химические способы обогащения, основанные на различных скоростях разложения карбонатной и фосфатной частей фоссырья (руды, концентрата, полупродукта) в минеральных кислотах или кислых солевых растворах;

б) комбинированные способы обогащения с различными сочетаниями вышеперечисленных методов и вариантов.

Характеристика и основные параметры механического способа обогащения применительно к Центрально-Кызылкумскому фосфоритоносному бассейну рассмотрены в работах [14, 15]. При этом качество полученного концентрата было невысоким, а коэффициент извлечения P_2O_5 в концентрат не превышал 60% [12, 13].

Кызылкумские фосфориты характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом [12], поэтому попытки обогатить их с помощью флотации не привели к положительным результатам [15].

В работе [16] предложена технологическая схема, включающая дезинтеграцию руды и отсев класса +1,0 мм, обогащение на винтовом сепараторе, концентрационном столе и гидравлическом классификаторе, а также магнитную сепарацию. Из исходной Джеройской руды с содержанием P_2O_5 - 13,2; 6,64; 10,57 %; окиси железа - 5,6; 3,9; 1,0 % и триоксида алюминия - 3,24; 1,92 % получен концентрат с содержанием P_2O_5 - 20,92; 22,0 и 25,78 % при степени извлечения от 62,4 до 80,0 %.

Необходимо отметить, что сбыт на мировом рынке имеют концентраты, содержащие не менее 33 % P_2O_5 [3]. Подобные фосфоконцентраты (31-36 % P_2O_5) были получены в этой работе в лабораторных условиях из высококачественной Кызылкумской фосфоритовой руды (22,5-27,5 % P_2O_5) путем её дробления до 0,07 мм, обжига при 1000 °С, обработки 10 %-ным раствором NH_4Cl , декантации и сушки твердой фазы. Свободная СаО в продукте обжига легко извлекается раствором NH_4Cl . Однако недостатком работы является то, что при взаимодействии СаО с NH_4Cl выделяется в газовую фазу аммиак и образуется слабokonцентрированный раствор хлорида кальция, которые неизвестно как утилизировать. Поэтому данный способ трудно осуществить в промышленном масштабе.

Наиболее эффективным способом обогащения высококарбонатных фосфоритов может быть селективное удаление из руды карбонатов путем применения разбавленных кислот или термохимическое удаление CO_2 с последующим выщелачиванием свободного оксида кальция водой или растворами азотных солей.

Одним из таких способов является работа [15], которая посвящена солянокислотному обогащению фосфоритной руды Джерой, содержащей 18,56% P_2O_5 и 16,18% CO_2 . В результате получены концентраты с 25,8-27,5% P_2O_5 , при степени извлечения ее в концентрат 96-99%, выход концентрата 66-73% и степень декарбонизации 77-86%.

В работах [17, 18] для обогащения руд Джерой и Сардара химическим методом применялся азотнокислотный раствор нитратов кальция и магния, содержащего 12% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 10% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 4,06% HNO_3 . Степень извлечения двуокси углерода составила 63-65%, переход P_2O_5 в жидкую фазу равнялся 0,14-0,78%. Используя 15% - ную азотную кислоту можно достигнуть селективного разложения карбонатной части фосфорита (более 80%) с наименьшими потерями P_2O_5 с раствором (10-11%), при норме кислоты 80% на содержание CO_2 в фосфорите, температуре 30-35 $^\circ\text{C}$ и времени обработки 30-40 мин [19]. При использовании азотной кислоты концентрацией 9% в количестве 30% от стехиометрии и ведении процесса 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 использовании же серной кислоты (3-9%) достичь необходимой степени удаления CO_2 не удастся, так как в жидкую фазу переходит значительное количество P_2O_5 (до 18,34% от исходной) [20-23].

Химическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов также изучено в работах [24-26] с использованием азотнокислотной вытяжки фосфатного сырья. Показано, что при оптимальных условиях ведения

процесса содержание P_2O_5 в фосфорите повышается с 18,5 до 31,3%. Максимальное содержание P_2O_5 , минимальное содержание CO_2 (2,8%) и CaO (40,7%) в концентрате достигается при концентрации H_3PO_4 6,0%, норме азотнокислотной вытяжки 100% и температуре $15^{\circ}C$; время взаимодействия (60-90 мин) не играет существенной роли. Выход P_2O_5 в фильтрат (12,3%) достигает минимума при концентрации H_3PO_4 6,0%, норме вытяжки 80% и температуре $15^{\circ}C$.

Авторы работ [27-32] предлагают осуществить процесс химического обогащения Кызылкумских фосфоритов, содержащих 17-18% P_2O_5 , путем азотнокислотного разложения при норме 50-57%-ной азотной кислоты в пределах 90-110% в пересчете на CO_2 . Процесс обогащения фактически проводится в твердофазном режиме, поэтому в реакционной системе практически исключается обильное пенообразование.

Из продуктов разложения (нитрокальцийфосфатной пульпы) нитрат кальция, глинистые минералы, частично разложенные фосфаты выщелачиваются с помощью циркулирующего 10-15%-ного раствора $Ca(NO_3)_2$. При этом выход P_2O_5 в фосконцентрат составляет 54-56%. Авторы рекомендуют перерабатывать фосфоритный концентрат на высоконцентрированные комплексные удобрения – моно – и диаммоний-фосфаты, качество которых вполне соответствует требованиям мирового стандарта. Отработанный нитрокальцийфосфатный раствор, содержащий нитрат кальция и фосфорит, авторы предлагают перерабатывать на твердые азотнофосфорнокальциевые удобрения.

Институтом общей и неорганической химии в лаборатории возглавляемой проф. Намазовым Ш.С., проводится работа по разработке технологии по азотнокислотному обогащению фосфоритов Центральных Кызылкумов и получения на их основе комплексных РК и NPK - удобрений. Предварительно проведенные исследования показали возможности успешного применения предлагаемого способа для обогащения фосфатного

минерала и выделения из него соединения кальция с использованием органического растворителя [33-35]. Разработанная технология химического обогащения Кызылкумских фосфоритов находится на стадии отработки необходимых технологических параметров процесса на модельной лабораторной установке.

Основными недостатками вышеприведенных методов обогащения являются:

- образование большого количества разбавленных растворов солей, которые нельзя сливать в канализацию, а нужно как-то утилизировать;
- большие теплоэнергетические затраты при переработке слабого раствора нитрофосфатов на твердые сложные удобрения;
- потери фосфора с этими растворами, т.е. низкий выход P_2O_5 в фосфоконцентрат, так как 100 %-ной селективности извлечения карбонатов достичь невозможно.

Хотя во многих литературных источниках отмечено [12, 14, 36], что фосфориты Центральных Кызылкумов из-за тесного и глубокого прорастания кальцита с фторапатитом не поддаются флотационному обогащению, авторами [37-47] комплексными физико-химическими методами показана возможность использования отходов масложиркомбината (соапсток) как флотореагента для флотации карбонатсодержащих фосфоритов. Определены основные параметры, влияющие на извлечение кальцита и фосфата, при карбонатной и фосфатной флотации с предварительным удалением шламов из исходной руды. Установлена возможность отделения кальцита от фосфата регулированием кислотности (рН) реакционной среды. На основе проведенных экспериментов определены условия дообогащения флотоконцентрата растворами азотной кислоты с получением кондиционного фосконцентрата и раствора нитрата кальция. Нейтрализацией аммиаком раствора нитрата кальция показаны возможности

получения аммиачной селитры и гашеной извести, которые широко используются в различных отраслях народного хозяйства.

Комбинированная схема обогащения низкосортных фосфоритовых руд позволяет получать кондиционный концентрат содержанием 26,8% P_2O_5 . При этом сквозное извлечение P_2O_5 составляет 66,24% при выходе концентрата 39,0%.

Данная технология обогащения низкосортных фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов испытана на укрупненно-лабораторной и полупромышленной установке на ОАО «Ингичкинская опытно-методическая технологическая экспедиция» и рекомендована к внедрению в производство.

В [48] запатентован способ получения высококачественного фосфатного концентрата из карбонатсодержащего фосфатного сырья Джерой-Сардаринского месторождения путем селективного выщелачивания кальцита из фосфатных руд с высокой степенью извлечения в раствор пятиокси фосфора. Фосфатные руды измельчают до -0,1 -0,15 мм и обрабатывают культуральной жидкостью *Candida lipolytica* ВКМ У-160 с pH 1,5-4,0 при соотношении твердой и жидкой фаз (Т: Ж) равным 1 : 5 ÷ 10, комнатной температуре в течение 1,5 - 3 ч, и постоянном перемешивании. При этом происходит селективное выщелачивание карбоната кальция, тогда как фосфат накапливается в твердом остатке. В результате получают фосконцентраты с показателями, близкими к теоретической обогатимости (33,0-33,5% P_5O_5), в которых содержание CO_2 кальцитового снижено до 0,1-0,47%, а в ряде случаев кальцит практически полностью удаляется из твердого остатка. Культуральную жидкость *Candida lipolytica* получают методом глубинного культивирования в среде с жидкими парафинами. Данным способом достигается теоретически возможный уровень селективного растворения кальцита без растворения фосфорсодержащих минералов. Однако при подготовке культуральной жидкости используется

дефицитный жидкий парафин, что, в свою очередь, приводит к повышению себестоимости конечного продукта.

Кызылкумские фосфориты обладают высокой степенью карбонатности, как об этом уже говорилось, поэтому концентрация CO_2 в некоторых образцах достигает 27% и более. Естественно, что при таком высоком содержании карбонатов в сырье, лучшим способом его обогащения является термический.

Поэтому в 2001 году согласно Программе поэтапного освоения Кызылкумских месторождений фосфоритов Навоийскому горно-металлургическому комбинату было поручено наладить пуск промышленной установки по производству обожженного фосфоритного концентрата [49-52]. Основными стадиями технологии обогащения фосфоритовых руд являются сухое грохочение, обеспыливание и обжиг. Технология базируется на выявленных общих закономерностях гранулометрических характеристик фосфоритовых руд:

- наибольшее содержание P_2O_5 (22-26%) связано со средними по крупности зернистыми фракциями $-0,5+0,05$ мм, в которых сосредоточены фосфоритные минералы фаунистического образования, поскольку размеры раковин совпадают с границами этих фракций;

- в мелких фракциях $-0,05$ мм концентрируются кальцитовый цемент и глинистые алюмосиликаты, сюда же попадают наиболее мелкие фосфатные раковины и их обломки;

- материал крупностью $+0,5$ мм представлен кусками сцементированных фосфоритов и обломками разубоживающих пород.

В мелких и крупных фракциях содержание P_2O_5 значительно ниже, чем в исходной руде. Грохочением и отводом пыли из течек перепада получается продукт крупностью $-0,5+0,05$ мм с содержанием 22-25% P_2O_5 .

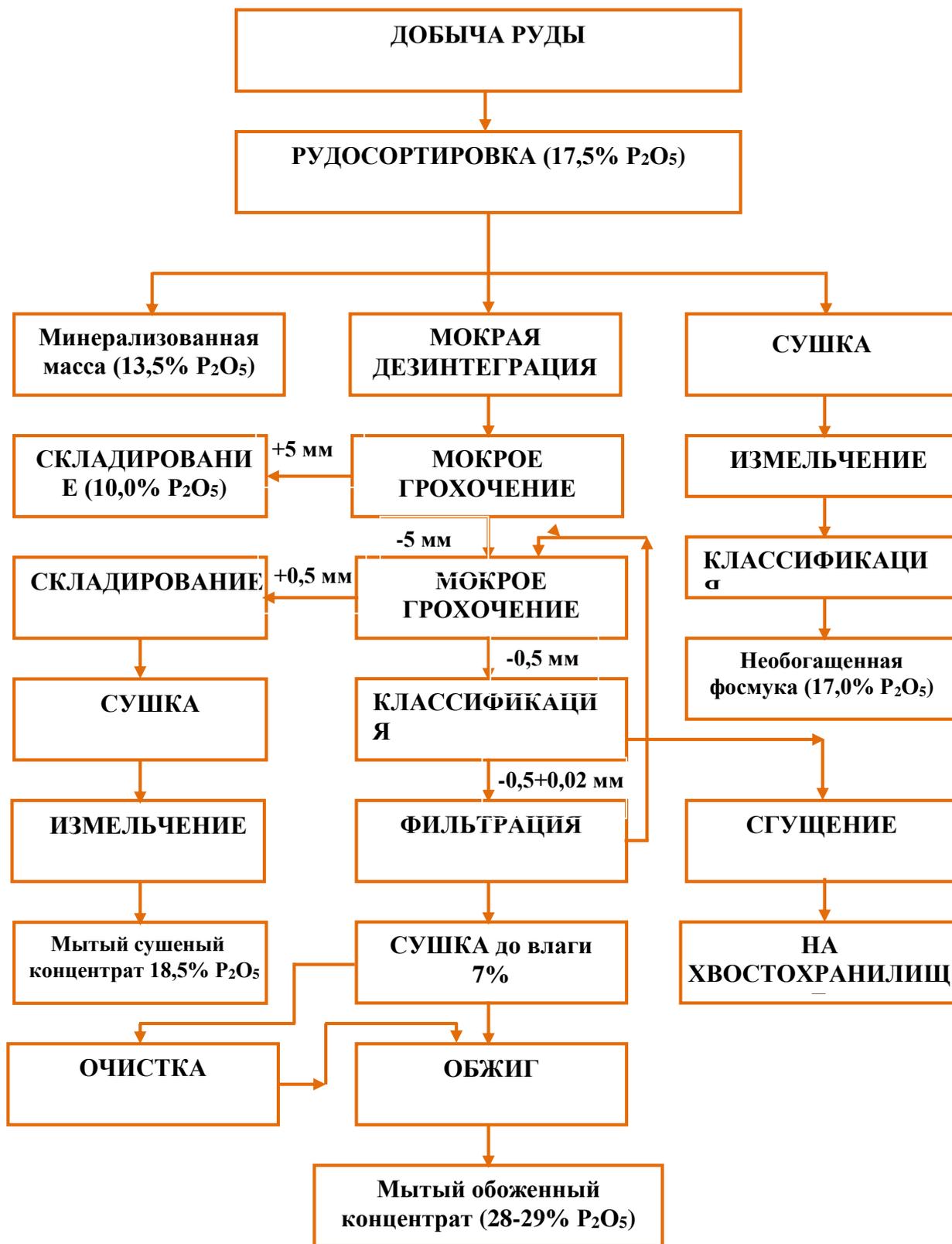


Рис. 1. Действующая технологическая схема термического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов в Кызылкумском фосфоритовом комбинате.

В результате процесса обжига содержание P_2O_5 в фосфоритном концентрате повышается до 26-28% за счет удаления конституционной воды, частичной декарбонизации (разложение кальцита на известь и летучую углекислоту) и выгорания органических веществ.

Производительность установки обжига по обожженному фосфоритному концентрату составляет 400 тыс. т в год. Обоженный фосфоритный концентрат содержанием 26-28% P_2O_5 отгружался в Алмалыкское ОАО «Аммофос-Максам» для получения экстракционной фосфорной кислоты и концентрированных фосфорсодержащих удобрений на её основе.

Опыт первых 4-х лет эксплуатации Кызылкумского фосфоритового комбината (КФК) в режиме сухого обогащения выявил периоды увеличения содержания хлора в обожженном концентрате до 0,17-0,19% (при допустимом для производства ЭФК содержании не более 0,04%).

