

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»**

На правах рукописи



КУРБОНОВ Шодком Ахмадбоевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВЫХ РУД РИВАТСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА**

Специальность: 2.6.7 – технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент Самихов Ш.Р.

Душанбе – 2023

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ОБОГАЩЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	11
1.1. Обзор запасов фосфатного сырья в мире и типы месторождений.....	11
1.2. Минерально-сырьевая база фосфорсодержащих руд Таджикистана ...	17
1.3. Методы обогащения низкосортного фосфатного сырья	23
1.4. Химическая переработка фосфоритных концентратов и получение фосфорных удобрений	28
1.5. Роль фосфорных удобрений в развитии растений	38
1.6. Заключение к обзору литературы	41
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1. Объекты исследования, приборы, реактивы и растворы	42
2.2. Геологическое строение района месторождения Риват и характеристика фосфоритовых руд	42
2.3. Методы анализа фосфоритного сырья и продуктов его переработки ...	48
2.3.1. Ситовый метод анализа	48
2.3.2. Определение P_2O_5	49
2.3.3. Определение катионов Ca^{2+}	49
2.4. Проведение флотации и выбор реагентов	50
2.5. Схема лабораторной установки для исследования термодинамики и кинетики процесса	51
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
3.1. Переработка фосфоритовых руд месторождения Риват методом флотации	53
3.2. Влияние собирателя (олеиновой кислоты) на процесс флотации руды месторождения Риват	59
3.3. Рентгенофазовый анализ исходной фосфоритной руды и продуктов его обогащения	63
3.4. Изучение сернокислотного разложения фосфоритовой муки и расчет	

значений термодинамических функций процесса	66
3.5. Исследование кинетики растворения фосфоритного концентрата Риватского месторождения	70
3.6. Математическая модель процесса кислотного разложения фосфоритного концентрата	74
3.7. Результаты полупромышленных испытаний технологии обогащения фосфоритной руды месторождения Риват	78
3.8. Влияние простого суперфосфата на морфофизиологические показатели и технологические качества волокна хлопчатника.....	80
3.9. Техничко-экономическое обоснование	86
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	97
ПРИЛОЖЕНИЕ	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Основными видами фосфатного сырья для производства фосфорных удобрений в настоящее время являются апатиты и фосфориты. Из них изготавливают фосфатную муку, которая применяется, главным образом, для получения минеральных удобрений и частично для дальнейшей химической переработки. Качество фосфорных удобрений оценивается по содержанию в них пятиоксида фосфора P_2O_5 . Поскольку аграрное производство в Республике Таджикистан является фундаментальной отраслью экономики, весьма важным фактором является его постоянное развитие и укрепление, что невозможно без развития и получения минеральных удобрений. В последние годы из-за резкого повышения цен на минеральные удобрения сократилась их поставка в Республику. Наибольший вклад в ВВП Таджикистана в 2022 году внес сектор сельского хозяйства – 22,6 %.

Общемировая добыча фосфатов в 2022 году составила 220 млн. тонн. Извлечение фосфатных руд в промышленных масштабах осуществляется во многих странах. Согласно данным U.S. Geological Survey в 2021 году лидерами по добыче являются Китай, Марокко, США и Россия.

Согласно мировым данным основными поставщиками фосфоритов являются Аравийско-Африканские страны (Марокко, Алжир, Египет, Тунис) с запасами более 5100 млн. тонн, Казахстан (Чулак-Тау), США, ЮАР (Палабора), Украина, Киргизия и некоторые др. Основная масса концентратов из этих стран направляется на экспорт, так как потребление концентратов этими странами невелико. Поэтому проблема добычи, переработки и использования местного фосфорсодержащего сырья для Республики Таджикистан является **актуальной** задачей.

В Таджикистане обнаружено и изучено примерно 30 крупных и мелких месторождений фосфоритов. Всесторонне изученными являются месторождения: Каратагское, Хачилдиёрское и Исфаринское. Риватское фосфоритовое месторождение является относительно малоизученным и находится на правом берегу р. Зеравшан вблизи г. Пенджикент. Балансовыми

расчетами показано 22 млн.т. руды, а теоретические прогнозы составляют 60 млн.т. В своем составе фосфориты Риватского месторождения содержат различные элементы-микроудобрения и представляют собой слабосцементированные легкообогатимые песчаники. Предварительными исследованиями показана возможность получения из него фосфоритной муки и в дальнейшем при химической переработке - суперфосфата.

