

ЎЗБЕКISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI  
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКISTAN

ISSN 0042-1707



ЎЗБЕКISTON  
FANLAR AKADEMIYASI

ЎЗБЕКISTON  
KIMYO  
JURNALI

УЗБЕКСКИЙ  
ХИМИЧЕСКИЙ  
ЖУРНАЛ

UZBEK  
CHEMICAL  
JOURNAL

<http://www.ionh.uz>

3/2016

3/ 2016

D. A. Toshmatov, G. A. Baymatova

## DEVELOPMENT OF COMPOSITION AND WAY OF PRODUCTION OF OIL-MINERAL MIXTURE

For the first time an effective road coating produced from a previously untapped for their natural materials - sand and oil sludge impregnation, based on the selection of a new composition of oil-minerals mixture is offered.

УДК 66.0: 631.85

З. К. ДЕХКАНОВ, Ш. С. НАМАЗОВ, А. Р. СЕЙТНАЗАРОВ, А. М. РЕЙМОВ, Б. М. БЕГЛОВ

## ФОСФОРИТЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ И ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

Институт общей и неорганической химии АН РУз, E-mail: igic@rambler.ru

Дата поступления 20.04.2016

*Аннотация.* Дана характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов и описаны, альтернативные термическому, способы обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов, в частности химические методы. Химические методы обогащения основаны на использовании таких растворителей, которые селективно растворяют карбонаты, не затрагивая при этом фосфатные минералы. Наиболее реальный путь химического обогащения высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов – использование концентрированной азотной кислоты с последующим выщелачиванием нитрата кальция из нитрокальцийфосфатной пульпы с помощью органического растворителя - этанола. Особенность метода заключается в простоте схемы регенерации расходуемого реагента – этанола и возврата его в технологический цикл, тем самым в получении более концентрированного раствора нитрата кальция, легко перерабатываемого в целевой продукт. Основными критериями выбора азотной кислоты в качестве химического реагента являются: доступность, наличие дешевой сырьевой базы и прямая востребованность нитрата кальция в сельском хозяйстве. В научно-технической литературе отсутствуют сведения по обогащению карбонатных фосфоритов азотной кислотой с последующим выщелачиванием из пульпы нитрата кальция с помощью этанола.

**Ключевые слова:** фосфориты Центральных Кызылкумов, термический обжиг, химическое обогащение, азотная кислота.

**Введение.** Узбекистан является одной из стран, имеющих крупный аграрный сектор. В Республике основными культурами являются хлопчатник и пшеница. В 2015 году валовый внутренний продукт страны вырос на 8 процентов, а продукции сельского хозяйства – почти на 7 процентов. В республике выращен и собран богатый урожай сельскохозяйственной продукции – произведено более 7 млн. 500 тыс. т зерна и более 3 млн. 350 тыс. т хлопка-сырца. Главная перспектива развития сельского хозяйства связана с повышением урожайности за счет внедрения новейших технологий обработки почвы, применения высокоурожайных сортов технических культур, и, конечно, комплексного применения минеральных удобрений и средств защиты растений. Одним из основных факторов, определяющих урожайность растений, является применение фосфорсодержащих удобрений.

Зернистые фосфориты Центральных Кызылкумов являются основным фосфатным сырьем для заводов Узбекистана, производящих фосфорсодержащие минеральные удобрения [1]. Запасы фосфатного сырья в недрах до глубины 50 м, то есть пригодных для открытой разработки, утверждены по трем месторождениям: Джерой-Сардара, Северный Джетымтау и Караката. Ниже в таблице приведены утвержденные запасы фосфоритного сырья Кызылкумского месторождения.

Таблица. Запасы фосфоритного сырья Кызылкумского месторождения

Месторождение	Утвержденные запасы руды, тыс. т	Запасы P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , тыс. т	Среднее содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в руде, %	Примечание
1. Джерой-Сардара в т.ч. по участкам:	291168	55516	19.1	Разрабатывается в резерве в резерве
Ташкура	116619	21255	18.2	
Куруккудук	90141	17294	19.2	
Джерой Южный	84408	16967	20.1	
2. Северный Джетымтау	50193	10164	20.2	Запасы утверждены и числятся на балансе
3. Караката в т.ч. по участкам:	43052	8236	19.1	Запасы утверждены, не разрабатываются Запасы утверждены, не разрабатываются
Азиек	26947	4928	18.3	
Аяккудук	16105	3308	20.5	
Всего	384413	73916	19.5	

*Характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов.* Характерной особенностью зернистых фосфоритов является стабильность минерального состава. На всех месторождениях фосфориты имеют трехкомпонентный состав [2]. Главным минералом, слагающим фосфатные зерна, является фторкарбонаталатит (франколит), содержащий 33% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3.5-4% CO<sub>2</sub> и до 3% SO<sub>3</sub>, изоморфно входящих в его кристаллическую структуру. Вторым важным минералом – кальцит образует цемент, а также входит в состав зернистого материала фосфоритовых руд. Вместе с франколитом они составляют от 75-80 до 93-95% массы руды. Отличительной особенностью Кызылкумских фосфоритов является наличие в них трех форм карбонатов: реликты кальцита, сохранившегося от замещения фосфатом внутри фосфатизированных раковин – «эндокальцит»; кальцит цемента – «экзокальцит»; карбонатные группы, изоморфно входящие в кристаллическую решетку фосфатного минерала. От взаимоотношения кальцита и фторкарбонаталатита в значительной мере зависят технологические свойства руд. Если в рыхлых рудах пелитоморфный кальцит легко может быть отделен отдувкой или мокрой классификацией, то в плотных рудах он тесно ассоциирует с фосфатным материалом. Ещё большую трудность представляет выделение кальцита из фосфатных зерен, где он слагает как пелитовую фракцию, так и незамещенные створки фауны.

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

Руды Джерой-Сардаринского месторождения имеют следующий средний минеральный состав, %: 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 менее 1; органическое вещество - около 0.5 [3].

Усредненная проба фосфорита Джерой-Сардаринского месторождения содержит (вес. %): 16.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 46.2 CaO; CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2.85; 17.7 CO<sub>2</sub>; 0.6 MgO; 2.9 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 1.5 (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O); 2.65 SO<sub>3</sub>; 1.94 F; 0.1 Cl; 7.8 нерастворимого остатка. Низкое содержание фосфора, большое значение кальциевого модуля и высокое содержание CO<sub>2</sub> и хлора делают непригодным такое сырье для производства концентрированных фосфорсодержащих удобрений. Его необходимо обогащать. Прежде всего необходимо избавиться от карбонатов. Наиболее распространенный метод обогащения – это флотация. Но Кызылкумские фосфориты наряду с высокой степенью карбонатизации характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, поэтому попытки обогатить их с помощью флотации не привели к положительным результатам [4-6].

*Термическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов.* При высоком содержании карбонатов самым приемлемым способом обогащения фосфатного сырья является термический обжиг. Поэтому Кызылкумский фосфоритовый комбинат (КФК) освоил в промышленном масштабе обогащение фосфоритов методом обжига в кипящем слое и отмывкой сырья от хлора [7,8]. С 2006 г. он производил 400 тыс. т в год мытого обожженного фосфоконцентрата состава (вес. %): 27.26 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 53.36 CaO; CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1.96; 1.30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.51 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.61 MgO; 1.91 F; 2.41 CO<sub>2</sub>; 0.04 Cl, 200 тыс. т в

год мытого сушеного фосфоконцентрата состава (вес. %): 18.22  $P_2O_5$ ; 47.28 CaO; CaO :  $P_2O_5$  = 2.60; 1.18  $Al_2O_3$ ; 0.60  $Fe_2O_3$ ; 0.99 MgO; 2.29 F; 14.90  $CO_2$ ; 0.04 Cl и 200 тыс. т в год рядовой фосфоритовой муки состава (вес. %): 17.20  $P_2O_5$ ; 46.22 CaO; CaO :  $P_2O_5$  = 2.69; 1.24  $Al_2O_3$ ; 1.05  $Fe_2O_3$ ; 1.75 MgO; 2.00 F; 16.0  $CO_2$ ; 0.1 Cl. Из них мытый обожженный фосфоконцентрат является единственным фосфатным сырьем, пригодным для производства аммофоса. Но объема сырья не хватает для производства концентрированных фосфорных удобрений.

В целях увеличения объемов производства аммофоса в 2014 г в рамках реализации проекта "Расширение существующего производства по обогащению фосфоритного сырья" на базе КФК по новой схеме обогащения увеличена мощность производства мытого обожженного фосфоконцентрата от 400 до 716 тыс. т в год со средним содержанием 26%  $P_2O_5$  (рис. 1). При этом объем добываемой фосфатной руды при среднем содержании 17.58%  $P_2O_5$  составляет 1874.6 тыс. т или 320.93 тыс. т  $P_2O_5$ . Инвестиционный проект, хотя существенно и расширяет ресурсную базу мытого обожженного фосфоконцентрата (в 1.8 раза) для аммофосного производства, но выпускаемый его объем (186.16 тыс. т  $P_2O_5$ ) не может коренным образом изменить ситуацию, так как планируемые объемы не позволяют покрыть потребность сельского хозяйства в фосфорных удобрениях (525.21 тыс. т  $P_2O_5$ ). Кроме того, ныне функционирующую в КФК схему обогащения нельзя считать рациональной.

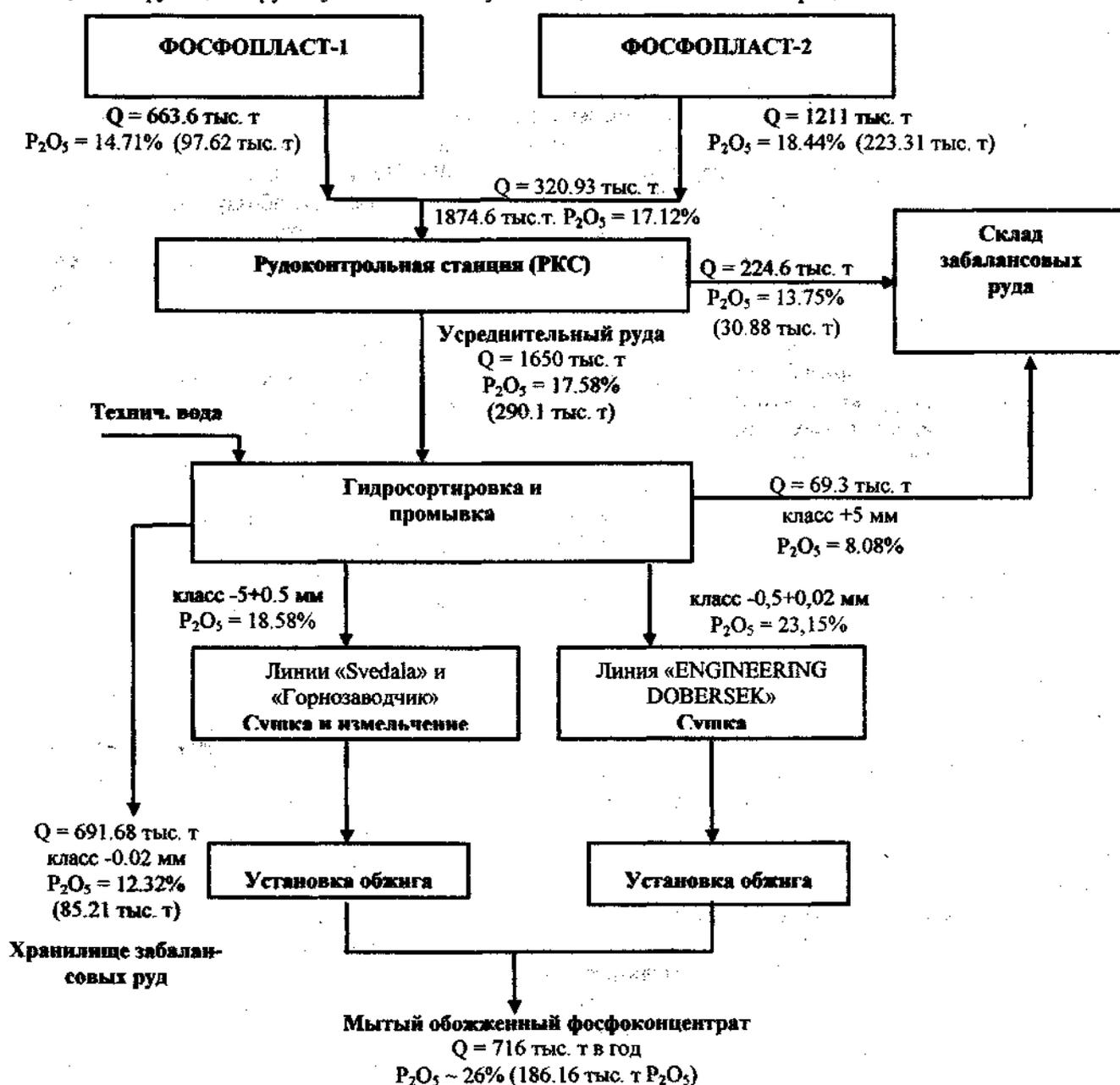


Рис. 1. Новая технологическая схема термического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов

Недостатки этой схемы обогащения следующие:

1) Не предусмотрено попутное производство как мытого сушеного фосфоконцентрата, так и рядовой фосфоритовой муки.