Производство фосфорной кислоты из такого концентрата приводило к ускоренной коррозии оборудования цеха экстракции. С целью исключения этого серьезного негативного явления согласно Постановлению Президента Республики Узбекистан № ПП-420 от 18 июля 2005 года на КФК была построена промышленная установка по отмывке фосфоритной руды от хлора на основе разработки совместного проекта НГМК и немецкой фирмы «Инжиниринг Доберсек» (рисунок).

В состав отделения промывки входят две параллельные линии промывки, оснащенные идентичным оборудованием и рассчитанные на одинаковую производительность по исходному питанию. Схема каждой линии промывки включает следующие технологические операции:

- мокрую дезинтеграцию исходной руды;
- мокрое грохочение продукта мокрой дезинтеграции по классу 5 мм с выводом в отвал фракции +5 мм;

- мокрое грохочение фракции -5 мм по классу 0,5 мм с выводом фракции -5+0,5 мм на установку сушки и сухого помола в дробильно-помольное отделение (для производства мытого сушеного концентрата);
- обесшламливание потока -0,5 мм в три приема на гидроциклонах. Обесшламливание осуществляется по граничному зерну 0,02 мм. При этом в отвал удаляются бедные шламы, а в качестве концентрата готовится фракция -0,5 +0,02 мм (содержание P_2O_5 - 23-25%);
- фильтрование мытого концентрата с отмывкой от хлора;
- сушка мытого концентрата до влажности менее 7%, направляемого в отделение обжига для получения мытого обожженного концентрата;
- сгущение шламов, возврат осветленной воды (слив сгустителя), удаление сгущенных шламов в хвостохранилище.

В настоящее время КФК выпускает три вида фосфатного сырья: мытый обожженный концентрат (P_2O_5 -27-29%; $Cl < 0,04\%$) в объеме 400 тыс. т в год; мытый сушеный концентрат (P_2O_5 -18-19%) в объеме 200 тыс. т в год; рядовую фосфоритную муку (P_2O_5 -16-18%) в объеме 200 тыс. т в год.

В мировой практике обогащения фосфатных руд термический обжиг также получило достаточно широкое распространение. В основном он применяется для облагораживания фосфатных руд США, Алжира, Марокко и Израиля [53-57]. После обжига продукт содержит 31% P_2O_5 и более, выход фосфора в концентрат около 90%. Руды обжигают при 680-980 °С, затем обрабатывают водой или солевыми растворами (можно использовать и морскую воду) и отделяют гидроксид кальция.

1.3. Способы переработки низкосортных фосфоритов в фосфорсодержащие удобрения

Известно, что суть процесса получения фосфорсодержащих удобрений заключается в переводе неусвояемой формы P_2O_5 в сырье в усвояемую для

растений форму в готовом продукте. Традиционно это делается с помощью кислот с получением удобрений с максимально возможным содержанием усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 . Для того чтобы получить концентрированных фосфорных удобрений требуется высококачественное сырье – хибинский (39% P_2O_5) или ковдорский (38% P_2O_5) апатитовые концентраты. Однако, по данным [58] разведанные запасы апатитового концентрата, полученного из данного фосфатного сырья, будут исчерпаны в ближайшие десятилетия, поэтому во всем мире идет поиск путей удешевления процессов получения фосфорсодержащих удобрений и вовлечения в производство бедного фосфатного сырья.

Фосфоритовая мука является относительно дешевым и технологически простым удобрением, имеющим определенным экономическим преимуществ по сравнению с водорастворимыми минеральными удобрениями. Считается, что единица действующего вещества в фосфоритной муке в 2-3 раза дешевле, чем в простом суперфосфате [59]. Кроме того, подготовка фосмуки не требует затраты кислотного реагента и большого количества тепло и энергозатрат, не сопровождается образованием экологически опасных отходов производства таким как, фосфогипса и карбоната кальция. Её можно получить из любых видов фосфоритных руд, однако наибольшей агрохимической эффективности обладает фосфоритовая мука, полученная из желваковых руд фосфоритов Русской платформы [60-62] и Белорусских месторождений [63-65]. К легкоусвояемым фосфоритам относятся также желваковые фосфориты Чилисайских [60, 66], Каракалпакских [67, 68] и Гулиобских месторождений [69, 70].

Желваковые фосфориты обычно применяются для непосредственного внесения в почву при достаточно тонкоизмельченном виде. На кислых подзолистых почвах фосфоритная мука по эффективности не уступает простому суперфосфату, она обладает к тому же последствием – урожай повышается в течение 2-3 лет после её внесения. Однако существенные

способы её использования имеют ряд недостатков, основными из которых являются: относительно узкая зона применения фосфоритной муки, ограниченная только кислыми почвами с достаточным увлажнением, трудности при транспортировке и применении из-за пыления, что приводит к значительным потерям P_2O_5 , и необходимость вносить фосфоритную муку в высоких дозах вследствие относительно низкой усвояемости [61]. Указанные негативные особенности фосфоритовой муки и в настоящее время сдерживают её широкое применение в качестве удобрений.

Зарубежные ученые [71] также пришли к выводу, что применение фосфатного сырья при условиях Западной Австралии неэффективны, потому что они быстро не усваиваются на нейтральных и известкованных почвах.

Для расширения диапазона применения фосфоритовой муки и на нейтральные почвы нужно повысить содержание в ней усвояемых форм фосфора. Осуществить это можно с помощью механической активации [72-75], суть которой заключающейся в тонком измельчении, осуществляемом в специальных измельчителях - активаторах, отличающихся высокой энергонапряженностью. Также можно повысить эффективность фосфоритовой муки путем механохимической активации [76-78]. Механохимическая активация - это также сверхтонкое измельчение фосфатного сырья, но в присутствии какого либо химического реагента.

Механическая либо механохимическая активация фосфатного сырья хотя и приводит к повышению его агрохимической эффективности, но обладает одним очень существенным недостатком. Тонина помола фосфоритной муки по европейским стандартам должна составлять 0,063 мм (не менее 90 %). При таком размере частиц она сильно пылит, и потери при внесении могут достигать 50 %. Именно по этой причине вышеназванные способы до сих пор не нашли широкого применения в промышленности минеральных удобрений.

1.4. Термощелочная активация низкосортных фосфоритов

До настоящего времени промышленность по производству фосфатных удобрений ориентирована, главным образом, на апатиты как основное сырье и на кислотные методы разложения апатитов, как основную технологическую операцию. В данном случае наличие лучшего в мире фосфатного сырья - хибинских апатитов - сыграло плохую роль, обеспечив дешёвое производство концентрированных фосфорных удобрений и оставив за бортом огромные запасы более бедного сырья и альтернативные, зачастую более приемлемые экологически технологии производства фосфорных удобрений.

При традиционном способе возникает целый ряд экологических проблем. При обогащении сырья для кислотной переработки образуются обширные хвостохранилища, а труднообогащаемое и бедное фосфатное сырье практически не используется. Кроме того, кислотные методы переработки связаны с образованием большого количества жидких, твердых и газообразных отходов, например, фосфогипса, выбросов фторсодержащих газов, что требует дополнительных экологических мероприятий. При этом, концентрированные фосфорсодержащие удобрения в виде суперфосфатов, аммофосов и т.п. удобны для перевозки с точки зрения экономики, но при хранении и внесении в почву вследствие высокого содержания водорастворимых форм питательных веществ они легко попадают в ближайшие водоемы, отравляя воду и приводя к их заиливанию. В результате к.п.д. этих удобрений не превышает 30 %.

В то же время в стране имеются значительные запасы минеральных отходов, содержащих агрохимически ценные компоненты, переработка которых не вписывается в традиционную кислотную технологию. В этой ситуации представляется перспективной развитие альтернативных бескислотных методов производства минеральных удобрений на основе термохимических технологий, например, производство плавящихся

фосфорно-магниевых удобрений позволяющих перевод шихт горнохимического сырья в новое агрегатное состояние.

Эти методы позволяют вовлечь в производство удобрений большие запасы лежалых отходов горно-химических и других горных предприятий и низкосортного фосфатного сырья и при возможности получения высококачественных удобрений с высоким содержанием усвояемых форм фосфора, магния и других компонентов. Тем самым решаются как задачи рационального использования минерального сырья, то есть задачи ресурсосбережения, так и многие экологические проблемы.

Таким образом, развитие альтернативных методов производства фосфорсодержащих удобрений, обеспечивающих в то же время сбережение минеральных ресурсов и высокие требования к охране окружающей среды, а также способствующих укреплению продовольственной безопасности страны является чрезвычайно актуальной проблемой.

К сожалению, имеющийся зарубежный и отечественный опыт термохимической переработки фосфатного сырья совершенно неприменим к решению задач переработки отходов, в особенности, лежалых хвостов фосфатных предприятий. К началу настоящих исследований не были известны ни оптимальные соотношения компонентов в шихте для получения качественных удобрений с высокой усвояемостью удобрений, ни оптимальные технологические параметры процесса плавки этой шихты, ни свойства полученных удобрений на разных видах отечественных почв и на разных культурах. Кроме того, отсутствовала и отечественная техническая база для термохимического производства - прежде всего экологически наиболее приемлемые для этого электроплавильные печи достаточной мощности.

Термощелочные фосфаты (термофосфаты) получают спеканием измельченных природных фосфатов с щелочными солями и минералами (вода, поташ, сульфаты и бисульфаты натрия и калия, (содовые шлаки после

обессеривания чугуна, нефелины, лейциты и т. д.). Термофосфаты обычно имеют различные торговые названия (рехлинг-фосфат, ренания-фосфат, супертотомасин, палатиа, фосфаль и др.).

Фосфатное вещество большинства термофосфатов представлено ренанитом $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ или CaNaPO_4 , хорошо растворимым в 2%-ной лимонной кислоте, а также ортосиликатом кальция, дающим твердые растворы с кальцийнатрийфосфатом. Фтор связывается в виде фторида натрия. Исключение составляет «фосфаль», получаемый во Франции термической обработкой сенегальского алюмо-кальциевого фосфорита и содержащий цитратнорастворимый кальцийалюминийфосфат (34% P_2O_5 общей и 26% цитратнорастворимой) [79, 80].

Вместо щелочных солей применяют также кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (отход от обогащения калийных солей). Состав получаемого продукта: 18-22 % P_2O_5 (около 95% P_2O_5 цитратнорастворимой) 28-30% CaO , 12-14% MgO , 28-30% SO_4 , а также микроэлементы Mn, B, Cr, Cu и Zn [81].

Щелочное разложение фосфатов отличается простотой технологического процесса и позволяет обойтись без затраты кислот, необходимых при других способах получения фосфорных удобрений, а также дает возможность использовать без обогащения низкокачественное сырье, содержащее сравнительно мало P_2O_5 и значительные примеси R_2O_3 .

Химизм образования лимоннорастворимого фосфата – ренанита при спекании природных фосфатов с содой [82-85] может быть представлен уравнением:



Количество соды определяется содержанием в сырье P_2O_5 и фтора, количество кремнезема рассчитывается на связывание избыточной (по отношению к составу ренанита) окиси кальция. Обычно норма соды находится в пределах 1,2-1,25 моль на 1 моль P_2O_5 .

Производство термофосфата, осуществляемое в промышленном масштабе на ряде предприятий [86] заключается в спекании смеси измельченного природного фосфата и соды во вращающихся печах при 1100-1250° и в последующем охлаждении, дроблении и размоле полученного клинкера до частиц размером 0,15 мм.

В Германии производится фосфат «ренания» из северо-африканских фосфоритов, фосфоритов Кюрасао, Хибинского апатитового концентрата и др. Фосфат и песок высушивают, смешивают и измельчают в трубчатой мельнице. На 100 вес. ч. фосфата вводят 11,5 вес. ч. песка, содержащего 92 % SiO₂. Шихту и соду дозируют автоматическими весами и смешивают в смесительных шнеках.

Состав смеси для северо-африканского фосфорита: 10-11 % SiO₂ 17 % Na₂CO₃. Увлажненную до 10 % влаги шихту спекают в барабанных печах, обогреваемых пылевидным топливом, при 1100-1250°. Печь длиной 35 м и диаметром 1,7 м, производительностью 4-5 т клинкера в час делает один оборот за 55-80 сек. Температура отходящих газов 400°. Расход угля около 15 % от веса продукта. Газами увлекается пыль в количестве 4-10% от веса шихты, улавливаемая электрофильтрами. В горячую зону печи вводят воду (1,9 л/мин). Это способствует некоторому обесфториванию продукта, однако в клинкере остается еще много фтора (в пределах 1,25-2,5%). Горячий клинкер охлаждают в холодильнике до 400-600°, дробят до величины кусков около 25 мм и измельчают до остатка на сите 0,088 мм не более 15 %.

Термофосфат может быть также получен спеканием фосфатов с сульфатами натрия и магния, с астраханитом и с другими щелочными солями и минералами и сульфатом кальция [87].

Разложение апатита сульфатом натрия ведут в присутствии восстановителя - угля. Процесс протекает в две стадии [88]. Первоначально происходит сгорание большей части углерода и восстановление сульфата натрия до сульфида. Затем сульфид натрия реагирует с апатитом:



При охлаждении продукта на воздухе возможно окисление сульфида до сульфата и обратное превращение кальций-натрий-фосфата в апатит. Так как обратное превращение P_2O_5 наиболее полно протекает при $600-900^\circ$, то целесообразно быстрое охлаждение клинкера до температуры не выше 400° .

Апатит превращается в лимоннорастворимую форму на 85- 90% при $1100-1200^\circ$; шихта содержит на 100 вес. ч. апатитового концентрата 60 вес. ч. сульфата натрия и 30 вес. ч. углерода; продолжительность процесса 30 мин.

При спекании фосфатов с сульфатом магния в течение 30 мин при температуре около 1200° тоже образуются лимоннорастворимые кальций-магниевые фосфаты и сульфат кальция.

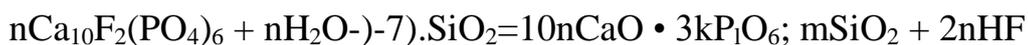
Изучено [89, 90] получение термофосфата взаимодействием апатита с кремнеземом и сульфатами кальция и магния с одновременным выделением двуокиси серы. Полное разложение апатита и сульфата кальция достигается при $1350-1400^\circ$ (при содержании 40% апатита в исходной смеси). При сплавлении фосфорита Каратау или апатита с астраханитом ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) образуется продукт, состоящий из анизотропных зерен CaNaPO_4 и стеклообразного вещества. Максимальная степень разложения фосфата достигается при содержании в шихте 3 моль углерода, необходимого для восстановления сульфатов астраханита [91, 92].

Для получения термофосфата могут применяться нефелины, лейциты и другие щелочные силикаты. Большое значение имеет возможность переработки на термофосфат необогащенной апатито-нефелиновой руды, применение которой позволит уменьшить расход щелочных солей [93].

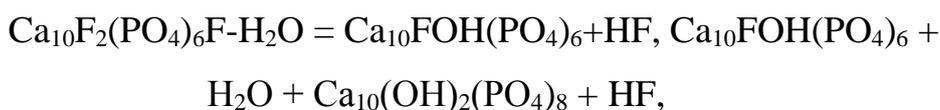
Одним из вариантов получения термофосфатных удобрений является гидротермическая активация фосфоритов [94]. Идея гидротермической переработки природных фосфатов на удобрения и кормовые средства возникла в связи со стремлением исключить из производства этих продуктов

применение больших количеств минеральных кислот или больших затрат электроэнергии.