Дефицит фосфора в почве приводит к нарушению обмена веществ в растениях, а это является причиной замедления их роста, плодоношения, созревания и соответственно приводит к снижению качества продукции и урожайности.

Устранить фосфорный дефицит в почве, а также увеличить ее плодородие возможно за счет собственных ресурсов ряда мелких месторождений осадочных зернистых фосфоритов и переработкой их в фосфорсодержащие удобрения.

В настоящее время, когда разрушены экономические связи с СНГ, и сельское хозяйство осталось без минеральных удобрений, которые ранее ввозились извне, перед Таджикистаном встала задача обеспечения сельского хозяйства удобрениями местных сырьевых источников.

С этой точки зрения проблемы и задачи переработки Риватского фосфорсодержащего месторождения в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экономического кризиса являются, несомненно, **актуальными** и представляют большой научный и практический интерес.

В диссертации рассмотрены ресурсы, технологии переработки, получения минерального удобрения из фосфоритовых руд Риватского месторождения и его агрохимического испытания.

Степень разработанности темы. К моменту начала работы над диссертацией в отечественных и зарубежных периодических изданиях, и монографиях отсутствовали сведения о переработке фосфоритной руды месторождения Риват с получением минеральных удобрений и об исследовании физико-химических характеристик руды.

Целью настоящей работы является изучение физико-химических основ технологии переработки фосфоритовых руд Риватского месторождения.

Для достижения цели были решены следующие научные задачи:

- изучен химический, гранулометрический, минералогический и вещественный состав фосфорсодержащих руд месторождения Риват;
- исследован методом флотационного обогащения фосфоритов с применением новых легкодоступных флотореагентов;
- определены оптимальные параметры получения простого суперфосфата из фосфоритных руд месторождения Риват и изучены составы полученных продуктов;
- определены термодинамические функции и выявлены лимитирующие стадии процесса кислотного разложения фосфатного концентрата;
- разработаны принципиальная технологическая схема комбинированного флотационного обогащения фосфоритного сырья, дающая возможность получения кондиционного концентрата, содержащего более 26 % P_2O_5 .
- проведены агрохимические испытания полученных суперфосфатов на влияние морфофизиологические показатели хлопчатника.

Научная новизна работы:

- Впервые исследованы условия селективного разделения фосфатных минералов руды месторождения Риват при обратной и прямой флотации и разработана его принципиальная технологическая схема.
- Обоснован способ эффективной переработки концентрата из бедной руды месторождения Риват кислотным способом. Исследованы термодинамика, кинетика и механизм протекания процесса кислотного разложения. Установлено, что разложение фосфорита протекает в диффузионной области, кажущиеся значения кинетических параметров процессов равно $E_{акт.} = 19,93$ кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции в диффузионной области.
- Установлено, что внесение в почву суперфосфата с содержанием P_2O_5 13 - 18 %, положительно влияет на морфобиологические и фотосинтетические

показатели и технологические качества волокна хлопчатника.

Теоретическая значимость работы

Теоретические аспекты данного исследования используется и внедрены в учебный процесс, при чтении лекции, проведении лабораторных работ, написании научных работ, дипломных работ, рефератов по предметам химической технологии, агрохимии, технология обогащения руд и минеральных удобрений.

Практическая значимость работы:

❖ разработана технология переработки фосфорсодержащих руд месторождения Риват, включающая флотационное обогащение фосфоритовой руды с применением собирателя олеиновой кислоты и талового масла с получением продуктов обогащения;

❖ на полупромышленной установке производительностью 60 кг/ч были проведены испытания по обогащению фосфоритной руды месторождения Риват с содержанием 5,0 % P_2O_5 . Было переработано 5 000 кг фосфоритной руды. Получена фосфоритная мука с содержанием P_2O_5 24,3 % с извлечением 85,7 %;

❖ получено фосфорное удобрение и исследовано его влияние на морфофизиологические характеристики хлопчатника;

Методология и методы исследования.

Обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечена большим объемом выполненных экспериментов с применением современных методов исследования: рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, атомно-абсорбционной спектроскопии, титрования и др.

Для графической, химической и математической обработки результатов использовались программы «Power Point 2016», «ISIS Draw 2,4» и «Math Type Server».

Теоретической и методологической основой исследования являлись работы современных отечественных и зарубежных учёных в области обогащения и переработки фосфорсодержащего сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения химического и минералогического состава исходного сырья и продуктов флотации на высокотехнологичном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном (ВДРФ) спектрометре S8 TIGER (Германия);
- результаты исследований по выявлению оптимальных реагентных режимов флотации фосфоритовых руд месторождения Риват;
- результаты расчёта термодинамических показателей сернокислотного разложения фосфоритного концентрата и определены механизмы взаимодействия основных минералов концентрата с кислотами;
- результаты исследований по выявлению основных термодинамических, кинетических закономерностей сернокислотного разложения фосфоритного концентрата;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки
- фосфоритов из руды месторождения Риват с использованием флотационного обогащения;
- результаты исследования влияния полученных фосфорных удобрений на морфофизиологические характеристики растений.

Достоверность и обоснование результатов: Обоснованность результатов и научных выводов работы обеспечена большим объемом выполненных экспериментов с применением современных методов исследования: высокотехнологичный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный (ВДРФ) спектрометр (S8 TIGER Германия), атомно- адсорбционный анализ на приборе А- Analysty 3000.

Вклад автора заключается в нахождении способов и решений поставленных задач, планировании и проведении лабораторных испытаний, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении результатов эксперимента и расчётных результатов работы, а также их публикации, формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: XIII Нумановских чтениях «Достижение химической науки за 25 лет Государственной независимости РТ», посвящённых 70-летию образования Института химии им. В.И. Никитина НАНТ (НАНТ, Душанбе, 2016 г.); Республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (ТНУ, Душанбе, 2017 г.); VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов (Иркутск, 2017 г.); XIV Нумановских чтениях «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвящённых «Году молодёжи» (НАНТ, Душанбе, 2017 г.); Республиканской научно - практической конференции «Проблемы металлургической отрасли, строительства, маркшейдерского дела и пути их решения на современном этапе» (ГМИТ, Бустон, 2018 г.); Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» (НАНТ, Душанбе, 2018 г.); XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (НАНТ, Душанбе, 2019 г.); Республиканской научно-практической конференции «Геологические и маркшейдерские проблемы в разработке месторождений полезных ископаемых», посвященной «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук» (ГМИТ, Бустон, 2020 г.); Международной научно-практической конференции «Состояние и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана» (ГМИТ, Бустон, 2020 г.); Республиканской научно-практической конференции «Научно-инновационная деятельность поколения независимости», (для студентов, магистрантов, аспирантов, докторантов и соискателей), (ГМИТ, Бустон, 2021 г.); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы становления цифровой металлургии и машиностроения в Республике Таджикистан», посвященной «Дню

Национального единства» (ГМИТ, Бустон, 2021 г.); Международной научно-практической конференции «Развитие химической науки и области ее применения», посвященной 80-летию памяти д.х.н., член-корр. НАНТ профессора Кимсанова Бури Хакимовича (ТНУ, Душанбе, 2021 г.); XVI Нумановских чтениях «Достижение химической науки за 30 лет Государственной независимости Республики Таджикистан» (НАНТ, Душанбе, 2021 г.); XVII Нумановских чтениях «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» (НАНТ, Душанбе, 2021 г.); Республиканской научно-практической конференции «Инновационные технологии производства одинарных, комплексных и органоминеральных удобрений», (Ташкент, 9-10 декабря 2022 г) и т. д.

Публикации. По результатам исследований было опубликовано 23 научные работы, из которых 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, 16 тезисов докладов на республиканских и международных конференциях и получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, посвященных обзору литературы, технике эксперимента и экспериментальным исследованиям, а также выводов и списка использованной литературы. Диссертационная работа изложена на 117 страницах компьютерного набора, включает 12 таблиц, 17 рисунков и 136 библиографических ссылок.