2) Не предусмотрено удаление из обожженного фосфоконцентрата свободной  $\text{CaO}$ , образовавшейся после разложения  $\text{CaCO}_3$  и удаления  $\text{CO}_2$ . Поэтому кальциевый модуль (1.96) в обожженном фосфоконцентрате остался очень высоким. Он на 26% превышает кальциевый модуль в рядовой фосмуке Каратау (1.56). А это значит, что при разложении Кызылкумского фосфоконцентрата расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  будет на 26% больше, чем при разложении фосмуки Каратау. И количество выбрасываемого в отвал фосфогипса будет также на 26% больше в случае переработки Кызылкумского концентрата по сравнению с переработкой фосмуки Каратау. Требует совершенства процесс удаления свободного оксида кальция из обожженного фосфоконцентрата.

3) Повышение концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в МОФК (26%) по сравнению с его концентрацией в исходной сырой руде (17.58%) всего на 8.42% происходит на фоне значительной потери  $\text{P}_2\text{O}_5$  (134.77 тыс. т  $\text{P}_2\text{O}_5$  или 42% от исходного  $\text{P}_2\text{O}_5$  в руде) с хвостами обогащения со статусом «Забалансовая руда». Из них 9.6% происходит при сухой сортировке, 28.3% при промывке от хлора и 4.1% на стадиях сушки и обжига. Это соответственно минерализованная масса (12-14%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), шламовый фосфорит (10-12%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и пылевидная фракция (18-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Они никак не используются в производстве минеральных удобрений.

Поэтому наряду с разработкой флотационных и термических методов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов привлекают внимание исследователей химические методы их обогащения.

*Химическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов неорганическими кислотами.*

В работе [4] исследован процесс химического обогащения Кызылкумских фосфоритов участка Джерой (18.56%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 45.89%  $\text{CaO}$ , 16.18  $\text{CO}_2$ ) путем вскрытия карбонатных минералов растворами слабой соляной кислоты. Концентрация соляной кислоты варьировалась от 2 до 7%, норма кислоты на разложение карбонатных минералов – от 90 до 110%, время разложения – от 20 до 60 мин, температура процесса – от 20 до 40°C. При оптимальных параметрах: концентрация кислоты 2.0%, норма кислоты 87%, время взаимодействия 77 мин, температура 30°C получен концентрат, содержащий 27.04%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 3.90%  $\text{CO}_2$ . Степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в концентрат составила 95.92%, степень декарбонизации 83.14% и выход концентрата 66.0%. Недостаток процесса – образование большого количества низкоконцентрированного раствора хлорида кальция.

В работах [9, 10] для химического обогащения фосфорита с участка Джерой были выбраны два образца: первый содержал 19.7%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 41.6%  $\text{CaO}$ , 10.0%  $\text{CO}_2$ , а второй - 11.4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 45.7%  $\text{CaO}$  и 15.0%  $\text{CO}_2$ . Для их обогащения предложен азотнокислый раствор нитратов кальция и магния, содержащий 12%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 10%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и 4.06%  $\text{HNO}_3$ . Оптимальные параметры процесса: температура 80°C, время взаимодействия 60 мин, норма кислоты 100% в пересчете на  $\text{CO}_2$  в фосфорите, размер частиц фосфорита 0.25 мм. Из первого образца получен концентрат, содержащий 27.1%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 41.5%  $\text{CaO}$ , 4.1%  $\text{CO}_2$ , с выходом 74.0%. Из второго образца концентрат содержал 20.0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 44.8%  $\text{CaO}$  и 5.6%  $\text{CO}_2$  с выходом 62.0%. Степень извлечения двуоксида углерода составила 63-65%, а переход  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкую фазу был равен 0.14-0.78%. Недостаток тот же – получаемый большой объем низкоконцентрированного раствора нитратов кальция и магния.

В работе [11] исследованы химические методы обогащения высококарбонатных руд Джерой-Сардаринского месторождения путем селективного удаления из руды карбонатов разбавленными растворами азотной и серной кислот. При обработке фосфорита растворами азотной кислоты определена зависимость степени перехода  $\text{CO}_2$  в газовую фазу, а  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор от температуры (25-60°C), продолжительности (10-30 мин), концентрации азотной кислоты (1-10%) и её нормы от стехиометрической на весь  $\text{CO}_2$  в руде (30-150%). Установлены условия максимального выделения  $\text{CO}_2$  в газовую фазу и  $\text{CaO}$  в раствор. При использовании азотной кислоты концентрации 9% в количестве 30% от стехиометрии и ведении процесса химической обработки в течение 50 мин удаётся понизить содержание  $\text{CO}_2$  в руде от 17% до 8.2%. Потери  $\text{P}_2\text{O}_5$  с жидкой фазой при этом не превышают 1%. В то же время в раствор переходит 7.2%  $\text{CaO}$ .

При обработке растворами серной кислоты определена зависимость степени перехода  $\text{CO}_2$  в газовую фазу и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в раствор от температуры (20-70°C), концентрации серной кислоты (3-9%) и её нормы от стехиометрической на всю  $\text{CO}_2$  в руде (60-110%). При использовании серной кислоты достичь необходимой степени удаления  $\text{CO}_2$  не удаётся, так как в жидкую фазу переходит значительное количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  (до 18.34% от исходной).

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

В работе [12] освещены вопросы создания безотходной технологии химического обогащения высококарбонатных фосфоритов растворами азотной кислоты. Для исследования был использован фосфорит Джерой-Сардаринского месторождения, содержащий (масс. %): 19.95  $P_2O_5$ ; 48.00 CaO; 16.30  $CO_2$ ; нерастворимый остаток 3.06. Концентрация азотной кислоты составляла 10, 15 и 20%, её норма 80-100% на содержание  $CO_2$  в фосфатном сырье. Установлено, что селективное разложение карбонатной части фосфоритов (более 80%) при наименьших потерях  $P_2O_5$  с раствором (10-11%) происходит при норме кислоты 80% на содержание  $CO_2$  в фосфорите и концентрациях  $HNO_3$  15 и 20%.