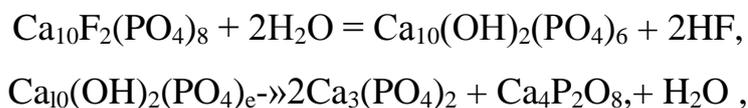
Еще четверть века назад было установлено, что природные фосфаты при взаимодействии с водяным паром обесфториваются, а фосфат переходит при этом в лимоннорастворимую форму, легко усвояемую растениями. Эстонский химик А. Кууск, нагревавший в лаборатории смесь фосфорита с песком продуктами горения светильного газа, однако, не обратил внимания на то, что обесфторивание фосфата происходило в основном за счет взаимодействия его с водяным паром, а не с кремнеземом. Отсюда и название, которое мы дали процессу, гидротермический, т. е. протекающий при посредстве воды и высокой температуры. Суммарное уравнение, отображающее гидротермический процесс, записывается в виде



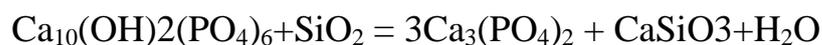
Приведенное уравнение, разумеется, не отражает механизма и кинетики этого многофазного и многостадийного процесса, отдельные реакции которого изучены лишь в основном. В настоящее время гидротермический процесс состоит по крайней мере из следующих главных реакций, осложненных диффузией:



или суммарно:



При наличии кремнезема реакция протекает по уравнению



Проведенными за последние годы Российскими и иностранными исследователями работами установлено [95, 96], что основными оптимальными физико-химическими условиями гидротермической

переработки фосфатов, являются температура порядка 1400-1600° в зависимости от состава сырья, наличие в фосфатной шихте 2-3% кремнезема или 2% фосфорной кислоты, концентрация водяного пара в продуктах горения жидкого или газообразного топлива 12-14%, хороший контакт твердых реагентов и водяного пара. Термохимические исследования позволили провести, термодинамические расчеты и установить механизм процесса.

Физико-химический анализ соответствующих систем и продуктов на основе кристаллооптического, рентгенофазового и термографического исследований, произведенный в НИУИФ, позволил не только углубить представления о превращениях, происходящих на отдельных стадиях процесса, но и наметить ряд вариантов его технологического осуществления.

Основными вариантами являются процессы: 1) при спекании, 2) при плавлении шихты.

Выбор одного из этих вариантов в основном определяется составом и температурой плавления природного фосфата. Природные фосфаты с высокой температурой плавления рационально перерабатывать методом спекания. Гидротермический процесс переработки природных фосфатов методом спекания можно проводить: во вращающихся печах или в печах с кипящим (псевдоожиженным) слоем.

При переработке путем плавления можно использовать циклонную, шахтную, ванную и конверторную печи. Для выбора наилучшей системы питания печи сырьем были изучены следующие варианты, связанные с агрегатным состоянием сырья: порошкообразное («сухое» питание), в виде суспензии («мокрое» питание), гранулированное (с помощью кислот, органических веществ, глины и других).

В предшествующих публикациях и докладах мы освещали результаты наших исследований по применению различных добавок к фосфатам. В качестве добавок были изучены кремнезем (песок, кремнегель, растворимое

стекло), алюмосиликаты (нефелин, глина и другие), кислоты (фосфорная, кремнефтористоводородная, серная и др.), щелочные соединения (сода, поташ, известняк).

Из сказанного видно, насколько разнообразны возможные варианты процессов и аппаратов для гидротермической переработки фосфатов. Сначала нами был изучен и реализован в промышленности процесс спекания апатитового концентрата с 2% песка во вращающейся печи. Затем процесс был изучен при плавлении фосфоритов в небольших опытных циклонных печах. Наиболее поздние опыты проводились при спекании ряда фосфатов в печи кипящего слоя, хотя первые поисковые опыты были начаты в Московском государственном университете еще в 1948 году [97].

Производство обесфторенных фосфатов методом спекания во вращающейся печи освоено на Сумском заводе, где установлены четыре печи: одна длиной 70 м, диаметром 3.2 м и три длиной по 100 м, диаметром 3.2 м. Цех работает на апатитовом концентрате и выпускает обесфторенный фосфат с содержанием 36-38% усвояемой P_2O_6 , 38-39% P_2O_5 , растворимого в 0.4%-й соляной кислоте, и не более 0.2% фтора.

Для переработки фосфоритов, имеющих температуру деформации ниже 1450° , процесс спекания не может быть применен, так как образующиеся вследствие выделения расплава свары нарушают режим горения топлива и нормальное течение технологического процесса. Добавка высокотемпературного компонента, например $CaCO_3$ к фосфоритам Кара-Тау, повышает температуры деформации и плавления, но в то же время снижает содержание в продукте фосфора. При добавке к фосфориту Кара-Тау 40 вес. частей $CaCO_3$ на 100 вес. частей фосфорита получаемый обесфторенный фосфат содержал только 18-19% усвояемой P_2O_5 . В некоторых случаях целесообразно работать на шихте из фосфоритов и апатитового концентрата.

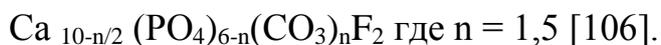
Для переработки природных фосфатов, имеющих температуру деформации 1200° и температуру жидкоплавкого состояния 1400°, предложен способ плавления с применением циклонной камеры.

В работе [98] приводятся данные по переработке Чилисайстких фосфоритов на фосфорсодержащие удобрения. По минералогическому составу руда Чилисайского месторождения близка к фосфатам Егорьевского и Вятского месторождений [99-100]. Она отличается тонким проращением фосфатного минерала и кварца, содержит значительное количество микропримесей [101]. Чилисайские фосфориты представлены в основном зернами кварца (около 50%) различного размера, сцементированными фосфатом (около 30%). В меньшем количестве присутствуют глауконит (1-3%), чешуйки гидрокслюда (5-12%), зерна полевых шпатов (1-5%), а также органическое вещество (до 0,6%), лимонит и гидроксиды железа, вторичный кальцит и гипс, растворимые и акцессорные минералы. Кварц присутствует в виде хорошо окатанных галек, крупных и угловатых мелких зерен. В основном зерна сложены чистым кварцем, поверхность части их покрыта пленками лимонита и гидрокслюда. Фосфатное вещество из мытого концентрата Чилисайского месторождения было выделено в условно - мономинеральную фракцию центрифугированием флотационного концентрата в тяжелых жидкостях [100].

По характерным отношениям $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ фосфат можно отнести к разновидности фторкарбонатапатита, близкой к курскиту. Это подтверждается величиной показателя преломления (1,601) и размерами элементарной ячейки (9,32А).

Отличительной особенностью Чилисайских фосфоритов является то, что около 7% P_2O_5 находится в лимоннорастворимой форме при содержании P_2O_5 общего 17,5-18,5%. Методами химического, термогравиметрического, ИК-спектроскопического и рентгено-графического анализов [99] было установлено, что фосфат слагающим минералом фосфоритов Чилисайского

месторождения является фторкарбонатапатит, представляющий собой изоморфную смесь курскита и франколита $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,3}\text{OH}$ с преобладанием первого. Общая формула курскита по Блисковскому:



Содержание P_2O_5 в фосфоритах Чилисия достигает всего 9-10 %, что значительно ниже в сравнении с фосфоритами Каратау (до 18% и выше). Вместе с тем при первичном обогащении фосфорита Чилисия содержание P_2O_5 в мытом концентрате повышается до 17-18% за счет того, что фосфорсодержащий минерал находится в руде в виде крупных фракций. Применение замкнутого водооборота в системе обогащения позволяет получать кондиционный флотоконцентрат с содержанием до 24,0% P_2O_5 , при извлечении его на 80-85%.

Наиболее перспективным методом обогащения фосфоритов Чилисия оказалось сочетание предварительного его обжига с последующей отмывкой, что позволило повысить содержание P_2O_5 в концентрате до 28% и одновременно снизить содержание CO_2 до 1,0%. Чилисайский флотоконцентрат можно перерабатывать на экстракционную фосфорную кислоту, аммофос и другие воднорастворимые фосфорного удобрения. Так в основном цехе НИУИФа на Воскресенском химическом комбинате получена опытная партия этих продуктов. Причем, аммофос характеризуется низким содержанием фтора. Было установлено, что процесс сопровождается попутным извлечением фтора.

Исследованы процессы грануляции простого порошковидного суперфосфата, полученного из Чилисайских фосфоритов, путем увлажнения его аммонизированным раствором фосфорной кислоты. Однако в полученных удобрениях содержание P_2O_5 не превышает 15%.

Исследование химического и качественного состава фосфоритов Чилисайского месторождения выявило, что их фосфатная составляющая до 40% находится в усвояемой форме, что вероятно связано с наличием в руде

минерала курскита, не столь прочного как находящегося в фосфорите Каратау кальций фторапатита. Это делает возможным переработку таких руд при пониженных нормах серной кислоты, что позволяет существенно снизить себестоимость продукта и улучшить технико-экономические показатели процесса.

Если говорить о кислотно-термической переработке, то по литературным анализам о плавленных фосфатах показал, что для организации крупнотоннажного производства необходимо создать специальное оборудование, устойчивое на действия расплавов и источники энергии для высокотемпературного расплавления шихты. Несмотря на то, что полифосфаты являются высококонцентрированными удобрениями с пролонгирующим действием, их производство имеет ряд недостатков.

Например, кислотно-термические способы требуют большего количества дорогостоящей и дефицитной кислоты и солей щелочных металлов. В условиях дефицита кислоты и высококачественного фосфатного сырья актуальным является производство термических фосфатов на действующих промышленных установках, к которым относятся плавленные фосфаты и термофосфаты.

В работе анализируются [98] полученные данные в результате опытных испытаний при получении термических фосфатов из отходов мелочи фосфоритов, являющихся отходами в производстве фосфора и хвостов обогащения Ковдорского ГОКа, содержащих не только апатит, но и магнийсодержащие минералы. Полученные удобрения содержат до 20% P_2O_5 и до 11% оксида магния, которые находятся в усвояемой растениями форме. Изучается состав побочных продуктов, газовых выбросов при плавлении в электротермической печи, предложены способы их переработки. Отмечается преимущество использования окомкованного сырья по сравнению с мелкодисперсным.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика сырья

Объектом исследования служил фосфоритовая руда Джерой-Сардаринского месторождения следующим химическим составом (таблица-1) [67]:

Таблица 1

Химический состав фосфоритов ЦК

№ п\п	Наименование соединений	содержание элементов, %	№ п\п	Наименование соединений	содержание элементов, %
1.	P ₂ O ₅	16-24,2	8.	CO ₂	8-15
2.	Al ₂ O ₃	1,5-3,0	9.	Фтор	1,8-3,2
3.	SiO ₂	6,0-8,0	10.	SO ₃	2,5- 3,5
4.	CaO	42-48,1	11.	U	0,003-0,008
5.	MgO	2,5-3,5	12.	Сумма РЗЭ	0,03-0,06
6.	Fe ₂ O ₃	0,6-0,8	13.	H ₂ O	10,0
7.	SO ₃	2,8-3,0	14.	Нераств. остаток	8,0-8,2

Кызылкумский фосфоритоносный бассейн занимает площадь около 65 тыс. км². Если считать, что промышленная фосфоритоносность охватывает только 5 % этой площади, то прогнозные запасы фосфоритов при средней суммарной мощности их пластов 2,5 м составят 16,25 млрд. т или 1,95 млрд. т P₂O₅ (при среднем содержании P₂O₅ - 12 %).

Поисковыми работами мергелистые зернистые фосфоритовые руды выявлены и изучены в Кызылкумах на площади 3000 км². Подсчитанные ресурсы фосфоритов до глубины 300 м составляют 10 млрд. т, примерно 2 млрд. т P₂O₅, в том числе на глубинах, доступных для открытой отработки (до 60 м), 1000-1200 млн. т руды, 200-240 млн. т пятиокси фосфора [55].

Джерой-Сардаринское месторождение, прогнозные ресурсы которого оцениваются в 2,9-3 млрд. т руды (550 млн. т P_2O_5), является наиболее изученным. Утвержденные Государственным комитетом запасов СССР (протокол № 9863 от 27 ноября 1985 г) ресурсы этого месторождения составляют 223,9 млн. т руды со средним содержанием 19,42 % P_2O_5 или 43,5 млн. т P_2O_5 . Этих запасов достаточно для удовлетворения потребности нашего сельского хозяйства в фосфорных удобрениях в течение 62 лет. Именно на базе этого месторождения построен Кызылкумский фосфоритовый комбинат.

На Ташкуринском месторождении выявлены два пласта зернистых фосфоритов мощностью 0,3-1,2 м с содержанием 13-24 % P_2O_5 . Прогнозные ресурсы месторождения составляют 1100 млн. т руды (200-250 млн. т P_2O_5).

Фосфориты Кызылкума сложены в основном фосфатизированными фаунистическими остатками, скрепленными тонкозернистым кальцитовым цементом [78]. Среди фосфатизированных остатков фауны преобладают фораминиферы с размерами раковин от 0,04 до 0,5 мм. Изотропный и слабокристаллизованный фосфат с точечными включениями кальцита заполняет внутренние полости их раковин. Реликтовый кальцит, сохранившийся от замещения фосфатом, иногда слагает также оболочку и внутренние перегородки раковин. В научно-технической литературе такой кальцит, находящийся внутри фосфатных образований, называют «эндокальцитом», а слагающий цемент породы «экзокальцитом». Третья форма карбоната кальция встречается в виде изоморфно входящей в кристаллическую решетку фосфатного минерала.

Подчиненную роль играют фосфатизированные остатки других групп организмов: створки и ядра пелецито, раковины гастропод размером до 5 мм, составляющие местами до 5-10% породы; удлиненные конусовидные птероподы до 4-5 мм в длину и до 1,5 мм в диаметре, иглы морских ежей, чешуя рыб и т.д. Цементация часто непрочная, многие фосфориты легко

дезинтегрируются при механическом воздействии, особенно после размачивания в воде. Среди органических остатков в небольшом количестве присутствует первичнофосфатный материал – зубы акул, позвонки и мелкие (несколько миллиметров) обломки костей морских животных.

Цементом фосфоритов служит мелкозернистый кальцит с примесью глинистого и фосфатно-глинистого материала. В приподошвенной части второго пласта цемент крепкий кристаллический, представлен кальцитом и гипсом, иногда с кремнистой составляющей.

Результаты минералогического изучения зернистых фосфоритовых руд свидетельствуют об однообразии их состава. Главный фосфатный минерал - франколит (фторкарбонатапатит) и кальцит слагают руды на 80-90%. Франколит в среднем содержит около 42,1% P_2O_5 , 55,4% CaO, 1,2% F, 2,3% Cl, 0,6% H_2O , сумма редких элементов (TR) достигает 0,03%. Руды месторождения имеют следующий средний минеральный состав, (вес, %): франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5 – 8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0 – 4,5; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит < 1,0; органическое вещество – около 0,5.

Для эксперимента были использованы оптимальная концентрация азотной кислоты 55 % при стехиометрической норме из расчета на CaO-110%.

2.2. Методики исследования

Фотоколориметрический метод определения P_2O_5

Фотоколориметрический метод основан на том, что ортофосфаты образуют с солями ванадия и молибдена соединение состава $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$, окрашенное в желтый цвет. Причем интенсивность окраски изменяется в зависимости от содержания фосфора. Оптическую плотность полученного соединения на фотоколориметре КФК-2МП измеряют с синим светофильтром (длина волны $\lambda = 450$ нм). На основании

измеренного значения оптической плотности по калибровочному графику определяют количество P_2O_5 в аликвотной части раствора.