ГЛАВА I. ОСНОВЫ ОБОГАЩЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Обзор запасов фосфатного сырья в мире и типы месторождений

Фосфориты, несмотря на то, что очень широко распространены по всему миру, однако не всегда образуют месторождения в промышленных масштабах. Но, несмотря на это, их запасы выявлены более чем в 65 странах мира. Из работы Р.М. Файзуллина, [1] следует, что в мире выделяют (разделяют) 6 категорий фосфоритоносных провинций: Азиатскую, Австралийскую, Аравийско-Африканскую, Скалистые горы, Восточно-Американскую береговую равнину и Восточно-Европейскую (Русскую) платформу. Самая значительная содержащая более половины мировых запасов фосфоритов высочайшего качества - Аравийско-Африканская, она пригодна для открытых разработок. Существуют также бассейны и месторождения, не входящие в состав фосфоритоносных провинций (месторождение - Прибалтийский бассейн и Бойовор в Перу).

Месторождения, состоящие из руд зернистых фосфоритов согласно авторам, в работах [2-3] дают больше 50 % мировых запасов сырья фосфатов. Аравийско-Африканские месторождения, которые считаются самой богатой местностью где большая часть запасов зернистых фосфоритов и их объем составляет примерно 5100 млн т. P_2O_5 , включают в себе такие страны как Алжир, Египет, Марокко, Ирак, Тунис и еще некоторые страны.

Фосфоритовое сырье чаще всего можно найти в отложениях мергелей, органогенных известняков, доломитов, кремней, глин и гипсов, которых причисляют к мелководным морским фациям позднемелового, эоценового, палеоценового и миоценового периода.

Пласты этих руд могут достигать значений 1,5 - 12 м, и даже до 40 м; также эти пласты могут иметь зерна различного типа, такие как гравийная и песчаная разновидность зерен, которые в сцементированы карбонатными или кремнистыми материалами в различных отношениях. Главным образом, эти руды находятся в рыхлом состоянии и в воде легко могут разъединяться, это

дает возможность извлечения кондиционных концентратов простым обогащением. Массовая доля P_2O_5 в фосфатных зернах находится в пределах 24 - 36 %, в рудах имеют значения 17 – 32 %.

В своей научной работе [4] автор предполагает, что Марокко занимает в мире первое место по общим и разведанным запасам фосфоритов. Их объём равно с суммарным показателем всех остальных стран (общие запасы 60 млрд т, достоверные - 22 млрд т).

Все месторождения принадлежит бассейну Северо-Западной Африки. Это величайшее в мире месторождение Хурибга. Прогнозные запасы превышают 32 млрд т, разведанные запасы составляют 16,3 млрд т.

Массовая доля P_2O_5 фосфора - в среднем 29,3 %, мощность пластов - от 1 до 2,5 м, в целом мощность фосфоритной свиты составляет 40-60 м. Две трети запасов соответствует для разработки открытым способом. Месторождение Юсуфия остается на втором месте в мире по разведанным запасам (3,6 млрд т) и третьем - по общим (8 млрд т), уступая месторождению Мескала (20,5 млрд т), которое находится немного южнее и в нем не проводились детальные исследования. Массовая доля P_2O_5 в среднем составляет 27,4 %. Разработка подавляющей части запасов вероятно только подземным способом. Помимо сухопутных, в Марокко обнаружено крупные морские месторождения фосфоритов, расположенные на шельфе в южной части акватории страны. Массовая доля P_2O_5 в них составляет 19 %. Учитывая, что они имеют огромных, притом более качественных ресурсов на суше, их освоение не оговариваться даже в отдаленная перспективах.

А.В. Григорьев [5] отмечает, что бассейн Флориды и Джорджии является важнейшим в США по добыче и запасам.

Это старейший фосфоритоносный бассейн, первые месторождения здесь были раскрыты в 1880-х годах. Подавляющая часть запасов составляет на месторождениях Флориды, самыми значимыми считаются Северная Флорида, Центральная Флорида, Северо-Центральная Флорида. Сильно израсходованные

крупные месторождения Южной и Восточной Флориды, разработка которых ведётся более 100 лет.