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

- гравитационное обогащение фосфорита путём обработки водой при соотношении Т:Ж=1:1.5 и интенсивном перемешивании с получением «чернового» концентрата (24-25%  $P_2O_5$ , 10-12%  $CO_2$ ) и шлама;

- обработка «чернового» концентрата 15%-ной азотной кислотой при 30-35°C в течение 30-40 мин с получением концентрата (27.5-28.7%  $P_2O_5$ , 3.2-5.0%  $CO_2$ ) и раствора нитрата кальция (8-9% CaO, 1.2-1.5%  $P_2O_5$ );

- уларка раствора нитрата кальция с получением кальциевой селитры;

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

В работах [13-15] с целью химического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов использована азотнокислотная вытяжка фосфатного сырья. Для обогащения брался фосфорит с содержанием 18.75%  $P_2O_5$ , 45.60% CaO, 14.50%  $CO_2$  и 7.26% нерастворимого остатка. На первом этапе готовится азотнокислотная вытяжка из этого фосфорита. На это расходуется 45-55% от исходного фосфорита. Готовится водная суспензия фосфорита, которая смешивается с 57.9%-ной азотной кислотой. После их взаимодействия отфильтровывается нерастворимый остаток, и получается вытяжка с содержанием 1.0-3.4% свободной азотной кислоты и 4.9-6.2% фосфорной кислоты. Этой вытяжкой и обрабатывается вторая оставшаяся часть фосфатного сырья. Получается концентрат с содержанием 31.55%  $P_2O_5$ , 41.8% CaO, 2.70%  $CO_2$ . Кальциевый модуль, то есть отношение CaO :  $P_2O_5$ , в исходном сырье равнялся 2.43, а в концентрате уже 1.32. С этой точки зрения получается очень эффективное обогащение. Но с другой стороны, на 51 г получаемого концентрата образуется 248 г фильтрата, представляющего собой раствор нитрата кальция и монокальцийфосфата и содержащего 4.5% N и 0.7%  $P_2O_5$ . Как утилизировать такой раствор – авторы об этом не говорят.

Сущность метода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов, разрабатываемого в работах [16-21], заключается в использовании концентрированной азотной кислоты. Этот метод включает обработку фосфоритов азотной кислотой концентрацией 45-60%, взятой в количестве 90-110% от стехиометрически необходимой на разложение карбоната кальция, в течение 10-15 мин с последующей репульпацией циркулирующим раствором, содержащим 5-25%  $Ca(NO_3)_2$ , при массовом отношении фосфатного сырья к раствору  $Ca(NO_3)_2$ , равном 1:(2.0-3.5), отстаивание образующейся нитрофосфатной суспензии в течение 5-10 мин, промывку осадка водой и сушку продукта. Обработку фосфатного сырья азотной кислотой проводят в реакторе-смесителе шнекового типа.

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

Для выщелачивания из продуктов разложения нитрата кальция и частично разложенных фосфатных соединений при интенсивном перемешивании добавляется циркулирующий раствор нитрата кальция. Применение циркулирующего раствора нитрата кальция для выщелачивания вместо промывной воды позволяет получить концентрированный отработанный раствор, содержащий  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ . Его переработка на азотно-фосфорные удобрения не требует больших затрат.

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

Недостаток этого метода аналогичен недостаткам других методов химического обогащения высококарбонизированного фосфатного сырья: 1) образование большого количества разбавленных растворов солей, которые нельзя сливать в канализацию, а нужно как-то утилизировать; 2) потери P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с этими растворами, так как 100 %-ной селективности извлечения карбонатов достичь невозможно.

*Химическое обогащение фосфоритов органическими кислотами.* Многие исследователи для обогащения карбонатных фосфоритов предлагают применять органические кислоты. В работах [22,23] для удаления свободной MgO из обожженных магнийсодержащих фосфоритов предлагается использовать ацетатный раствор, содержащий 1.5-2% MgO, 3-5% CaO и 30-40% CH<sub>3</sub>COOH. Для удаления свободных CaO и MgO из обожженного фосфорита последний обрабатывается 2-х %-ным раствором малеиновой кислоты [24]. А регенерацию малеинатов кальция и магния осуществляют серной кислотой. Очень интересный способ удаления кальция из фосфатного сырья предложен в [25]. Водную суспензию 100 вес. ч. Марокканского фосфорита при температуре 70°C смешивают со 118 вес. ч. щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. По окончании реакции суспензию отфильтровывают, к фильтрату снова добавляют сырой фосфорит и щавелевую кислоту в том же соотношении; суспензию перемешивают при 70°C и по завершении реакции фильтруют. После 3-х кратного повторения процесса в фильтрате получают кислоту, содержащую 48% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2% щавелевой кислоты и 1% CaO. Эффективность отделения кальция более 99%.

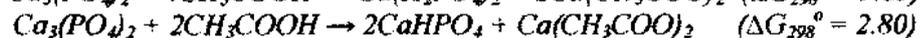
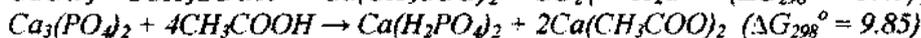
В [26] извлекать оксид кальция из прокаленного фосфорита предложено водным раствором триаммонийнитрата. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в выщелоченном фосфорите составило 37%, а свободной CaO в нем не обнаруживается.

В работе [27] приведены результаты опытов по обогащению фосфатной руды одного из месторождений Турции. Образцы руды сначала подвергают термической обработке при 850-950°C. Далее обожженное сырье гасят водой с образованием Ca(OH)<sub>2</sub>, который экстрагируют растворами сахара. При обработке сахара кальция диоксидом углерода происходит осаждение карбоната кальция и регенерация раствора, который можно использовать для растворения свежей порции гидроксида кальция. Согласно оценке, потери сахара составляют 10 кг/т обогащаемого сырья.

В работе [28] фосфорит Ново-Амвросиевского рудника Донецкой области (Украина), содержащий до 30% карбонатов, обогащался молочной кислотой. При норме кислоты к карбонатам 1:1, температуре 60°C и времени взаимодействия 2 часа степень декарбонизации фосфорита достигала 90%, а выщелачивание фосфатного минерала не происходило.

В обзорной статье [29] рассмотрен процесс обогащения карбонатных фосфоритов различных месторождений с применением разбавленных растворов органических кислот, таких как уксусная, молочная, муравьиная и янтарная.