Ход анализа. В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают точно отмеренную аликвоту фильтрата, полученного согласно пп. 2.2.1.–2.2.3., которая содержит P_2O_5 в пределах построенной градуировочной прямой. Объем раствора в каждой колбе доводят приблизительно до 25 мл водой, добавляют 25 мл молибденованадиевого реактива, доливают водой до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно раствора сравнения (вода).

Содержание P_2O_5 в % вычисляют по формуле

$$C_{P_2O_5} = (A \cdot V \cdot 100) / (V_1 \cdot m \cdot 1000),$$

где A – количество P_2O_5 , найденное по градуировочному графику, мг; V – общий объем раствора, мл; V_1 – объем анализируемого раствора (объем аликвоты), мл; m – масса навески удобрения, г.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб вместимостью 100 мл вводят поочередно 1, 2, 3, 4, 5 мл раствора калия фосфорнокислого однозамещенного, содержащего 1 мг P_2O_5 в 1 мл. Затем приливают воду приблизительно до объема 25 мл. После этого приливают 25 мл молибденованадиевого реактива. Растворы доводят водой до метки при комнатной температуре и перемешивают. Через 15 мин (но не более чем через 60 мин) измеряют оптическую плотность окрашенных рабочих растворов относительно раствора сравнения (вода) и строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию P_2O_5 в 100 мл раствора в мг, а на оси ординат – соответствующие им величины оптической плотности.

Определение общего азота

В колбу для отгонки помещают 3,00 г порошка сплава Дебарда и навеску удобрения, содержащую 10-60 мг общего азота, взвешенную с точностью до 0,0002 г. Приливают 150 мл дистиллированной воды и

перемешивают для лучшего растворения навески. Затем быстро приливают 50 мл 40%-ного раствора едкого натра. Колбу плотно закрывают резиновой пробкой, в которую вставлен каплеуловитель с отводной трубкой. Раствор в колбе нагревают до кипения.

Для поглощения аммиака в приемник наливают из бюретки 50 мл 0,1н. раствора серной кислоты и столько дистиллированной воды, чтобы трубка с шариковым расширителем была погружена в кислоту на 5-10 мм. Для полной отгонки аммиака обычно достаточно перегнать половину всей жидкости, на что требуется 1-2 часа. Перед прекращением отгонки трубку с шариковым расширителем поднимают над жидкостью и в таком положении оставляют её на 1-1,5 минуты для того, чтобы внутренние стенки трубки обмылись дистиллятом. Наружные стенки трубки обмывают водой из промывалки. После этого проверяют полноту отгонки при помощи лакмусовой бумаги или пробой с реактивом Несслера. Во втором случае к небольшому объему дистиллята в пробирке добавляют несколько капель реактива, исчезновение желтой окраски раствора указывает на полноту отгонки.

Нагревание прекращают, трубку отъединяют от холодильника и промывают водой, К раствору в приемнике добавляют 4-5 капель индикатора и титруют избыток серной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра до перехода фиолетовой окраски раствора в зеленую. Ежедневно проводят холостой опыт в условиях анализа.

Содержание азота (N) в процентах вычисляют по формуле:

$$N = ((a-b) \cdot 0,0014 \cdot 100) / g$$

где а - объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;

в - объем точно 0.1н. раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка кислоты в образце, мл;

0,0014 -титр точно 0.1н. раствора H₂SO₄ по азоту, г/мл;

g - навеска образца, г.

Определение аммонийного азота

Аммонийный азот определяют методом отгонки из щелочного раствора, так называемым методом Кьельдаля. К раствору удобрения добавляют концентрированный раствор щелочи и отгоняют аммиак в титрованный раствор серной кислоты. Навеску удобрения 1,0 г, взятую с точностью до 0,001 г, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 10 мл соляной кислоты, 20 мл дистиллированной воды и кипятят 5 минут. После охлаждения доводят содержимое колбы водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для отгонки емкостью 500 мл переносят 50 мл анализируемого раствора, приливают 150 мл дистиллированной воды и 40 мл 40%-ного раствора едкого натра. Одновременно для поглощения аммиака в приемник наливают 25 мл 0.1н. раствора серной кислоты, далее проводят отгонку.

Содержание азота (N) в процентах в пересчете на NH_3 вычисляют по формуле:

$$N = ((a-b) * 0,0017 * 250 * 100) / g * 50$$

где 0,0017 - титр точно 0.1н. раствора H_2SO_4 по NH_3 , г/мл.

Остальные обозначения смотрите в предыдущей методике.

Определение общего кальция и магния

Комплексометрический метод определения суммы кальция и магния основан на реакции их взаимодействия с двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). ЭДТА образует с солями щелочноземельных металлов хорошо растворимые в воде бесцветные внутрикомплексные соединения [55-69].

Кальций и магний определяют комплексометрическим методом; в присутствии хром темно-синего. Железо и алюминий, мешающие определению, маскируют триэтанолламином.

Точность метода составляет 2 отн. % при содержании CaO и MgO 1—5% и 0,5—0,8 отн. % при содержании 20—50% определяемых компонентов

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, 20%-ный раствор.

Уксусная кислота ледяная, 1 н. раствор. Разбавляют 60 мл ледяной уксусной кислоты водой до 1 л.

Едкий натрий 1 н. раствор.

Едкое калий, 2 н. раствор.

Цинк металлический.

Хлорид или нитрат калия.

Хлорид аммония.

Аммиак 25%-ный раствор.

Хлорид железа, 5%-ный раствор. Растворяют 5 г FeCl₃·6H₂O в воде и разбавляют водой до 100 мл.

Индикаторная бумага универсальная, Рифан, Конго. *Метиловый красный*, 0,1%-ный раствор в 60%-ном спирте.

Аммиачный буферный раствор, pH = 10,5. Растворяют 67 г NH₄Cl в 200 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л, к раствору добавляют 570 мл 25%-ного раствора аммиака, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают. *Ацетатный буферный раствор*, pH = 4,6. Смешивают 500 мл 1 н. раствора NaOH с 1 л 1 н. раствора CH₃COOH,

Триэтаноламин или гидрохлорид триэтанолamina, 25%-ный раствор. Если раствор триэтанолamina сильно окрашен, проводят его очистку. Для этого вмешивают триэтаноламин с этиловым спиртом в соотношении 1 : 1 и нейтрализуют раствор соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³ до кислой реакции по индикаторной бумаге Конго. После охлаждения отфильтровывают гидрохлорид триэтанолamina и промывают на воронке Бюхнера этиловым спиртом. Полученные белые кристаллы высушивают на воздухе.

Флуорексон, сухая смесь индикатора с KCl или KNO₃ в соотношении 1 : 100, растертая в ступке.

Кислотный хром темно-синий.. Растворяют 0,5 г индикатора в 2 мл аммиачного буферного раствора и доводят объем раствора до 100 мл водой.

ЭДТА (комплексон), 0,05 н. раствор. Растворяют 930 г ЭДТА в 500—700 мл дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Если раствор мутный, его фильтруют. Титр раствора ЭДТА устанавливают по хлориду цинка. Для этого 1,5 - 1,6 г металлического цинка помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, закрывают колбу воронкой и осторожно, небольшими порциями, приливают 10 мл 20%-ного раствора соляной кислоты, слегка подогреть колбу. Раствор хлорида цинка переводят в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу емкостью 250 мл переносят пипеткой 20 мл раствора ЭДТА, прибавляют 60—70 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачного буферного раствора, 6—8 капель хром темно-синего и при интенсивном помешивании медленно титруют раствором хлорида цинка до перехода окраски раствора из синей в малиновую. Поправку к титру раствора ЭДТА вычисляют по формуле:

$$K = (a \cdot b) / 20 \cdot 1,6342$$

где a — объем 0,05 н. раствора $ZnCl_2$, израсходованного на титрование 20 мл раствора ЭДТА, мл;

g — навеска цинка, г;

1,6342 — расчетная навеска металлического цинка, требуемая для приготовления 1 л точно 0,05 н. раствора, г.

Ход определения. В стакан емкостью 250 мл отбирают 50 мл раствора, приготовленного для определения общего содержания фосфатов (см. методики фосфора), добавляют 5%-ный раствор хлорида железа в зависимости от содержания фосфора (5% P_2O_5 — 2 мл, 5—10% — 5-8 мл, 10—20% — 8—12 мл, 20—50% — 12—15 мл) и нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра до $pH = 2-3$ (появление мути) по индикаторной бумаге.

Добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора для создания рН = 4,6. Разбавляют горячей водой до объема 170 мл и выдерживают на кипящей водяной бане 15 мин. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента, отбрасывая первые порции фильтрата.

Определение кальция. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 25—50 мл фильтрата, добавляют 5 мл раствора триэтанолamina, 50 мл воды, 10 мл 2 н. раствора едкого кали, перемешивают. Добавляют на кончике шпателя флуорексон и титруют на черном фоне 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода от флуоресцирующего салатно-зеленоватого до оранжевого оттенка. После добавления каждой капли ЭДТА раствор тщательно перемешивают.

Определение суммы кальция и магния. Отбирают 25—50 мл фильтрата, прибавляют 5 мл триэтанолamina, 50 мл воды, 10 мл аммиачного буферного раствора, 7 капель хром темно-синего и титруют 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода малиновой окраски в синюю.

Расчет. Содержание CaO (x_2) и MgO (x_2) в процентах вычисляют по формулам:

$$\text{CaO} = (a \cdot 0,0014 \cdot 250 \cdot 100) / g \cdot V \cdot 50$$

$$\text{MgO} = (a-b) \cdot 0,001 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100) / g \cdot V \cdot 50$$

где a -объем точно 0,05 н. раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция, мл;

0,0014 — титр точно 0,05 н. раствора ЭДТА по CaO, г/мл;

g - навеска анализируемого вещества, г;

V — объем раствора, взятого для анализа, мл;

b — объем точно 0,05 н. раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы кальция и магния, мл;

0,001 — титр точно 0,05 н. раствора ЭДТА по MgO, г/мл.

Исходная руда, кислота и продукты её нейтрализации газообразным аммиаком анализировались прежде всего химическими методами на содержание в них P_2O_5 , CaO, TR_2O_3 , MgO, F, SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , N по известным методикам [68]. Различные формы фосфора определялись фотометрическим методом по желтому ванадиево-молибденовому комплексу с использованием фотоколориметра КФК-3 при длине волны 440 нм.

Определение кальция и магния проводили объемным комплексометрическим методом путем титрования трилоном Б в присутствии индикаторов флуорексона и хром темно-синего.

Сумма полуторных окислов определялась весовым методом с осаждением фосфатов. Содержание железа находилось фотоколориметрическим методом. Разность между этими двумя величинами давала нам содержание оксида алюминия.

Фтор определялся методом отгонки, а также с помощью фторселективного электрода на иономере ЭВ-74.

Сульфат-ион определялся весовым методом путем осаждения его в виде сульфата бария.

Количество взвешенных твердых примесей в кислоте находилось весовым методом.

Аммиачный азот в фосфатах аммония определялся методом отгонки по Кельдалю.

Содержание влаги в продуктах находилось методом сушки в термостате при определенной температуре до постоянной массы.

Дисперсионный анализ твердой фазы пульп проводили методом седиментации с помощью торсионных весов [69-71].

Плотность растворов и пульп определяли с помощью пикнометров, вязкость с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2, а удельную электропроводность с помощью моста Р-577 [72].

2.3. Техника безопасности

Техника безопасности при работе с кислотами

По скорости действия и по скорости разрушения тканей тела кислоты располагаются в следующем порядке, начиная с наиболее сильных: царская водка (смесь азотной и соляной кислот), азотная кислота, серная кислота, плавиковая кислота, соляная кислота, уксусная кислота (90—100%), молочная кислота, щавелевая кислота и т.д. Очень опасны ожоги хромовой смесью. Сильное раздражающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз оказывают дымящие кислоты (концентрированные соляная и азотная кислоты). Кислоты вызывают локальный химический ожог. Исключение составляет циановодород HCN и некоторые другие, обладающие общеядовитым действием.

Степень тяжести химического ожога зависит от силы и концентрации кислоты. Даже уксусная и щавелевая кислоты способны вызвать некроз кожи при концентрации 60—70% и выше. Наиболее сильные, долго не заживающие ожоги происходят от: царской водки, соляной и азотной кислот в отдельности, хромовой, серной, плавиковой, хлорной кислот.

Концентрированные кислоты опасны еще и тем, что могут выделять едкие пары. Например, азотная кислота с концентрацией выше 63% выделяет физиологически активные оксиды азота. От концентрированной серной кислоты воздух загрязняется оксидами серы. Ледяная уксусная и муравьиная кислоты сильно раздражают дыхательные пути и слизистые оболочки глаз, являются легковоспламеняющимися жидкостями.

Концентрированные кислоты хранят под тягой. Переливают их также под тягой, пользуясь индивидуальными средствами защиты (очки или защитная маска, резиновые перчатки, халат, резиновый фартук).

При пользовании склянкой с кислотой необходимо следить, чтобы на каждой склянке было четкое название кислоты. Наливать кислоту надо так,

чтобы при наклоне склянки этикетка, во избежание ее порчи оказывалась сверху.

Опыты с концентрированными кислотами должны демонстрироваться учителем или лаборантом (без допуска учащихся к реактивам) в защитной спецодежде и очках (маске).

При разбавлении или укреплении растворов кислот льют кислоту большей концентрации в сосуд с кислотой меньшей концентрации; при изготовлении смеси кислот необходимо вливать жидкость большей плотности в жидкость с меньшей плотностью.

Приливают кислоту по стеклянной палочке с предохранительным резиновым кольцом внизу. Налив определенную порцию кислоты, размешивают содержимое сосуда, в котором готовят раствор. Первые порции обычно делают небольшими. Во время растворения следят за температурой жидкости и не допускают перегрева, иначе сосуд может лопнуть.

В случае пролива кислоты ее необходимо убрать. Лучший способ уборки — засыпать лужу сухим кварцевым песком. Его перемешивают на месте разлива, а затем, собрав в совок, выбрасывают или зарывают в землю. После уборки песка место разлива обрабатывают 10-15%-ным раствором соды, а затем моют водой.

Только в крайних случаях можно воспользоваться тряпками для уборки, т.к. некоторые кислоты (хлорная, азотная) активно взаимодействуют с органическими веществами, и в процессе реакции выделяется такое количество теплоты, что возможно воспламенение [73].

Необходимо быть предельно внимательными при транспортировке сосудов с кислотами. Склянку с кислотой нельзя прижимать руками к груди, т.к. возможно расплескивание и ожоги. Наливать кислоту нужно в сосуды объемом не более 1 л.

Первая помощь. Пораженный участок кожи промывают сильно скользящей струёй холодной воды в течение 10-15 мин. После промывки на

обожженное место накладывают пропитанную водным 2%-м раствором питьевой соды марлевую повязку или ватный тампон. Через 10 мин. повязку снимают, кожу обмывают, осторожно удаляют влагу фильтровальной бумагой или мягкой тканью и смазывают глицерином для уменьшения болевых ощущений.

При попадании капель кислоты в глаза их промывают проточной водой в течение 15 мин. и после этого — 2%-ным водным раствором питьевой соды. После этого пострадавшего отправляют в лечебное учреждение.

Отработанные кислоты собирают в отдельные сосуды и сливают в канализацию только после их нейтрализации (эту операцию проводит лаборант). В крайнем случае можно, предварительно открыв кран, медленно вылить реактив по стенке раковины. После этого вода должна литься еще 1—2 минуты.