Из работы Н.Г. Пешева [6] следует, что существенными ресурсами фосфоритов располагает Зарубежная Азия. Наибольшие запасы находятся в КНР, велики они также в Монголии, Иордании и Ираке. Общие запасы фосфоритов в КНР в конце 1990-х годов оценивались более 9 млрд т, из них 1,2 млрд т составляют доказанные запасы. Примерно 4 % запасов являются фосфориты с массовой долей P_2O_5 более 30 %. Остальная часть — это фосфориты среднего качества (15-30 % P_2O_5). Громадное количество части запасов заключено в пределах Южно-Китайского бассейна, (провинции Юньнань, Гуйчжоу, Хунань). Фосфориты залегают мощными пластами (3-7 м).

Казахстан владел большими запасами фосфоритов из республик бывшего СССР. Его общие запасы - не меньше 16 млрд т, доказанные - 3,5 млрд т. Общие запасы оцениваются в 6-7 млрд т, доказанные составляют 1 млрд т при массовой доле P_2O_5 до 10 %. Главное месторождение – Чилисайское. Доказанные запасы фосфоритов бассейна Каратау равны 2,5 млрд т при массовой доле P_2O_5 25-30 %, что значит наивысшим показателем среди бассейнов и месторождений бывшего СССР. Важнейшие месторождения - Жанатасское, Чулак-Тайское. Прогнозные ресурсы превышают 15 млрд т [7,8].

В научных работах М.И. Баскакова, Л.И. Стрёмовского, М.П. Анипкина и кандидатской диссертации Н.К. Шувалова [9,10] описываются запасы фосфоритовых и апатитовых руд, установленных лишь на 10-12 месторождениях. В других месторождениях апатит встречается в качестве компонента комплексных апатит-магнетитовых, редкоземельных и прочих руд. Массовая доля P_2O_5 сильно отличается на разных месторождениях. На одних массовая доля превышает 20 %, достигая иногда 42 %, на других она колеблется в пределах 4-6 %. При этом даже маленькие содержания P_2O_5 не останавливают дальнейшие разработки данных месторождений, т.к. одновременно можно получить ряд других полезных компонентов, цена которых может превышать себестоимость добытого фосфоритного сырья.

На рубеже 1980-х и 1990-х годов, запасы апатитовых руд в мире составляли 35 млрд. т, или около 4 млрд т P_2O_5 [11,12]. В недрах РФ находятся крупнейшие запасы апатитов. По сведениям Министерства природных ресурсов РФ, разведанные запасы апатитовых руд России в конце веков равны 0,8 млрд т P_2O_5 , общие - 1,0 млрд т. Большая часть их сконцентрирована в Мурманской области.

По данным авторов В.С. Бойко, В.И. Каменский и Ю.П. Журавлёва [13], что апатитовые месторождения КНР сосредоточены в провинциях Юньнань и Цзянси, где главными месторождениями являются - Хэйчжоу и Сусун. Данные о запасах апатитовых руд неизвестны.

В северной части ЮАР было обнаружено и найдено месторождение Палабора. По прогнозам его запасы превышают 2,4 млрд т при массовой доле P_2O_5 7-11,5 %, а расчетные оцениваются в 10 млрд т. На отдельных участках содержатся руды с высоким содержанием, т.е. с массовой долей P_2O_5 34-40 %. Кроме этого, месторождение богато и содержит медь, ниобий, цирконий, торий, титан, железо, золото, серебро и платиноиды. Общие разведанные запасы ЮАР равны 2,5 млрд т при 6-12 % P_2O_5 в рудах [14,15].

Наиболее важные апатитовые месторождения Южной Америки по мнению авторов [16,17], находятся в Бразилии. Они относятся к Бразильской апатитоносной провинции, охватывающей территории штатов Сан-Паулу и Минас-Жерайс. Суммарные их запасы оцениваются в 4 млрд т, а фактически они равны 0,7 млрд т при массовой доле P_2O_5 от 5 до 16 %. В 1930-х годах, первым было открыто месторождение Жакупиранга. За годы разработки запасы руды сильно снизились и сейчас составляют не более 0,2 млрд. т. Массовая доля P_2O_5 низкая (менее 5 % в коренных рудах).