В работе [30] найдены оптимальные условия ведения процесса химического обогащения Кызылкумских фосфоритов уксусной кислотой: норма кислоты – 110% от стехиометрии на разложение CaCO<sub>3</sub> в сырье, соотношение Т : Ж = 1 : 8, температура – 25°C и продолжительность перемешивания – 30 мин. Показано, что из фосмуки с содержанием 16.33% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 17.23% CO<sub>2</sub>; CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2.89 можно получить концентрат с содержанием 25.58% P<sub>2</sub>O<sub>5,общ.</sub>, 4.24% CO<sub>2</sub> и с кальциевым модулем 1.66. Такой концентрат можно успешно перерабатывать методом кислотной экстракции на любые виды фосфорсодержащих удобрений. Общая картина обогащения фосфатного сырья муравьиной кислотой аналогична обогащению уксусной кислотой [31]. Только здесь достигается более высокая степень декарбонизации фосфатного сырья, говорящая о том, что муравьиная кислота более интенсивно разлагает карбонаты. В обеих этих кислотах разлагаются только карбонаты фосфатного сырья, а его фосфатный минерал не будет с ними взаимодействовать. На возможность селективного выщелачивания карбонатов из фосфатного сырья с помощью уксусной кислоты говорят результаты работы [32], где проведен термодинамический анализ, указывающий на возможность протекания той или иной реакции (отрицательное значение ΔG<sub>298°</sub>):



Из этих данных видно, что реакция между трикальцийфосфатом и уксусной кислотой практически невозможна. Трикальцийфосфат – это основной фосфатный минерал природных апатитов и фосфоритов.

Но вряд ли стоит ожидать широкого внедрения этого метода в производство по двум причинам. Во-первых, уксусная и муравьиная кислоты в небольшом объеме производятся на АО „Навоизот“. Их явно не хватает для организации крупнотоннажного производства фосфоритного концентрата. Во-вторых, образование больших объемов низкоконцентрированных растворов ацетата и формиата кальция, которых нельзя сливать в канализацию, а нужно как-то утилизировать.

*Биохимические методы обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов.* В последние годы появились биохимические методы обогащения высококарбонатных фосфоритов различными бактериальными микроорганизмами, образующими органические кислоты, такие как лимонная, изолимонная, кетоглутаровая, молочная, фумаровая и т.д. Так, в запатентованном способе [33] в качестве селективного выщелачивателя используют культуральные жидкости с pH 1.4-3.0. Указанным требованиям отвечают культуральные жидкости некоторых штаммов грибов *Rhizopus* и *Aspergillus*, дрожжей *Candida* и т.д. В результате получают концентраты с показателями, близкими к теоретической обогатимости (33-33.5%  $P_2O_5$ ), в которых содержание  $CO_2$  карбонатного до 0.1-0.4%, а в ряде случаев кальцит и доломит практически полностью удаляются из твердого остатка.

Сущность изобретения по патенту [34] – фосфатные руды карбонатного состава измельчают до частиц размером 0.1-0.15 мм и обрабатывают культуральной жидкостью *Candida lipolytica* ВКМ У-160 при соотношении фоссырье : культуральная жидкость 1 : (5-10) в течение 1.5-3 часов при комнатной температуре. Обработка при Т : Ж = 1 : 10 неэкономична, а при Т : Ж = 1 : 5 снижается селективность процесса и эффективность удаления кальцита вследствие его переосаждения. При продолжительности процесса менее 1.5 ч не происходит полного растворения карбоната, а при более 3.0 ч происходят потери фосфата за счет его перехода в жидкую фазу.

Культуральную жидкость *Aspergillus niger*, *Rhizopus arrhizus* и *Candida lipolytica* получают глубинным культивированием на среде с жидкими парафинами, содержащей источники углерода, азота и минеральные компоненты. В случае *Aspergillus niger* и *Rhizopus arrhizus* используют среду следующего состава (в г/л): сахара - 30г,  $(NH_4)_2SO_4$  - 1г,  $KH_2PO_4$  - 0.5г,  $MgSO_4$  - 0.1 г, вода водопроводная 1л.

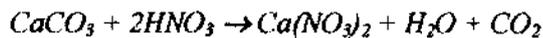
Существенными недостатками известного способа является то, что при подготовке таких культуральных жидкостей используют дефицитный жидкий парафин, а также различные дорогостоящие неорганические вещества, которые безвозвратно теряются.

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

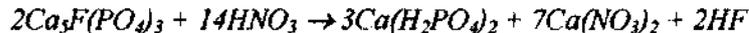
Химический способ обогащения с применением азотной кислоты, по сравнению с термическим обжигом, имеет ряд преимуществ: отличается низкими теплоэнергетическими затратами; повышает эффективность обогащения фосфоритной руды, в более чем в 2 раза, за счет одновременного удаления из нее сразу двух балластных компонентов ( $CaO$  и  $CO_2$ ), отражающийся в снижении кальциевого модуля в фосфоконцентрате до 1.5-1.7 и тем самым сокращении расхода серной кислоты на последующих стадиях его переработки; практически исключается образование как твердых, так и жидких отходов, т.к.  $HNO_3$  используется двусторонне: как источник активного иона водорода для извлечения карбонатов из сырья и в качестве носителя азота – полезной составной части жидких и твердых удобрений.

Суть предлагаемого нового способа [35] химического обогащения заключается в декарбонизации высококарбонатных фосфоритов Кызылкумов азотной кислотой с последующим выщелачиванием нитрата кальция из нитрокальцийфосфатной пульпы с помощью этилового спирта. Такой способ обусловлен полным выщелачиванием нитрата кальция из фосфоритного концентрата и получением концентрированного раствора нитрата кальция, легко перерабатываемого в целевой продукт. Особенность метода заключается в простоте схемы регенерации расходуемого реагента – этилового спирта и возврата его в технологический цикл.

Норма азотной кислоты стехиометрически берется из расчета на разложение оксида кальция в сырье (40-50% на  $CaO$  или 95-120% на разложение  $CaCO_3$ ). Эта норма предполагает декарбонизацию карбоната кальция в фосфатном сырье:



При декарбонизации фосфатного сырья наряду с карбонатами хоть в меньшей степени, но растворяется и фосфатный минерал с образованием водорастворимого монокальцийфосфата по реакции:



Необходимо его вернуть в твердую фазу, из которой получают концентрированные фосфорсодержащие удобрения. Поэтому, прежде чем разделить кислую нитрокальцийфосфатную пульпу на жидкую и твердую фазы, предлагается подвергать её нейтрализации газообразным аммиаком до pH=3. В процессе аммонизации происходит взаимодействие между монокальцийфосфатом, нитратом кальция и аммиаком с образованием дикальцийфосфата и нитрата аммония по реакции:



Образовавшийся при этом дикальцийфосфат выпадает в осадок и жидкая фаза практически освобождается от фосфора.