ГЛАВА 3. ТЕРМОЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ НАТРИЯ

3.1. Исследование химического и минералогического состава фосфоритов Центральных Кызылкумов

Для определения химического и минералогического состава фосфатного сырья нами были проведены рентгенографический, ИК- спектроскопический и дифференциально-термический анализы.

Рентгенофазовый анализ исходного фосфорита (рис. 2), проводили на дифрактометре ДРОН-5, на отфильтрованном медном излучении, при напряжении 25 кV, силе тока 8 мА, скорость движения счетчика 2 град./мин. Отношение дифракционных полос проводили на основе сравнительного анализа значений межплоскостных расстояний и интенсивности полос для апатита, фторкарбонатапатита, кальцита, α - кварца, гипса [74]. Это позволило установить, что дифракционные полосы 3,43; 3,16; 2,79; 2,71; 1,936; 1,877; 1,837; 1,780 Å принадлежат к фторкарбонатапатиту, межплоскостные расстояния 3,03; 2,29; 1,908 Å характеризуют присутствие в фосфоритах кальцита. Дифракционная полоса 3,32 Å по всей видимости принадлежит кварцу. Идентификацию минералогического исходного фосфатного сырья также определяли методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в области частот 400-4000 см⁻¹ (рис. 3). Образцы готовили прессованием с KBr. В ИК-спектрах фосфорита проявляются явные полосы поглощения, соответствующие антисимметричным валентным и деформационным колебаниям иона PO₄³⁻ [85-87]. Понижение симметрии правильного тетраэдра PO₄³⁻ до C₂ приводит к расщеплению трижды вырожденного колебания на три в области частот 566-600 см⁻¹ и 1026-1066 см⁻¹.

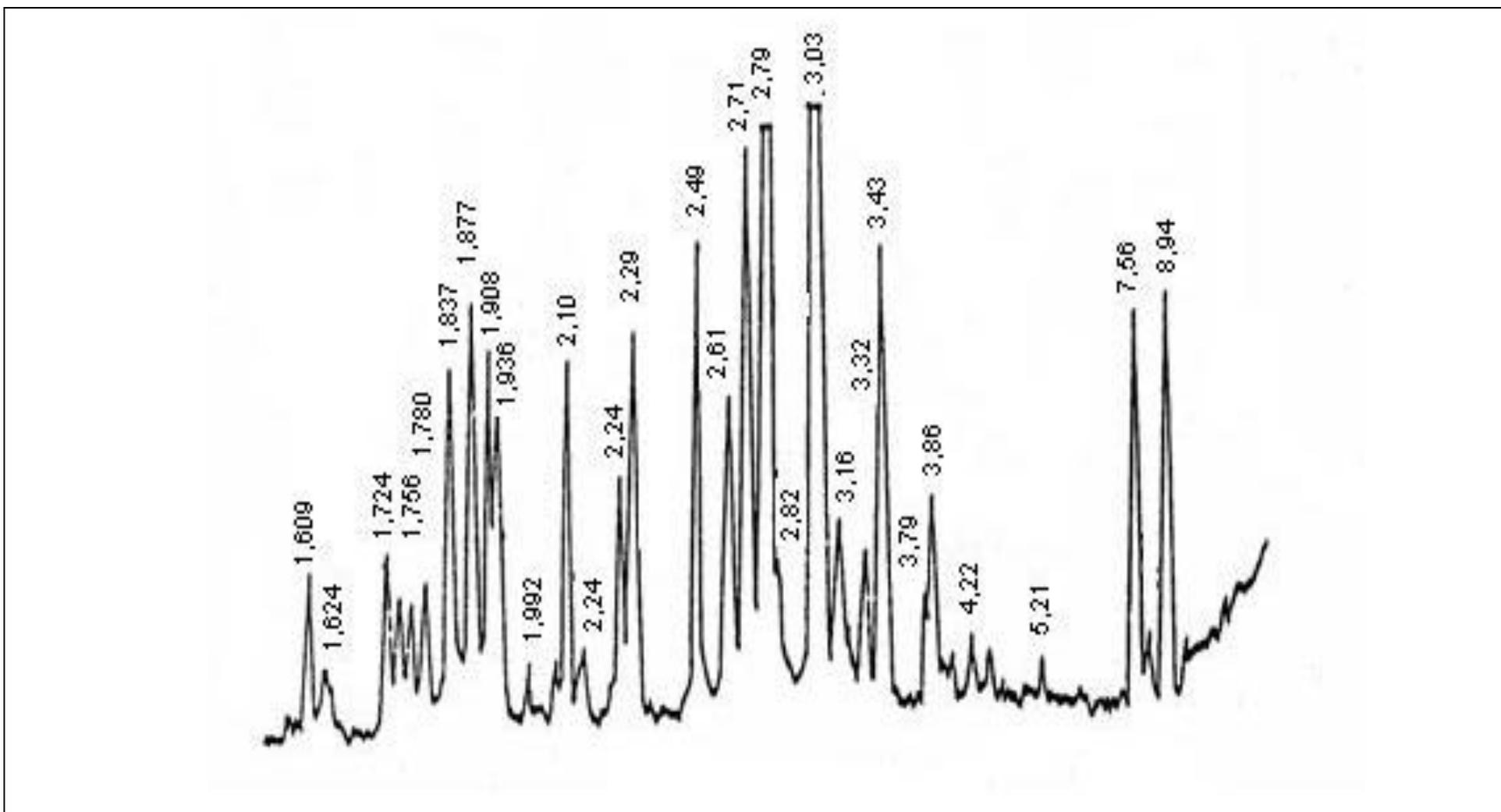


Рис. 2. Рентгенограмма исходного фосфатного сырья Центральных Кызылкумов.

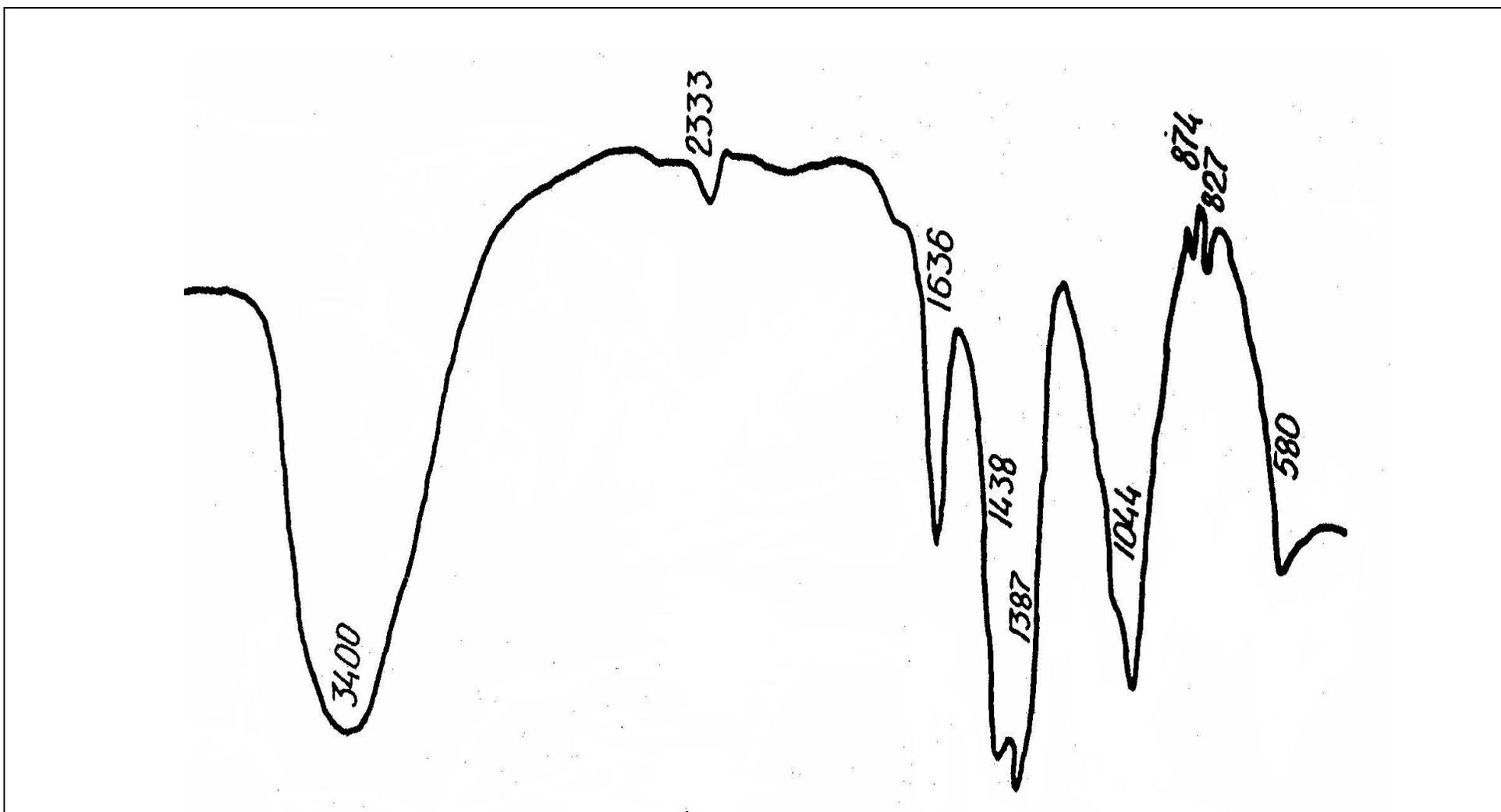


Рис. 3. ИК-спектры исходного фосфатного сырья Центральных Кызылкумов.

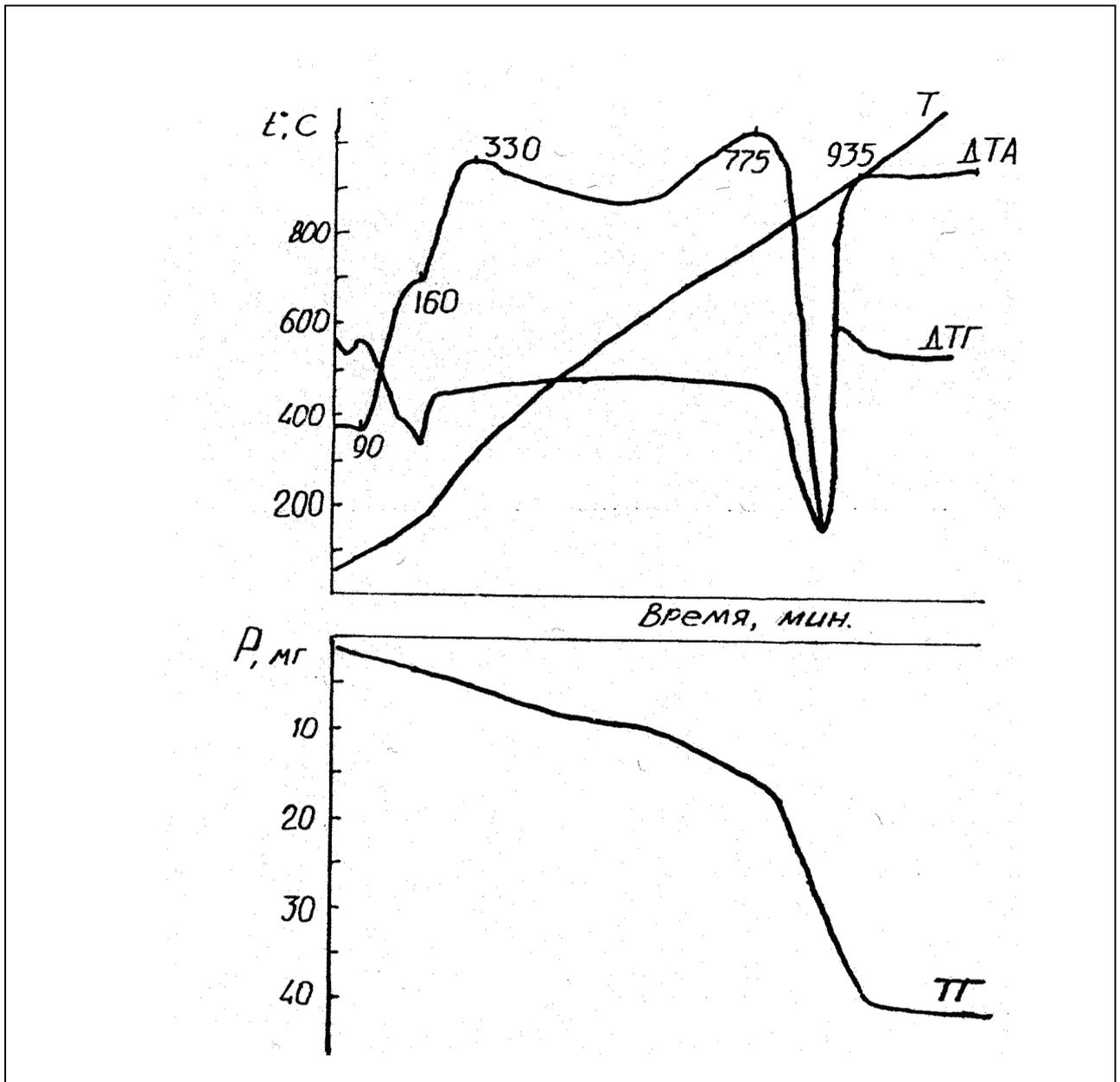


Рис. 4. Дериватограмма исходного фосфатного сырья.

В спектрах фосфорита частоты колебаний $880; 1430 \text{ см}^{-1}$ относятся к кальциту.

О замещении иона PO_4^{3-} в молекуле фторапатита на CO_3^{2-} группу, вероятно, можно судить по смещению максимумов полосы колебания PO_4^{3-} в высокочастотную область за счет наложения карбонатной полосы поглощения в составе фосфатного минерала. Слабо и средней интенсивности

частоты 2500 и 3320 см^{-1} принадлежат колебаниям кристаллизационной, а также физически адсорбированной на поверхности зерен минералов воды.

Дериватограммы образцов (рис.4) были сняты на дериватографе Паулик-Эрдей до 900°C, навеска тонкорастертой пробы 150-200 мг, ТГ-200, скорость нагрева образцов 10 град/мин [75]. Потеря массы при нагреве исследуемого образца фосфорита до 900°C, составляет 20,61%.

Эндоэффекты в области 90-160°C соответствуют удалению адсорбированной воды на внутренней поверхности межкристалльных минералов, входящих в состав фосфорита и нерастворимой части удобрений. Эндоэффекты в интервале 160-330°C отвечают началу удалению конституционной воды из состава образцов. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается выгоранием органических веществ, обезвоживанием минералов – примесей. Широкий неглубокий эндотермический эффект при 330-775°C обусловлен наложением эффектов полиморфного превращения кварца, началом декарбонизации кальциевых минералов.

Скорость потери массы значительно возрастает в области разложения карбонатных минералов при 775-935°C, при этом сопровождающаяся потеря массы образцов 13,11% отвечает в основном, интенсивному разложению кальцита.

С целью более детальной геотехнологической информации о составе и структуре отдельных компонентов низкосортных фосфоритов в твердой фазе проведены исследования методом растровой (сканирующей) электронной микроскопией РЭМ (SEM) (рис. 5).

Исследования проведены в лаборатории твердого материаловедения университета Лидс (Великобритания). Для исследования были подобраны 2 образца минерализованного Кызылкумского фосфорита разных пластов.