Европе также известны месторождения комплексных руд, содержащие апатит. Большая часть находится в скандинавских странах. Значимыми ресурсами (запасы 1,5 млрд т) обладает Финляндия. Самое значительное месторождение апатитов - Силиньярви, расположенное в центральной части страны. В этих рудах массовая доля P_2O_5 колеблется до 4 %. На месторождении

Сев в южной части страны, сконцентрированы основные запасы апатита Норвегии, равные 70 млн т, которые богаты также железом и ниобием [18]. В Северной Америке известны месторождения, содержащие апатит в промышленных концентрациях. Месторождение Коргилл в Канаде содержит запасы в 0,5 млрд т. Запасы месторождения Роузленд в США равны 10 млн т при массовой доле P_2O_5 в рудах от 10 до 35 % [19].

По данным Л.Б. Ушаровой и Б.М. Беглова [20,21], геологи Центрального Кызылкума открыли крупные запасы зернистых фосфоритов, расположенных на территории центральной Азии. Основные из них 12 площадей отложениях среднего эоцена. Было определено что фосфориты этих месторождений являются уникальными на территории всей центральной Азии нет похожих по содержанию месторождений, содержащих фосфориты, только в некоторых странах, расположенных в северной части Африканского континента, Ближнего востока, широко распространенных в мезо-кайнозойских формациях карбонатной группы. Содержание компонентов в этих рудах является разнокалиберным, то есть размер руд состоит из фосфатных зерен размера от - 0,1 до 5 мм, чаще 0,2-0,3 мм. Также внутри этих руд были найдены останки различных животных того периода. Например, позвонки рыб, зубы акул, части костей различных животных. Обнаруженные цементы в себе содержат руды такого типа как кремнистый, кремнисто-карбонатный и даже фосфатно-карбонатный фосфоритовый. Следовательно, общий объем производства фосфоритовых руд в мире приходится на долю зернистых фосфоритов находится на уровне 27,5 %.

В научных работах [22,23] приведено что главным источником в производстве добычи фосфатных удобрений, являются апатитовая и фосфоритовая руда, монацит - редкоземельный фосфат, являющимся главным образом источником тория из ториевых руд в промышленном масштабе. Апатитом является фосфат кальция непостоянного содержания с общей формулой $Ca_5(PO_4)_3 (Cl, F, OH)$, который содержит P_2O_5 в пределах 41-42,2 %. Фосфатовые вещества и горные породы состоящие в себе тонкодисперсные

фосфаты, типа $\alpha\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \beta\text{CaF}_2 \cdot \gamma\text{CaCO}_3$, содержащих от 35 до 36 % P_2O_5 называются фосфоритами. Данные вещества, играют роль цемента в фосфоритовых рудах желвакового вида, другими словами, цементируют нефосфорным цементом в зернистых или ракушечных фосфоритах.

Особенностью богатых скоплений фосфоритов является то что, там ранее была активная деятельность биосферы, и бывали случаи что по этой причине их по ошибке признавали за образование хемогенного типа. Между всех видов фосфоритов ярко можно отличить пластовые, пеллетовые фосфориты, зернистые пластово-линзовидные и желваковые, конкреционные образования.

В отложениях палеозойского и докембрийского периода главным образом можно наблюдать фосфориты пластовые пеллетовые. Авторами в работах [28-30] было подробно описано содержание Каратаусского фосфоритоносного бассейна и было отмечено что главным компонентом в этих месторождениях как раз являются фосфориты данной группы.

Каратаусский фосфоритный бассейн занимает значительное пространство, его длина составляет от 120 до 130 километров, а ширина занимает от 25 до 30 километров, расширяясь с юго-востока на северо-запад, от гор Джамбула к гор. Сузак. В Каратаусском фосфоритном бассейне находятся примерно 30 фосфоритовых рудопроявлений, а также 5 больших месторождений пластовых, пеллетовых фосфоритов (Чулак-Тау, Ак-сай, Кок-су, Джонатас и Кок-Джон) [31-33].