Так, обогащенные фосмуки состава (вес. %): 17.52 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 47.53 CaO; 15.23 CO<sub>2</sub>; 2.0 SO<sub>3</sub>; CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2.7 при норме HNO<sub>3</sub> - 50%, pH пульпы 3 и весовом соотношении фосмука : этиловый спирт, равном 1 : 5, позволяет получить фосфоритовый концентрат состава (вес. %): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>общ. 26.2; CaOобщ. 38.25; CaOводн. 2.28; CO<sub>2</sub> 2.8; N 0.85; CaO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1.46. Такой концентрат вполне пригоден для серно-кислотной экстракции с получением аммофоса. А жидкая фаза пульпы представляет собой раствор, состоящий из нитрата кальция с небольшим количеством нитрата аммония и этилового спирта. Последний легко отгоняется и возвращается в технологический цикл. После отгонки спирта получается концентрированный нитроаммонийнокальциевый раствор (НАКР), содержащий 50% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 3% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

В нашем случае при получении одной тонны фосфоконцентрата из фосфоритовой муки вышеприведенного состава, соблюдая указанные выше параметры процесса, образуется 1.87 т НАКР, в котором содержится 1.35 т тетрагидрата нитрата кальция. Этот раствор можно рекомендовать в качестве готового жидкого NCa удобрения или перерабатывать его в гранулированную кальциевую селитру, либо провести конверсию нитрата кальция с помощью CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> в CaCO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, служащей в качестве азотного компонента в составе комплексных удобрений.

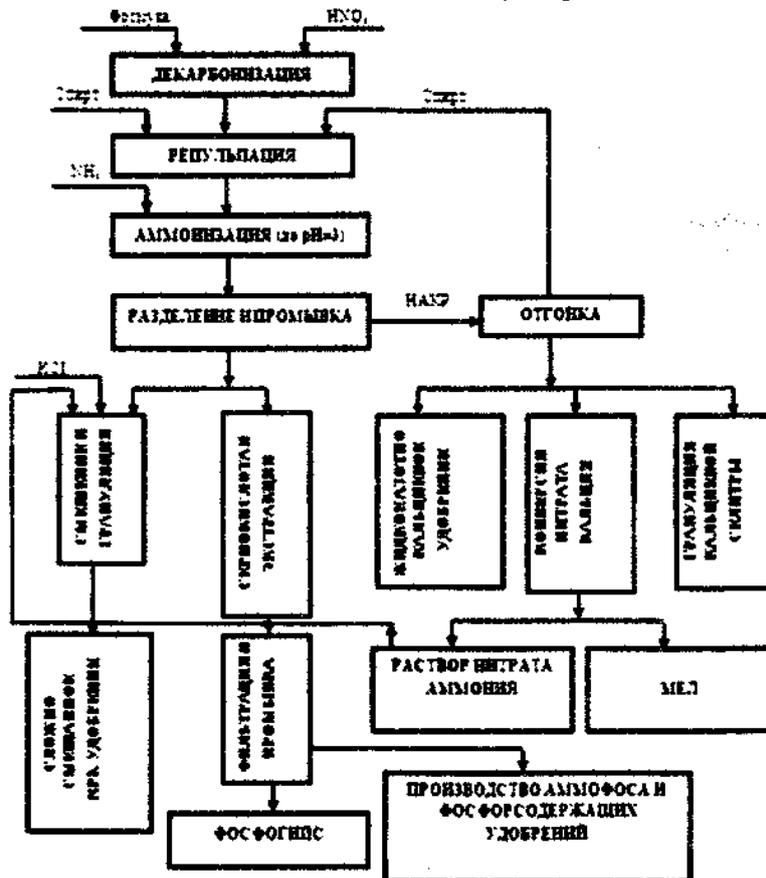


Рис. 2. Блок-схема комплексной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов

На рис.2 дана блок-схема процесса обогащения высококарбонатного фосфатного сырья с последующей переработкой фосфоритного концентрата в фосфорсодержащие удобрения и побочного продукта обогащения – раствора нитрата кальция в целевые продукты.

Таким образом, с помощью  $\text{HNO}_3$  можно комплексно перерабатывать низкосортные фосфориты Центральных Кызылкумов в эффективные минеральные удобрения. Продуктами химического обогащения являются: обогащенный фосфорит, для получения ЭФК, активированный фосфорит в качестве фосфатного компонента сложно-смешанных NPK-удобрений, гранулированная кальциевая селитра, либо  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ .

**Заключение.** В качестве заключения приведенного литературного обзора нужно отметить следующее:

фосфориты Центральных Кызылкумов являются основным фосфатным сырьём для заводов Узбекистана, производящих фосфорсодержащие минеральные удобрения. Но эти фосфориты из-за низкого содержания фосфора, большого значения кальциевого модуля и высокого содержания  $\text{CO}_2$  и хлора непригодны для производства концентрированных фосфорсодержащих удобрений. Поэтому актуальность обогащения низкосортной фосфатной руды с каждым днем возрастает. Однако, ныне функционирующую в Кызылкумском фосфоритовом комбинате схему термического обогащения нельзя считать рациональной. Требуется разработка процесса удаления свободного оксида кальция из обожженного фосфоконцентрата. Химические методы обогащения основаны на использовании таких растворителей, которые селективно растворяют карбонаты, не затрагивая при этом фосфатные минералы. Применение органических кислот, таких как уксусная и муравьиная кислоты в качестве селективного выщелачивателя карбонатов, хотя и позволяет получить высококачественный фосфоритный концентрат, но производится они в Республике в небольшом объеме, к тому же являются дорогими продуктами.

Наиболее реальный путь химического обогащения высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов – использование концентрированной азотной кислоты с последующим выщелачиванием нитрата кальция из нитрокальцийфосфатной пульпы с помощью органического растворителя – этанола. Особенность метода заключается в простоте схемы регенерации расходуемого реагента – этанола и возврата его в технологический цикл, и в получении концентрированного раствора нитрата кальция, легко перерабатываемого в целевой продукт. Основными критериями выбора азотной кислоты в качестве химического реагента являются: доступность, наличие дешевой сырьевой базы и прямая востребованность нитрата кальция в сельском хозяйстве.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Садыков Б.Б., Соколов В.Д., Ибрагимов Г.И., Беглов Б.М. Фосфориты Центральных Кызылкумов: их характеристика, обогащение и переработка // Химия и химическая технология. – 2005. -№ 2. –С.12-23.
2. Шажкубов Т.Ш., Михайлов А.С., Бойко В.С., Кудряшев 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.
3. 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.
4. Амирова А.М. Физико-химические исследования фосфоритов Центральных Кызылкумов и процессов их кислотной переработки // Узбекский химический журнал. – 1983. - № 1. -С. 18-26.
5. Бойко В.С. Литология фосфоритоносных отложений среднего эоцена Центральных Кызылкумов: Автореф... канд. геол.-минерал. наук. – Новосибирск, 1980.
6. Кузовлев А.К., Мальцева И.И., Пугач А.Н. Технология обогащения зернисто-детритовых фосфатных руд Джеройского и Сардаринского месторождений // Технология обогащения полезных ископаемых Средней Азии. -Ташкент. -1981. -С. 73-82.
7. Исмагилов М.М. Кызылкумский фосфоритовый комплекс Навоийского горно-металлургического комбината // Материалы респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов». –Ташкент. -2006. - С. 19-22.