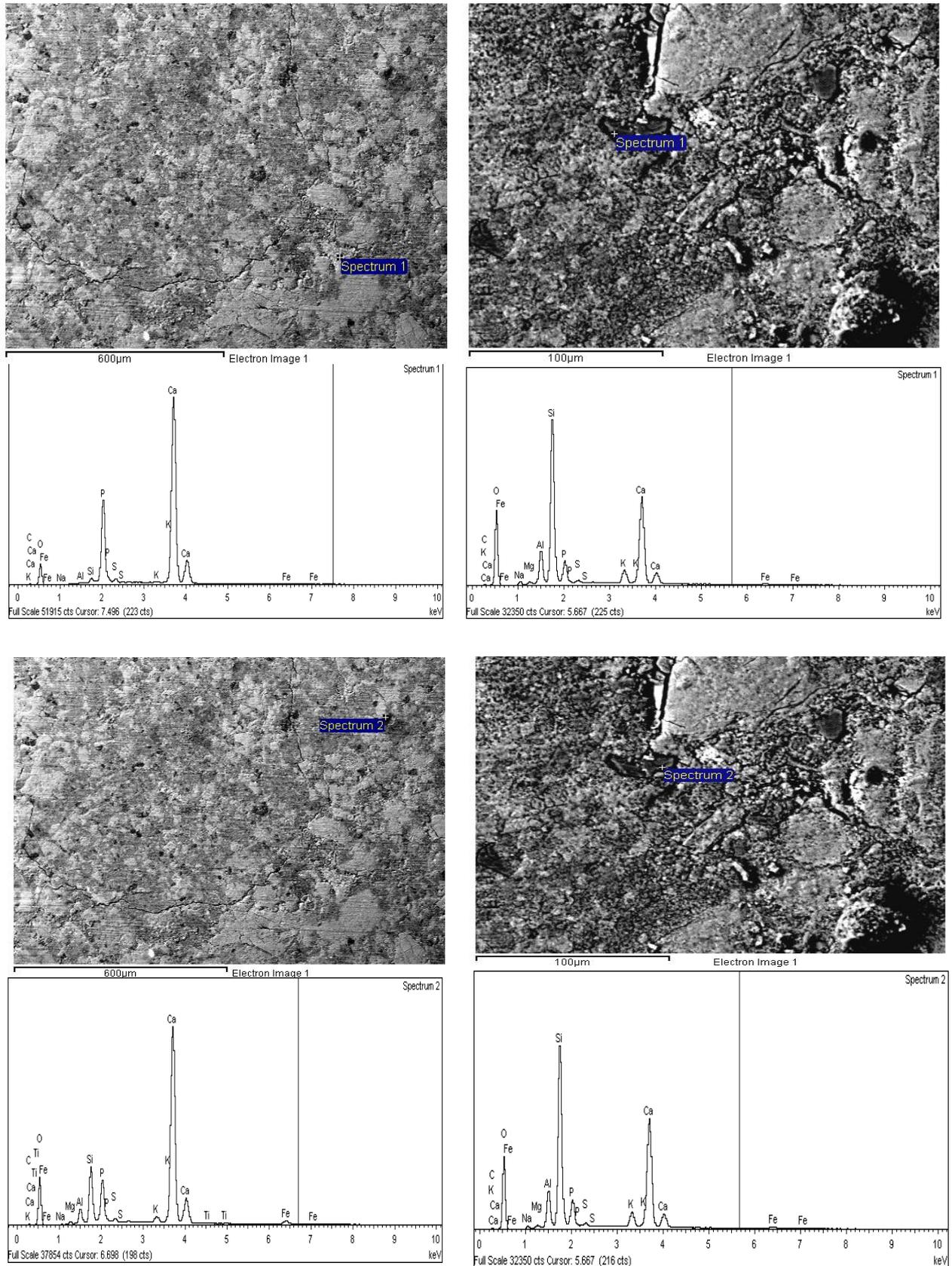


Рис. 5. Электронно-микроскопические спектры фосфорита.

Для проведения исследований на поверхности каждой таблетки подбирали по пять точек, отличающиеся по внешнему виду – от желто-белого до черно-коричневого цвета и механической прочности расположенных на различных местах. Из каждого образца были приготовлены таблетки с размерами: диаметром 10 мм и толщиной 4мм. Анализ данных электронно-микроскопического исследования показывает, что в двух образцах всего обнаружено присутствие 15 химических (C, O, Na, K, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Fe, Yb, W) элементов – в первом и 13 – во втором (отсутствуют Ti и Yb) в различных количественных соотношениях.

Содержания элементов (Na, K, Mg, Cl), образующие более водорастворимые составные части фосфоритов заметно больше во втором, чем в первом пласте образце. Количество серы, вероятно, в форме сульфатов, также имеет эту же тенденцию составляя 0,396 – 1,227% во втором и 0,202 - 1,018% в первом образце.

Содержание основного компонента – фосфора колеблется в широком диапазоне от 3,04 % (min) до 14,23 % (max) в первом и от 2,96 % до 12,54 % во втором образце. Это соответствует 4,60 % (min) - 22,95 % (max) в первом и 4,58% - 22,90 % во втором образце в пересчёте на P_2O_5 . Это свидетельствует о том, что в обоих образцах независимо от места расположения пластов среднее содержание P_2O_5 составляет 13,78% и 13,74 % почти одинакового значения.

Количество кальция в первом пласте заметно больше и характеризуется с широким интервалом (14,97% - 46,75 %) количественного распространения, чем во втором пласте – 17,17 % - 39,80 %. Отметим, что в различных частях, где наименьшее содержание кальция наблюдается пропорционально повышенное содержания алюминия от 0,126% (min) до 3,68% (max);

Содержание углерода, в основном карбонатной форме также имеет некоторый интервал распространения в зависимости от внешнего вида и

место расположения точек исследования в обоих образцах. Так в точке – 2 не обнаружен, а в остальных частях первого пласта 2,23 % - 3,27 % и с некоторым большим интервалом распространения 1,62 % - 3,48 % содержится углерод во втором пласте.

Отмечено, что в точках желтовато-белым оттенком обоих образцов, где содержание элементарного фосфора 11,70 – 12,78% и кремния 0,52 - 0,87%, обнаружено присутствие вольфрама от 0,86 % до 0,98 % - в первом и от 0,89 до 0,97 % - во втором. Вольфрам в фосфорите, видимо, находится в кислородсодержащей форме солей ионов Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} фосфорновольфрамовой гетерополикислоты. В единственном случае, в точке-5 первого образца, обнаружено наличие иттербия – Yb 0,7 %.

Следует обратить внимания на то, что в точках обоих исследованных образцов, где наименьшее количество фосфора, установлены максимальные содержания кремния и кислорода и наоборот. Так в точках с содержанием фосфора 3,04% (min) обнаружено содержания Si -19,50%(max), O - 55,30% (max), а при P-14,23% (max), содержания Si-0,58%, O-34,26%(min) в первом. При содержании P-3,68% (min), обнаружено содержания Si-19,34%, O-50,14% (max), а при P- 12,85% (max), установлено содержания Si -0,726%, O-43,26% (min) во втором образце. Необходимо отметить, что с повышением содержания кремния наблюдается увеличение содержания алюминия от 1,58% до 3,68%.

Как известно, что в природных минералах, в том числе кремний находится только в силикатной форме. Судя по совместному присутствию двух близких по радиусу и электронной природе ионов Si^{+4} и Al^{+3} можно заключить, что кремний находится в виде $[\text{SiO}_6]$ октаэдрических структурных фрагментов (ионов), образуя олигомерной циклической (или линейной) цепочки совместно с определенной долей участия алюминатных $[\text{AlO}_6]$ -октаэдров.

После проведенного составно-структурного анализа спектральных результатов РЭМ исследования двух образцов минерализованных фосфоритов (12-14% P_2O_5) в целом заключено, что в низкосортных фосфоритах ЦК содержатся две отличающиеся по химической природе составные части, которые чувствительны к изменению pH – среды, что составляет основу существующих основных технологических способов их переработки.

Первое – фосфатно-карбонатные составляющие, которые чувствительны к действию водородных H^+ - ионов, на что основано традиционные способы промышленной кислотной переработки фосфоритов в действующих химических заводах по производству фосфорных удобрений.

Второе – силикатно – алюминатное и фосфатно – вольфраматное, составляющие, отличающиеся сложностью структуры и с высокой твердостью. Обычно эти соединения, имеющий общий состав $Me_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot xH_2O$ ($Me=Ca^{+2}$, Mg^{+2} ; $x = 5 \div 10$) образуют очень прочные полиэдрические кристаллические многогранники, в котором 12 октаэдров WO_6 структурированы вокруг одного тетраэдра PO_4^{-3} . Каждый атом кислорода PO_4 –структурной группы является общим для групп из трех октаэдров WO_6 . По этому эти составные части достаточно устойчивы к действиям H^+ - ионов и даже при многократном избыточном расходе (120 – 150% от нормы) кислотного реагента, а также при высоких температурах не поддаются к химическим изменениям. Видимо из-за этого, на наш взгляд при кислотной переработке не всегда удаётся полное вскрытие основного компонента - P_2O_5 .

Однако, эти формы по химическим свойствам очень чувствительны к действию реагентов сильно основного (щелочного) характера, т.е. в щелочной среде достаточно легко подвергаются химическому разложению. Эта особенность имеет как научное, так и практическое значение в разработке новых нетрадиционных способов, в том числе при разработке

щелочного или термощелочного способов переработки различных видов Кызылкумских фосфоритов.

Поэтому нами были изучены процессы термощелочной активации низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов с помощью различных неорганических солей.

3.2. Изучение термощелочной активации фосфатного сырья в присутствии кальцинированной соды и кварцевого песка

Для проведения экспериментов использовали рядовую фосфоритовую муку Центрального Кызылкума следующего состава (вес., %): 16,53 P_2O_5 ; 46,65 CaO ; 15,3% CO_2 и кальцинированную соду производства УП Кунградского содового завода, а так же $SiO_2 \cdot nH_2O$ химический чистый.

Эксперименты проводили следующим образом. Вначале в определенном количестве взвешивали исходных веществ с помощью лабораторного веса с точностью 0,01 г. Взвешенные компоненты тщательно перемешивались на фарфоровой ступке и просеивали на сите №1. Из полученных компонентов приготовили шихты. Далее из приготовленных шихт формировали таблетки с диаметром 50 мм и высотой 10-15 мм в гидравлическом лабораторном прессе при давлении прессования 35-40 кгс/см². Отформованные лабораторные образцы подвергались естественной сушке при комнатной температуре 25-30⁰С в течении суток. Потом образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110⁰С в течении 2 ч.

Высушенные лабораторные образцы подвергались термической обработке в лабораторной печи с выдержкой 2 часа при различных температурах (от 900 до 1250⁰С). После выдержки термообработанные образцы подвергались к резкому охлаждению. Для этого образцы с температурой вынимали из печи с помощью щипцов и резко опускались в металлический сосуд с холодной водой. После процесса резкого охлаждения образцы высушивались при температуре 60-80⁰С в термостате.

Таблица 2.

Термическая обработка Кызылкумских фосфоритов в присутствии Na_2CO_3 и $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

№ п.п.	Вес ФС, г	Вес Na_2CO_3 , г	Вес $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, г	t, °C	Химический состав обожженного продукта, %							
					P_2O_5 общ.	P_2O_5 усов. по лим. кис-те	P_2O_5 усов. по трилону Б	CaO общ.	CaO усов.	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усов.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}$ по лим. кис-те	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усов.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}$ по трилону Б	$\frac{\text{CaO}_{\text{усв.}}}{\text{CaO}_{\text{общ.}}}$
1	100	16,45	10,0	900	17,2	11,28	10,64	48,49	36,21	65,58	61,86	74,67
2	100	16,45	10,0	1000	17,36	13,42	12,61	48,95	39,58	77,3	72,64	80,86
3	100	16,45	10,0	1100	17,93	15,38	14,81	49,99	43,42	85,78	82,6	86,86
4	100	16,45	10,0	1200	17,45	14,89	14,69	48,68	42,59	85,33	84,18	87,49
5	100	16,45	10,0	1250	17,84	15,51	15,35	49,77	43,89	86,94	86,04	88,18

Влияние добавок Na_2CO_3 и $\text{SiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ на термическую обработку Кызылкумских фосфоритов при температуре 900°C

№ п.п.	Вес ФС, г	Вес Na_2CO_3 , г	Вес $\text{SiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$, г	Химический состав обожженного продукта, %							
				P_2O_5 общ.	P_2O_5 усов. по лим. кис-те	P_2O_5 усов. по трилону Б	CaO общ.	CaO усов.	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усов.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}$ по лим. кис-те	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ усов.}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ общ.}}$ по трилону Б	$\frac{\text{CaO}_{\text{усв.}}}{\text{CaO}_{\text{общ.}}}$
1	100	15,63	10,0	17,25	11,02	10,24	48,25	34,73	63,88	59,36	71,98
2	100	18,11	10,0	17,06	12,36	11,97	47,94	40,75	72,45	70,16	85,0
3	100	16,45	5,0	17,8	12,18	11,61	49,84	40,34	68,42	65,22	80,94
4	100	16,45	15,0	17,35	8,3	7,73	45,8	32,38	50,76	47,28	70,7

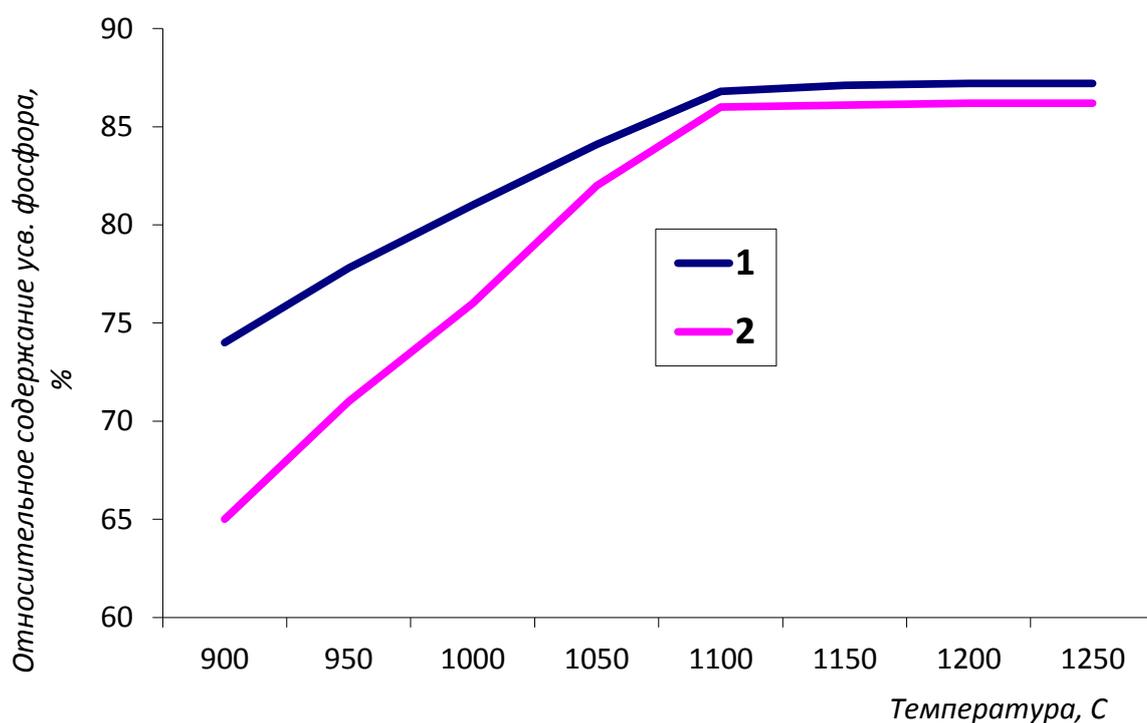


Рис. 6. Зависимость относительного содержания фосфора (1) и кальция (2) от применяемой температуры процесса обжига. Соотношение ФС: Na_2CO_3 : SiO_2 = 100:16,45:10,0.