Вытянутые до 10-12 метров мощные пласты Каратаусских фосфоритов имеет округлые частицы маленького размера фосфатные пеллетовые происхождения, которых невозможно определить, также сцементированный фосфат, карбонатный или кремнистый. Были случаи, когда в них сталкивались с микрофиоссилиями [34], кроме них еще фосфатные оолиты и сферолиты. Размеры фосфатных пеллет чаще всего находятся в пределах 20-550 мкм; по форме они могут быть округлые, булавовидные, грушевидные, каплевидные или в форме овала и сложное внутреннее строение. В случаях уменьшения мощности фосфоритовых слоев средние размеры пеллет становятся больше и

между ними выявляются большие фосфатные онколиты, с бактериально-водорослевыми образованиями, чьи размеры в поперечнике могут достигать 2-3 мм.

В работах [35,36] авторами приведено, что морфометрические исследования фосфатных пеллет Малого Каратау дали возможность определить, что пеллеты генетически близко связаны с бактериально-водорослевыми онколитами и что, наконец, они представляют собой карбонатно-водорослевые микроколонии, генетически замещенные фосфатным веществом.

1.2. Минерально-сырьевая база фосфорсодержащих руд Таджикистана

Потребность сельского хозяйства Таджикистана в минеральных удобрениях ежегодно растет, в частности фосфорных, закупаемых из других стран. При этом в нашей стране имеются несколько месторождений фосфоритов. Если дать должное внимание для исследования и разработки рентабельных способов переработки сырья, то это даст нам возможность обеспечить сельское хозяйство дешевыми минеральными удобрениями и даже возможность экспорта в ближайшие страны. Расположенные на территории Таджикистана, фосфориты относятся к терригенно-карбонатной формации среднеэоценового возраста, это месторождения предгорья северного склона Туркестанского хребта, Пенджикентский прогиб, юго-западный отрог Гиссарского хребта, южно-таджикская депрессия, южное погружение Боботагского хребта.

Ресурсные запасы фосфоритов в Республике Таджикистан обнаружены в трёх местах: Зеравшан-Гиссаре, Центральном и Южном Таджикистане. Большую роль в обнаружении фосфоритов на территории Таджикистана играет экспедиция Геологического комитета СССР, работавшая на территории Туркестана в 20-ых годах прошлого столетия. Долгое и подробное исследование геологии Туркестана предшествовало этому. Также хотелось бы отметить работы такого ученого как А. Д. Архангельский [37], в этих работах в

первый раз было упомянуто о подразделении палеогеновых отложений (1916 г.), а содержание «темных фосфоритных желваков в свите темных глин» палеогена Гиссарского хребта в первый раз было отмечено ученым М. С. Швецовым [38]. В 1929 году Б. М. Здорик [39] возглавил поисковую группу Научно-исследовательского института по удобрениям, исследовали верхнемеловые и палеогеновые отложения Прикафирниганских хребтов к югу от Гиссарской долины (Баба-Таг, Карши-Тау, Северный и Южный Ранган, Кара-Тау и др.). В результате этих изучений они пришли к выводу что открытые М.С. Швецовым фосфориты оказались стратиграфически выдержанными.

В 1931 году ученым Б.М. Здориком [40] было открыто фосфоритовое месторождение Каратагское состоящее из отложений палеогена. Параллельно с этим, в 1931 году Научно-исследовательской институт промышленности Таджикистана дало указание, а «Средазразведки» дало задание на осуществление исследовательских работ, в результате которых были даны положительные оценки на счет содержания нужных компонентов в этом месторождении. Также было подчеркнута возможность обогатить данный тип руды дроблением и промывкой. Размышляя об появлении Каратагских фосфоритов, он предположил, что они появились по причине интенсивной смены физико-географических условий морского бассейна. Далее Б.М. Здорик открыл фосфоритовое месторождение в сузакском ярусе палеогена в Курган-Тюбинском районе и провел исследования залежей фосфоритов этого месторождения. Параллельно с этим, шли работы по исследованию фосфоритовых месторождений в других частях Таджикистана. По результатам данных работ данными были опубликованы работы Б. М. Здориком [40], А.А. Шугиным [41] и Г.И. Бушинским [42]. Так, А.А. Шугин в своих научных работах отмечал: «Каратагское месторождение фосфоритов демонстрирует ценный объект для организации предварительной и детальной разведки, которая должна окончательно определить народнохозяйственное значение этого месторождения. В начале 30-х годов была организована Таджикско-