8. Цезарь Норберт В. Промышленное удаление хлоридов из фосфатной руды при мокром обогащении в экстремальных условиях пустыни Кызылкум // Горный вестник Узбекистана. – 2008. - № 4. – С.54-58.
9. Иргашев И.К., Мадалиева С.Х. Обогащение высококарбонизированных фосфоритов Узбекистана месторождений Джерой и Сардара // Узбекский химический журнал. – 1981. - № 5. -С. 42-45.
10. Мадалиева С.Х. Разработка технологии химического обогащения высококарбонизированных фосфоритов азотнокислыми растворами нитрата кальция и магния: Автореф... канд. техн. наук. – Ташкент. -1984. -22 с.
11. Паганяс И.К., Мирзаев Ф.М., Кармышов В.Ф., Шинкоренко С.Ф., Михайлова Т.Г., Ушарова Л.Б. Обогащение фосфатного сырья Центральных Кызылкумов химическими методами // Технологическая минералогия фосфатных руд: Тез. докл. Всесоюз. совещ. 17-18 ноября 1987 г. – Черкассы, 1987. - С. 48-49.
12. Амирова А.М., Таджиев С.М., Мадалиева С.Х., Шалхаров Ж.Ш., Кузовлев А.К. Комплексное использование компонентов фосфатного сырья Центральных Кызылкумов при обогащении // Технологическая минералогия фосфатных руд: Тез. докл. Всесоюз. совещ. 17-18 ноября 1987 г. – Черкассы, 1987. - С. 52.
13. 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.
14. А. с. № 1555315 СССР. Кл. С05 В 11/02. Способ обогащения фосфоритов / А.Г. Пягай, Б.М. Беглов, В.А. Ким-Лин-Зу, И.А. Борухов – Б.И. 1990, № 13.
15. А. с. № 1643512 СССР. Кл. С05 В 11/06. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / А.Г. Пягай, Б.М. Беглов, В.А. Ким-Лин-Зу, И.А. Борухов – Б.И. 1991, № 15.
16. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Эркаев А.У., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов концентрированной азотной кислотой // Узбекский химический журнал. – 2002. - № 3. -С. 3-7.
17. 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.
18. Султанов Б.Э., Турсунова З.М., Намазов Ш.С., Эркаев А.У., Беглов Б.М. Влияние концентрации раствора нитрата кальция на степень отмывки концентрата фосфоритов Центрального Кызылкума // Узбекский химический журнал. – 2002. - № 4. -С. 10-13.
19. Султанов Б.Э., Намазов Ш.С., Турсунова З.М., Эркаев А.У., Хамраев С.С., Беглов Б.М. Дисперсный состав концентрата, получаемого при обогащении фосфорита Центральных Кызылкумов азотной кислотой // Узбекский химический журнал. – 2003. - № 5. – С. 51-54.
20. Патент № IAP 02846 РУз. Кл. С05 В 11/06. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / Ш.С. Намазов, А.У. Эркаев, З.М. Турсунова, З. Салимов, Б.Э.Султанов, Л.А. Евдокимов, Б.М. Беглов, Р. Раджабов, Б.С. Закиров, С.М. Таджиев – Б.И. 2005, № 5.
21. Султанов Б.Э. Технология обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов и переработка их в комплексные удобрения: Автореф ... канд. техн. наук. – Ташкент, 2004. - 20 с.
22. А.С. СССР 421366. Способ обогащения магнийсодержащих фосфоритов / Никандров И.С., Валиахметова Т.Н., Назаров Е.А. // Б.И. - 1974. - № 12.
23. Никандров И.С., Валиахметова Т.Н., Артюшина А.И., Шумаков Н.С. Получение концентрата из отходов обожженной фосфоритной мелочи // Рук. деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 07.10.1974. № 349/74 Деп.
24. А.С. СССР 469664. Способ обогащения фосфоритов / Григорян Г.О. Б.И. - 1975. - № 17.
25. А.С. СССР 154363. Связывание кальция при кислотном разложении природных фосфатов / Kordik Evzen. – РЖХим. –Москва. -1976. -14Л 162П.
26. Abouzeid A.-Z.M., El-Jallad I.S. Выщелачивание извести и кальция из прокаленного заизвесткованного фосфата раствором триаммоний-цитрата // Int. J. Miner. Process. – Amsterdam (Netherlands), 1980. - Vol. 7. - N 2. - Pp. 147-150.
27. Gunduz T., Gungum B. The enrichment of Low-grade Mazidagi phosphates by calcinations and extraction methods. // Separ. Sci. and Technol. – Calabash, NC (USA), 1987. - N 6. - pp. 1645-1648.
28. Донцова Т.А., Астрелин И.М., Найдено С.В. Биовыщелачивание карбонатов из бедных украинских фосфоритов молочной кислотой. // Вестник национального технического университета «ХПИ». -Харьков. -2010. - №13. - С. 24-29.

29. Mahdi Gharabaghi, Mehdi Irannajad, Mohammad Noaparast. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching // Hydrometallurgy. - Amsterdam (Netherlands). - 2010. - N 103. -Pp. 96-107.
30. Сейтназаров А.Р., Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами уксусной кислоты // Химия и химическая технология. – Ташкент. -2012. - № 2. - С. 12-18.
31. Сейтназаров А.Р., Турдалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами муравьиной кислоты // Узбекский химический журнал. – Ташкент. -2011. -С. 215-221.
32. Хасанов Б. Химия и физикохимия производства некоторых органо-минеральных удобрений: Дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент: ИХ АН УзССР, 1975. - 146 с.
33. Патент РФ №2097139. Способ обогащения карбонатсодержащего фосфатного сырья / Поташник Б.А., Авакян З.А., Каравайко Г.И., Георгиевский А.Ф., Магер В.О. Опубликовано 27.11.1997.
34. Патент РФ №2120430. Способ получения фосфатного концентрата из карбонатсодержащего фосфатного сырья / Поташник Б.А., Авакян З.А., Каравайко Г.И., Георгиевский А.Ф., Магер В.О. Заявлено 30.12.1992. Опубликовано 20.10.1998.
35. Патент РУз №IAP 04973. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов / Намазов Ш.С., Дехканов З.К., Султонов Б.Э., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Закиров Б.С., Беглов Б.М. Расмий ахборотнома. -2014. -№11.