Высушенные термообработанные образцы измельчали и анализировали по известной методике на различных форм фосфора и кальция [89]. Результаты приведены в таблицах 2. и 3., а также в рисунках 6.

Из представленных данных, следует что, в результате обжига смеси компонентов (фосфорит, Na_2CO_3 и $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) при температуре 900°C происходит активация (перевод неусвояемых форм P_2O_5 в усвояемые растениями формы) фосфатного сырья (табл. 2). При этом получается продукт 17,06-17,35% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, 45,8-49,84% $\text{CaO}_{\text{общ.}}$, из них относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 и CaO составляет 50,76-72,45% и 70,7-85,0% соответственно.

А повышение температуры обжига от 900 до 1250°C также способствует значительному увеличению усвояемых форм фосфора и кальция (табл. 3. и рисунок 6). Например, если при температуре обжиге 900°C относительное содержание фосфора в готовом продукте достигает до 65,58% по 2%-ному

раствору лимонной кислоты, а при температуре 1250⁰С эта величина достигается до 86,94%. Аналогичные картины повторяются при наблюдении относительного содержания фосфора по 0,2 М Трилону Б и кальция.

Продукты, полученные по вышеприведенному способу содержат 17,2-17,93% общего фосфорного ангидрида и 48,49-49,99% общего оксида кальция. Из них 11,28-15,51% фосфор и 36,21-43,89% кальций соответственно находится в усвояемых формах.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность термощелочной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов на фосфорсодержащие удобрения типа термофосфата. Удобрения не гигроскопичны, не слеживаются.

Суммарное содержание питательных веществ в термофосфатных удобрениях составляют в пределах 57-58% (P_2O_5 общ. + $CaO_{уcв.}$). В отличие от водорастворимых форм, присутствующая в удобрении лимоннорастворимая форма фосфатных компонентов способствует повышению использования фосфора растениями на любых почвах и связана с уменьшением процесса ретроградации. Являясь слабощелочными, термофосфаты одновременно усредняют почвенную кислотность и могут использоваться как самостоятельно, так и в составе тукосмесей.

3.3. Исследование процесса растворимости термофосфатов в растворах физиологически кислых удобрений

Для разработки теоретического обоснования получения фосфорных удобрений нами изучен процесс растворения в зависимости от времени процесса различных растворах карбамида, аммиачной селитры, хлористого калия и сульфата калия (таблица 4).

Как следует из таблицы 4, что с постепенным увеличением концентрации карбамида при 60 минут растворимость термофосфатов

повышается, а этот показатель после 240 минут при 25⁰С растворяется в пределах 0,80-0,25% P₂O₅.

Таблица 4.

Растворимость термофосфатов в различных растворах карбамида при 25 и 50⁰С

Концентрация растворов, %	P ₂ O ₅ ,%	Температура	Оптическая плотность
Карбамид	60 минут	25 ⁰ С	-
10	0,42		0,01
20	0,56		0,005
30	0,66		0,005
40	0,68		0,005
-//-	240 минут	25 ⁰ С	-
10	0,25		0,01
20	0,60		0,005
30	0,71		0,005
40	0,80		0,003
-//-	60 минут	40 ⁰ С	-
10	0,74		0,05
20	0,82		0,05
30	0,84		0,05
40	0,85		0,03
-//-	240 минут		-
10	0,47		0,05
20	0,52		0,03
30	0,65		0,05
40	0,76		0,05

Аналогичный характер представляет таблица 3.5, что при температурах 25 и 50⁰С в 10, 20, 30 и 40-ных растворах аммиачной селитры растворимость термофосфатов увеличивается в пределах 0,71-0,47 и 0,74-0,68 % соответственно (таблица 5.).

Таблица 5.

Растворимость термофосфатов в различных растворах нитрата аммония
при 25 и 50⁰С

Концентрация растворов, %	P ₂ O ₅	температура	Оптическая плотность
Нитрат аммония	60 минут	25 ⁰ С	-
10	0,47		0,005
20	0,57		0,005
30	0,71		0,003
40	0,71		0,005
-//-	240 минут	25 ⁰ С	-
10	0,50		0,005
20	0,52		0,005
30	0,68		0,05
40	0,71		0,003
-//-	60 минут	40 ⁰ С	-
10	0,56		0,005
20	0,58		0,003
30	0,60		0,05
40	0,64		0,03
-//-	240 минут	40 ⁰ С	-
10	0,68		0,05
20	0,70		0,05
30	0,72		0,03
40	0,74		0,03

Таблица 6.

Растворимость термофосфатов в различных растворах хлористого калия
при 25 и 50°C

Концентрация растворов, %	P ₂ O ₅	Температура	Оптическая плотность
Калий хлор	60 минут	25°C	-
10	0,70		0,005
20	0,75		0,05
30	0,79		0,003
40	0,80		0,005
-//-	240 минут	25°C	-
10	0,50		0,05
20	0,70		0,003
30	0,78		0,05
40	0,81		0,03
-//-	60 минут	40°C	-
10	0,45		0,05
20	0,66		0,003
30	0,70		0,005
40	0,76		0,003
-//-	240 минут	40°C	-
10	0,54		0,005
20	0,66		0,005
30	0,70		0,003
40	0,74		0,005

Таблица 7.

Растворимость термофосфатов в различных растворах сульфата калия при 25 и 50°C

Концентрация растворов, %	P ₂ O ₅	Температура	Оптическая плотность
Калий сульфат	60 минут	25°C	-
10	0,50		0,005
20	0,64		0,03
30	0,72		0,003
40	0,74		0,005
-//-	240 минут	25°C	-
10	0,52		0,005
20	0,66		0,003
30	0,70		0,05
40	0,76		0,003
-//-	60 минут	40°C	-
10	0,45		0,005
20	0,64		0,005
30	0,66		0,003
40	0,71		0,005
-//-	240 минут	40°C	-
10	0,46		0,005
20	0,62		0,003
30	0,68		0,005
40	0,70		0,005

В таблицах 6 и 7 представлены данные по растворимости термофосфатов при 25 и 50°C в 10, 20, 30 и 40%-ных растворах хлористого калия и сульфата калия. Как следует из таблиц, что растворимость

термофосфатов с повышением концентрации удобрений повышается от 0,45 до 0,76% .

Таким образом, на основе полученных данных теоретически обоснован процесс получения термофосфатных удобрений, изучена растворимость полученных удобрений в зависимости от времени взаимодействия в различных концентрационных растворах карбамида, аммиачной селитры, хлористого калия и сульфата калия. Определены, что вышеуказанные соли заметно повышает растворимость термофосфатных удобрений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований в проекте решены актуальные научно-технические задачи по разработке технологии получения новых видов термофосфатных удобрений на основе термощелочной переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Основными научными и практическими результатами полученными, при выполнении данной научно-исследовательской работы в 2012 год, являются следующие:

1. Изучен химический и минералогический состав фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов с помощью физико-химическими методами анализа (рентгенографический, ИК-спектроскопический, термографический и электронно-микроскопический). Результаты проведенных анализ показывают, что Кызылкумская фосфоритовая мука состоит в основном из фторкарбонатапатита ($\approx 30-40\%$) и кварца ($\approx 10\%$). В меньшем количестве присутствуют доломит, кальцит, гидроокислы железа, глауконит, полевые шпаты и др. Фосфатная составляющая сырья частично (до 20%) находится в усвояемой форме. Дисперсность фосфоритовой муки характеризуется следующим образом (вес. %): $+0,315 \text{ мм} - 2,8\%$; $+0,25-0,31 - 3,35\%$; $+0,16-0,25 - 16,2\%$; $+0,1-0,16 - 21,1\%$; $+0,05-0,1 - 33,3\%$; $-0,05-23,2\%$.

2. Исследованием процесса обжига фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов с карбонатом натрия и кварцевого песка в интервале различных массовых соотношениях $\text{ФС} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2$, показана принципиальная возможность получения термофосфатных фосфорных удобрений с заданными составом и свойствами. Установлена зависимость изменения усвояемой формы фосфора и кальция от весового соотношения $\text{ФС} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{SiO}_2$ и температуры.

3. Экспериментально доказано, что повышение температуры обжига от 900 до 1250°C также способствует значительному увеличению усвояемых форм фосфора и кальция. Например, если при температуре обжиге 900°C

относительное содержание фосфора в готовом продукте достигает до 65,58% по 2%-ному раствору лимонной кислоты, а при температуре 1250⁰С эта величина достигается до 86,94%. Аналогичные картины повторяются при наблюдении относительного содержания фосфора по 0,2 М Трилону Б и кальция.

4. Суммарное содержание питательных веществ в термофосфатных удобрениях составляют в пределах 57-60% (P_2O_5 общ. + CaO усв.). В отличие от водорастворимых форм, присутствующая в удобрении лимоннорастворимая форма фосфатных компонентов способствует повышению использования фосфора растениями на любых почвах и связана с уменьшением процесса ретроградации. Являясь слабощелочными, термофосфаты одновременно усредняют почвенную кислотность и могут использоваться как самостоятельно, так и в составе тукосмесей.

5. С помощью термогравиметрическими и ИК-спектроскопическими методами анализа изучены процессы, протекающие при спекании смесей фосфорита, кварцевого песка, а также солей натрия и калия, который приводит к образованию целого ряда соединений, включающих их многочисленные примеси. Также предположен механизм термощелочного разложения фосфатов при высоких температурах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Международная конференция «О важнейших резервах реализации продовольственной программы в Узбекистане» 5-6 июня 2014 г., город Ташкент.
2. Шаякубов Т.Ш., Ильяшенко В.Я., Бойко В.С., Кудряшёв Н.С., Туранов У.Т. Палеогеновые фосфориты Узбекистана // Советская геология.- 1982.- №7.- С. 3-12.
3. Шаякубов Т.Ш., Михайлов А.С., Бойко В.С., Кудряшёв Н.С., Журавлев Ю.П. Центральнокызылкумский фосфоритоносный район и его перспективы // Геол. методы поисков и разведки месторождений неметал. полезн. ископаемых. Обзор / ВНИИ экон. минер. сырья и геол.-развед. работ. - М.: ВИЭМС, 1983. - 28 с.
4. Бойко В.С., Шабанина Н.В. Минералогические особенности зернистых фосфоритовых руд Кызылкумов и исследование их обогатимости // Узбекский геологический журнал. - 1979. - № 3. - С. 84-86.
5. Попов В.С., Конов Л.П. Фосфоритоносные бассейны Средней Азии // Тр. Среднеаз. НИИ геологии и минерального сырья. – Ташкент, 1981, Вып.3. С. 49-60.
6. Шаякубов Т.Ш., Малматин Г.И., Юлдашев А.З., Ильяшенко В.Я., Бойко В.С., Фатхуллаев Г.Ф. Фосфоритовые месторождения мезозоя и кайнозоя Узбекистана // Геологические проблемы фосфорито-накопления. - М.: Наука, 1987. С. 10-16.
7. Шеметов П.А. Фосфоритовое производство Навоийского горно-металлургического комбината и перспективы его развития // Тр. респ. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов». – Ташкент. 2006. С. 7-12.
8. Федянин С.Н., Снитка Н.П. Геологическое строение и геотехнологические особенности фосфоритов месторождения Ташкура // Тр.

респ. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов». – Ташкент. 2006. С. 12-15.

9. Блисковский В.З., Фатхуллаев Г.Ф., Магер В.О. Вещественный состав Джерой- Сардаринских фосфоритов. -В сб: Геология и вещественный состав неметаллических полезных ископаемых Средней Азии.- Ташкент, изд. САИГИМСа. - 1984. -с. 19-30.

10. Блисковский В.З., Магер В.О. Особенности вещественного состава руд Джерой-Сардаринского месторождения, влияющие на технологию обогащения. // Технологическая минералогия фосфатных руд: Тез. докл. совещ. 17-18 ноября 1987. – Черкассы, 1987. – С. 42-43.

11. Шинкоренко С. Ф., Хрящев С. В., Михайлова Т. Г., Левкина Т. Т. Обогащение фосфоритов Кызылкумского месторождения с применением обжига. // Химическая промышленность. – 1989. - №3. – С. 187-189.

12. Кармышев В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. – М.: Химия, 1983. – С. 26-30.

13. Бойко В.С. Литология фосфоритоносных отложений среднего эоцена Центральных Кызылкумов.: Дис.... канд. геолог. мин. наук. -Новосибирск. 1979.- 228 с.

14. Бойко В.С., Шабанина Н.В., Ильяшенко В.Я. Вещественный состав фосфоритов // Тез. докл. всесоюзного семинара.– Новосибирск, 1977. с.75-77.

15. Кузовлев А.К., Мальцева И.И., Пугач А.Н. Технология обогащения зернисто-детритовых фосфатных руд Джеройского и Сардаринского месторождений. -В кн.: Технология обогащения полезных ископаемых Средней Азии. - Ташкент. Изд-во САИГИМСа.- вып.3. 1981. с. 73-82.

16. Ибайдуллаев И.И., Калинин В.И., Конов Л.П. и др. К проблеме создания минерально-сырьевой базы для производства фосфатных удобрений в Узбекистане. // Узб. геол. ж. 1977. №5. С.37-42.

17. Соколов С.И., Каменский В.И., Грекова Л.П. Зернисто-детритовые фосфориты Джетымтауского, Джеройского и Сардаринского проявлений

(Центральные Кызылкумы) // Тр. Среднеаз. НИИ геологии и минерального сырья. – Ташкент, 1981, Вып.3. С. 70-82.

18. И.К.Иргашев, С.Х.Мадалиева, Обогащение высококарбонизированных фосфоритов Узбекистана месторождений Джерой и Сардара // Узбекский химический журнал. - 1981. - № 5. - С. 42-45.

19. Мадалиева С.Х. Разработка технологии химического обогащения высококарбонизированных фосфоритов азотнокислотными растворами нитратов кальция и магния: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Ташкент. 1984. - 22 с.

20. 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. совещ. 17-18 ноября 1987 г. - Черкассы, 1987. С. 52.

21. 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. совещ. 17-18 ноября 1987 г. -Черкассы, 1987. С. 48-49.

22. Паганяс И.К. Кислотная переработка фосфатного сырья Кызылкумского месторождения на комплексные минеральные удобрения: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Ташкент. 1989. - 22 с.

23. Ушарова Л.Б. Паганяс И.К., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Минц Е.И. Разложение Кызылкумского фосфорита разбавленными растворами азотной кислоты. - Т.: 1984. 8 с. - Деп. в ГФНТИ ГКНТ РУз 7.08.84, № 214 Уз-84.

24. Ушарова Л.Б., Паганяс И.К., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Минц Е.И. Преципитирование разбавленных азотнофосфорнокислотных растворов на основе Кызылкумских фосфоритов. - Т.: 1984. 6 с.- Деп. в ГФНТИ ГКНТ РУз 7.08.84, № 215 Уз-84.