З. К. Дехканов, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, А. М. Реймов, Б. М. Беглов

#### МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИ ВА УЛАРНИ БОЙИТИШ

Марказий Қизилқум фосфоритларини бойитишнинг термик усулга альтернатив бўлган усуллари, жумладан кимёвий усуллари баён этилган. Бойитишнинг кимёвий усули фосфат минералига таъсир этмасдан карбонатларни танламали эритадиган эритувчиларни қўллашга асосланган.

Марказий Қизилқум фосфоритларини кимёвий бойитишнинг амалга оширса бўладиган реал йўли – концентрланган нитрат кислотасидан фойдаланиш, кейинчалик эритмадан кальций нитратни органик эритувчи – этанол ёрдамида ажратиш олиши ҳисобланади. Усулнинг афзаллиги сарфланадиган реагент – этанолни қайта тиклаш ва уни технологик циклга қайтариш, шу орқали тайёр маҳсулотга осон қайта ишланадиган кальций нитратининг концентрланган эримасини олишнинг содда тизимидан иборат. Кимёвий реагент сифатида нитрат кислотасини танлашнинг асосий мезонлари: етказиб бериш мумкинлиги, арзон хом ашё базаси мавжудлиги, қишлоқ хўжалигида кальций нитратининг тўғридан-тўғри фойдаланилиши ҳисобланади. Илмий-техник адабиётларда карбонатли фосфоритларни нитрат кислотаси билан бойитиш, кейинчалик бўтқадан кальций нитратни этанол ёрдамида ажратиш олиш бўйича маълумотлар мавжуд эмас.

Z. K. Dehkanov, Sh. S. Namazov, A. R. Seytnazarov, A. M. Reymov, B. M. Beglov

#### PHOSPHORITE OF CENTRAL KYZYLKUM AND THEIR BENEFICATION

The characteristic of Central Kyzylkum phosphorite is presented and alternative thermal approaches of Central Kyzylkum phosphorite enrichment in particulars by chemical ones. The chemical approaches of enrichment are based on organic solvents use which dissolves carbonaceous minerals while they are not touching the phosphate minerals. The chemical enrichment of high calcareous phosphorite from Central Kyzylkum with using concentrated nitrogen acid and further leaching calcium nitrate from solution by organic solvent, as ethanol is the most effective approach. Feature of the approach is ease of consumable reagent scheme reprocessing this is ethanol and recovery it in the technological cycle. Thereby obtainment of more concentrated solution of calcium nitrate which is reprocessed for base product. A basic criterion of selection of nitrogen acid as chemical reagent is availability, cheap raw base and direct demand of calcium nitrate for agriculture. There are no data on beneficiation of the calcareous phosphorites by nitric acid with following leaching calcium nitrate from slurry with ethanol in the scientific and technical literature.

## Содержание

## Исследование

Ж. У. Туракулов, Т. А. Азизов, Т. А. Ибодуллаева, З. К. Джуманазарова. Синтез и исследование однородных комплексных соединений ацетата магния с нитрокарбамидом и никотинамидом	3
Г. У. Рахматкариев, Ф. Г. Рахматкариева, О. К. Эргашев. Адсорбция метилмеркаптана синтетическим цеолитом NaCaA в широком интервале равновесных давлений и температур	9
Т. Х. Рахимов, М. Г. Мухамедиев. Изменение размерных границ активности наночастиц при их восстановлении	12
С. Х. Каримов, Р. Ш. Тахиров, Д. О. Абдусаматова, А. С. Рафиков. Молекулярные характеристики привитых сополимеров коллагена с акриловыми мономерами	16
Б. Х. Кучаров, Б. С. Закиров, А. У. Эркаев, З. К. Тоиров, О. А. Мурсаев, Н. А. Улашова. Графическое моделирование системы $Na^+$ , $K^+$ , $1/2Mg^{2+}/1/2SO_4^{2-}$ , $Cl^- - H_2O$ при $25^\circ C$	19
Г. М. Бектурдиев, Ж. Ш. Нурмухаммадов, Ш. Ф. Юсупов, Ф. М. Юсупов, Г. А. Байматова, С. У. Халилов. Синтез сульфанола на основе низкомолекулярного полиэтилена ШГХК	25
А. Т. Дадаходжаев. «Процессы массо- и теплопереноса при каталитической очистке многокомпонентных серосодержащих газов»	28
Х. А. Насуллаев, Ш. А. Кадилова, Ш. Т. Гуломов, М. П. Юнусов. Исследование формирования Co- Mo систем на титансодержащих катализаторах. (Сообщение I.)	31
М. Ж. Махмудов, М. М. Мирзаева, Б. Н. Хамидов, Г. Р. Нарметова. Определение сорбционной емкости синтетического цеолита NaX в динамических условиях из жидкой фазы по ароматическим углеводородам бензина	35
Д. С. Салиханова, Ф. Н. Агзамова, И. Д. Эшметов, А. А. Агзамходжаев, Г. Э. Пардаев, Д. С. Сагдуллаева. Способ двухстадийной адсорбционной очистки хлопкового масла на глинистых и углеродных сорбентах	39

## Технология

Ж. С. Шукуров, М. К. Аскарлова, С. Тухтаев. Получение дефолианта полифункционального действия	43
А. А. Набиев, А. М. Реймов, А. Р. Сейтназаров, Ш. С. Намазов. Реологические свойства расплава магниесодержащей известково-аммиачной селитры	48
М. А. Самадий, Х. А. Адинаев, А. А. Набиев, Х. Ч. Мирзакулов. Исследование процесса получения поваренной соли пищевой чистоты из галитовых отходов калийного производства	51
У. М. Турдалиев, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, Б. М. Беглов. Неслёживающаяся аммиачная селитра с добавкой бентонита Азкамарского месторождения	56
А. У. Насридинов, Ш. И. Умаров, И. И. Усманов, Х. Ч. Мирзакулов. Обогащение мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов растворами фосфорной кислоты	62
Д. А. Тошматов, Г. А. Бойматова. Разработка состава и способа получения нефтеминерализованной смеси	66
З. К. Дехканов, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, А. М. Реймов, Б. М. Беглов. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их обогащение	70

## Юбилей

К 85-летию Пармиста Н. А.	81
К 70-летию Дадаходжаева А. Т.	83