25. Пягай А.Г., Беглов Б.М., Ким-Лин-Зу В.А., Борухов И.А. Обогащение высококарбонизированных фосфоритов азотнокислотной вытяжкой // Узбекский химический журнал. - 1990. - № 3. - С.5-7.

26. А.с. 1555315 СССР. Кл. С 05 В 11/02. Способ обогащения фосфоритов / Пягай А.Г., Беглов Б.М., Ким-Лин-Зу В.А., Борухов И.А.- Б.И. 1990, № 13.

27. А.с. 1643512 СССР. Кл. С 05 В 11/06. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / Пягай А.Г., Беглов Б.М., Ким-Лин-Зу В.А., Борухов И.А.- Б.И. 1991, № 15.

28. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной азотной кислотой // Узб.хим.ж. - 2002. - № 3. - С. 3-7.

29. 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 Центральных Кызылкумов // Узб.хим.ж.- 2002.- № 4. - С. 10-13.

30. 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. - С. 64-66.

31. Султанов Б.Э., Эркаев А.У., Турсунова З.М., Намазов Ш.С., Салимов З.С. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой // Труды международной научно-практ. конф. 28-30 октября 2002.- Чимкент, 2002. Т.1. - С. 226-228.

32. 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 // Узб. хим. ж. - 2003. - №5. - С. 51-54.

33. Султанов Б.Э. Технология обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов и переработка их в комплексные удобрения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент. 2004. – 20 с.

34. Ибрагимов Г.И., Дехканов З.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Раджабов Р.Р. К вопросу химического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов // Материалы международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития», 12-14 мая 2010г. – г. Навои, 2010. – С. 111-112.

35. Дехканов З.К. Химическое обогащение высококарбонизированных Кызылкумских фосфоритов // Конференция молодых ученых, посвященная Году гармонично развитого поколения «Высокотехнологичные разработки – производству» г.Ташкент, 15 июня 2010г. С. 53-55.

36. Дехканов З.К., Ибрагимов Г.И., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Обогащение высококарбонизированных фосфоритов Центральных Кызылкумов // Сборник материалов Республиканской научно-технической конференции «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике», 25-26 ноября 2010 г. – г. Ташкент, 2010. – С. 26-29.

37. Амирова А.М. Физико-химические исследования фосфоритов Центральных Кызылкумов и процессов их кислотной переработки // Узбекский химический журнал. - 1983. - № 1. - С. 18-26.

38. Аскарлов М.А., Давронбеков У.Ю., Донияров Н.А. Обогащение сложных фосфоритовых руд месторождения Джерой-Сардара и перспективы их интенсификации // Горный вестник Узбекистана. - 2001. -№1. - С. 77-78.

39. Абдурахмонов С.А., Аскарлов М.А., Донияров Н.А., Амонов Х.У. Изучение флотационного обогащения фосфоритовой руды Джерой Сардаринского месторождения // Горный вестник Узбекистана. - 2002. - №1.- С. 44-45.

40. Абдурахмонов С.А., Аскарлов М.А., Абдурахмонов Э., Донияров Н.А. Результаты исследования по комбинированному обогащению фосфоритовых руд месторождения Джерой-Сардары // IV Конгресс обогатителей стран СНГ: Материалы Конгресса. - М., 2003. – Т.1- С. 147-149.

41. Донияров Н.А., Тошев О.Э., Аскарлова Н.М., Нуркулова Е.А. Применение поверхностно-активных веществ при переработке минерального сырья // Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития: Тез. докл. Респ. науч. - техн. конф. «ISTIQLOL» (с международным участием). - Навоий, 2004. - С. 121-122.

42. Абдурахмонов Э.А., Аскарлов М.А., Донияров Н.А. Комбинированные методы обогащения фосфоритов Джерой-Сардары // «Наука и кадры горно-металлургической промышленности»: Тез. докл. науч.-техн. конф. - Алмалык, 2004.-С. 37-38.

43. Аскарлов М.А., Донияров Н.А., Нуркулова Е.А. Флотация фосфоритовых руд // Горный вестник Узбекистана. - 2005. - №3. - С. 87-89.

44. Аскарлов М.А., Абдурахмонов Э.А. Донияров Н.А. Флотационное обогащение фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов // «V конгресс обогатителей стран СНГ»: Материалы Конгресса. - М., 2005. - III Т. - С. 308-309.

45. Абдурахмонов Э., Аскарлов М.А., Донияров Н.А., Шарафутдинов У.З. Исследование по флотационному и химическому обогащению высококарбонатных фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов // «Ресурсовоспроизводящие малоотходные и природоохранные технологии освоения недр»: Матер, четвертой межд. конф. -М., 2005. - С.211-214.

46. Абдурахмонов С.А., Абдурахмонов Э., Донияров Н.А. Обесшламливание низкосортных фосфоритовых руд Джерой-Сардара // Горный вестник Узбекистана. - 2009. - №1.- С. 76-77.

47. Донияров Н.А. Обогащение низкосортных фосфоритовых руд Джерой-Сардара с применением отходов производства // Горный вестник Узбекистана. - 2009. - №1.- С. 82-83.

48. Донияров Н.А. Разработка технологии обогащения низкосортных фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент. 2010. – 26 с.

49. Патент № 2120430 РФ. Способ получения фосфатного концентрата из карбонатсодержащего фосфатного сырья / Поташник Б.А., Авакян З.А., Каравайко Г.И., Георгиевский А.Ф., Магер В.О. МПК⁶ C05F11/08. Заявл. 30.12.1992. Оpubл. 20.10.1998.

50. Штеер В.К. Поэтапное освоение месторождения фосфоритов // Горный вестник Узбекистана. - 2009. - №2. - С. 10-13.

51. Кучерский Н.И., Толстов Е.А., Михин О.А., Мазуркевич А.П., Иноземцев С.Б., Смирнов Ю.М., Соколов В.Д. Промышленное освоение Джерой-Сардаринского месторождения фосфоритов в Узбекистане // Открытые горные работы. - 2000. - № 4.- С. 62-67.

52. Кучерский Н.И., Толстов Е.А., Михин О.А., Мазуркевич А.П., Иноземцев С.Б., Соколов В.Д., Смирнов Ю.М. Комбинированная технология обогащения зернистых фосфоритов // Горная промышленность. - 2001. - № 4. - С. 48-51.

53. Толстов Е.А. Фосфориты Кызылкумов. Эффективно и без потерь // Металлы Евразии. - 2003. - № 4. - С. 43-45.

54. Аскарлов М.А., Хамидов Л.А., Ахтамов Ф.Э., Рахимов С.Н. Основные методы и проблемы переработки фосфоритовых руд // Горный вестник Узбекистана. - 2005. - №4. - С. 49-52.

55. Маркова Л.Н. Обзор современного состояния фосфатной промышленности за рубежом - М: Б.И. 1971.

56. Iqbal Z., Anwar M.M., Pritchard D.W. Optimization of Thermal Beneficiation of a Low Grade Dolomitic Phosphate Rock. Int. J. Miner. Process, Vol. 43, pp. 123-131 (1995).

57. Tiit Kaljuvee, Rein Kuusik. Enrichment of Carbonate - Phosphate Ores by Calcination and Air Separation. Int. J. Process, Vol. 43, pp. 113-121 (1995).

58. Galal I., Mabrouk A. Upgrading of Abu Tartur Phosphate Ore. Arab. Gulf. J. Sci. Res., Vol. 10 (3), pp. 57-79 (1992).

59. Сычев В.Г. Минеральные удобрения в сельском хозяйстве России: потребность и реальность // Журн. Росс. хим. общ. им. Д.И.Менделеева. - 2005. - №3. – С. 11-14.

60. Калинин К.В. Фосфорные удобрения и их применение. М., Химия. – 1967.–238 с.

61. Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Кожевников А.О. Обогащение фосфоритных руд. М., Недра, 1979. 260 с.

62. Бродский А.А., Евдокимова Л.И., Букколини Н.В., Лобачева М.П. Использование бедных фосфоритов в технологии NPK-удобрений // Химическая промышленность.- 1999. – № 11. – С. 716-719.

63. Лыгач В.Н. Состояние и перспективы производства на Воскресенском ЗАО «ГОП» фосфоритовой муки и глауконита для сельского хозяйства и химической переработки на различные виды товарной продукции // Химическая промышленность сегодня.- 2004. – № 8. – С. 3-7.

64. Богомоллов Г.В. Ермоленко В.А. Фосфаты Беларуси. Минск.: Наука и техника. – 1981. – 120 с.

65. Можейко Ф.Ф., Коршук Э.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И. Технология обогащения фосфоритных руд Мстиславльского месторождения в Республике Беларусь // Химическая промышленность.- 2006. – т. 83. - № 10. – С. 459-466.

66. Лапа В.В. Перспективы производства минеральных удобрений в Республике Беларусь. Минск.: Юнипак. -2005. – С. 5-9.

67. Крестов А., Шайлистова И. Химический и вещественный состав фосфоритов Чилисайского месторождения. Труды ГИГХС. - 1978. вып. 44, С.67-69.

68. Т.С.Бауатдинов, С.Бауатдинов, С.М.Таджиев, Н.М.Торешова Химическая и минералогическая характеристика фосфоритов Каракалпакстана // Вестник ККО АН РУз. 2006. - №2. - С. 6-7.

69. Т.С.Бауатдинов, С.М.Таджиев, С.Бауатдинов, Н.Торешова, Р.Алламбергенова Фосфориты Каракалпакстана и их переработка на

минеральные удобрения // Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана: Сб. материалов Респ.науч.-техн.конф. 7-8 октября 2008 г. Ташкент, 2008 г. С. 158-160.

70. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфоритов. В 2-х т.- Ташкент.: Изд-во ФАН УзССР,1976.т.1.-21с.

71. Вишнякова А.А. Фосфорные удобрения из Каратауских, Гулиобских и других фосфоритов. - Ташкент, Изд-во ФАН,1973. -235 с.

72. Bolland M.D., Gilkes R.J. Rock phosphates are not effective fertilizers in Western Australian soils: a review of one hundred years of research // Fertilizer research. – 1990. - №22. – С. 79-95.

73. Активированные фосфаты Иркутской области - Эффективные удобрения. - Иркутск. 1988. – 150 с.

74. Чайкина М.В. Физико-химические основы механической активации сложных фосфатсодержащих систем и их прикладные аспекты: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск. 1996. – 37 с.

75. Колосов А.С., Гордеева Г.И., Чайкина М.В., Помощников Э.Е. Механическая активация фосфорных руд // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н. - 1979. - №7. - Вып.3. - С. 24-29.

76. Вовкотруб Н.Ф., Городний Н.М., Паховчишин С.В. Безотходная технология переработки низкосортных природных фосфатов в минеральные удобрения // Химическая технология. - №2. - 1988.- С. 26-29.

77. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Умаров Т.Ж. Активация природного фосфатного сырья. – Ташкент-Ургенч.: Изд-во Хорезм,1999. -112 с.

78. Чайкина М.В. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений бескислотным способом, её возможности и перспективы // Химическая технология. - №6. - 2000. - С. 5-12.

79. Чайкина М.В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений // Наука – производству. - №2. - 2002. - С. 29-32. L.Mogiceau, *Ind. chem.*, 40, № 431, 161 (1973);
80. Н. Huber, *Chem. Ztg., Chem. Apparatus*, № 3, 76; - 4 109 (1969).
81. *Ind. Chem.*, № 439, 42 (1964); № 440, 76 (1964); *Ind. Eng. Chem.*, 45, № 3, 646 (1963).
82. W.H. Maclean, I. Angus, C.H. Corbell, *BIOS Final Rep.*, №1744 (1976).
83. Н.Н. Постников, А.А. Ионасс, *Хим. наука и пром.*, №2, 150 (1976).
84. С.И. Вольфович, *Науч-техн. информ. бюлл. НИУИФ*, № 4 (1967).
85. С.И. Вольфович, В.В. Илларионов, А.А. Ионасс, А.А. Малый, Р.Е. Ремен, *Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства*. Изд. «Химия», 1964.
86. С.И. Вольфович, В.В. Илларионов, Р.Е. Ремен, *Хим. пром.*, №4, 203 (1964).
87. Н.Н. Постников, сб. «Исследования по прикладной химии*». Изд. АН СССР, 1965, стр. 67.
88. Н.Н. Постников, М.Г. Френкель, Б.Б. Евзлина, О.В. Васильева, *Сообщение о научно-технических работах НИУИФ*, № 2, 41 (1967).
89. G. Trommel, H. Harkort, W. Hotoop. *Inorg. Chem.*, 256, № 4-5 (1948). F. Trombe, M. Foex, *Compt. rend.*, 236, № 11, 1167 (1973).
90. Д.С. Белянкин, Н.А. Торопов, В.В. Ляпин, *Физико-химические системы силикатной технологии*, *Промстройизд.* г. 1949. стр. 107.
91. L. Barrett, M.C. Caughey, *Am. mineralogist*, 27, 10, 680 (1982).
92. I. Berak, *Przem. Chem.*, 12, № 9, 478 (1976).
93. S. Nagai, I. Kawasumi, T. Nakasawa, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 18, №6, 192 (1960); 18, №8, 261 (1960); 19, 26 (1961); *Chem. Abs.*, 45, №18, 8178 (1961).
94. S. Nagai, I. And O.M. Sakamaki, H. Vasui, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec.*, 56, №2, 62 (1963).

95. Вольфкович С.И., Ионасс А.А., Ремен Р.Е., Сидельковский Л.Н., Щевелев В.Н. Исследования гидротермической переработки фосфатов различных месторождений // Журнал прикладной химии
96. Вольфкович С.И., Илларионов В.В., Ионасс А.А., Малый А.Л., Решен Р.Е. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. Труды НИУИФ, Изд. «Химия» (1964).
97. Вольфкович С.И., Ионасс А.А., Ремен Р.Е. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 5, 524 (1962).
98. Вольфкович С.И., Изв. АН СССР, ОХН, 7, 768(1957).
99. Естекова К.Ж., Тулегенова Д.Т., Дузелбаева С.Д., Гумарова Г.А., Калыкова К.К. Характеристика Чилисайских фосфоритов и получение удобрений на их основе // В мире научных открытий, 2010, - №4 (10), - Часть 4. – С. 96-98.
100. Фосфатные руды Казахстана.- А-Ата.: Наука Каз. ССР, 1990.-320 с.
101. Гиммельфарб Б.М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация.-М.: Недра, 1965. -308 с.
102. Смирнов А.И., Бурубина Т.Я. Общая характеристика фосфоритов // Труды ГИГХС, 1975. Вып.30. 48-75 С.

Опубликованные материалы по теме диссертации

1. Т.Нурмуродов, Л.Б.Зоирова, С.У.Турсунова, Ю.К.Жуманов, М.З.Ахтамова. Разработка способа термической активации высококарбонизированного фосфатного сырья. Материалы республиканской научно-технической конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане». 22-24 май, 2014 г. НГГИ. С.47-48.
2. Т.Нурмуродов, Ж.М.Комилов, О.Д.Турдиева, Л.Б.Зоирова, САхмедова, Ю.К.Жуманов. Термогравиметрические исследование термофосфатов на основе фосфорита, калийных солей и кварцевого песка. Материалы республиканской научно-технической конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане». 22-24 май, 2014 г. НГГИ. С.48-49.
3. М.Тураев, А.Зоирова, Ю.Жуманов. Термощелочная активация низкосортных фосфоритов. Материалы региональной конференции «XXI век – век интеллектуальной молодежи». 14-15 май, 2014 г. НГГИ. С. 198-201.

Приложение