Памирская экспедиция при Совнаркомоме Союза ССР, с целью исследования геологии (в том числе для изучения фосфоритовых месторождений Средней Азии). В 1932 году под руководством академика А.Е. Ферсманом была создана специальная комиссия, которая посетила Каратагское месторождение и оценила размеры фосфоритовых руд. В то же время начали разведывательные работы Каратагских фосфоритов и поисковые работы в южном склоне Гиссарского хребта. В ходе этих работ были определены геологические строения фосфоритовых слоев, выделен один промышленный фосфоритовый пласт и исследованы условия его залегания. В результате получили количественную и качественную характеристику фосфоритов собственного месторождения и пунктов, расположенных дальше. В работе [43], приведены подробные описания фосфоритов южного склона Гиссарского хребта. Были взяты разрезы в различных местах и провели сравнение с образцами из других районов. По итогу они получили достаточно данных чтобы выделить границу верхнего меломы и палеогенома. Проведя макроскопические и микроскопические исследования фосфоритовых пород выявили, что фосфориты имеют отношения к совершенно определенным породам, т.е. к карбонатно - тонко обломочным породам, даже незначительные изменения, которых, приводят к заметному обеднению фосфоритами. Также, эти ученые провели химические анализы, которые показали слабую фосфоритизацию палеогеновых отложений Гиссарского хребта и содержание которых только иногда достигает нужных для промышленности концентраций. Б.А. Петрушевский и Н.С. Зайцев отрицали биолитовую гипотезу об образовании фосфоритов этого района, предъявляя основные особенности постепенного литолого-палеонтологического перехода фосфоритовой толщи нижнего и начала среднего эоцена, не влияющие на резкие изменения режима бассейна. Изучив литолого-стратиграфическое положение данного месторождения, они пришли к заключению, что Каратагские «фосфориты являются химическим осадком, возникавшим в неглубоком теплом море, нормальной солености, с оптимальным газовым режимом, снабженным карбонатными и кремнистыми солями при

неподвижном состоянии воды у дна бассейна, при малейшем движении воды преобразуясь из тонкого и однородного пластического материала».

В работах К.С. Андрианова [44] были приведены описания имеющих большое сходство фосфоритов из Каратагского района и находящиеся в сузакском ярусе палеогеновые отложения фосфоритов Исфаринского района. Также хотелось бы отметить что Каратагское месторождение фосфоритов в настоящее время, является одним из самых подробно изученных месторождений Таджикистана. Но по причине малых запасов и низкого содержания P_2O_5 не удалось создать необходимую базу и подготовить производство фосфоритовых удобрений. В 1932 году в Московском опытном заводе [45] в первый раз были произведены эксперименты по переработке фосфоритных руд этого месторождения. По итогу были получены концентраты, при методе сухого рассева до 50% с содержанием в них P_2O_5 до 20,88%, а при мокром рассеве выход повышался до 56,2%, а содержание P_2O_5 - до 22,95%. В 1936 году на базе Научного института по удобрениям и инсектофенгисидам (НИУИФ) были выполнены работы по добыче (66,9 т) и переработке фосфоритов месторождения Каратаг (уч. Каратаг). Содержание P_2O_5 в полученной фосфатной муке составляло от 21,2 до 22,41%. В 1953-54 гг., на месторождениях Каратагской группы (уч. Каратаг, Б.Яхдон, Камбар) и Ходжачильдиер в полевых условиях была произведена обработка (грохочение и промывка) фосфоритного сырья и выход концентрата (%) и содержание P_2O_5 (%) по фракциям крупности составляли соответственно: +10мм (4,5%, 10,38%); - 3мм+1мм (22,93%, 18,91%); -1мм (61,8%, 10,81%), а среднее содержание P_2O_5 в руде равнялось величине 12,98%. По причине труднодоступного расположения и больших экономических затрат при промышленном освоении площади Зиддинского и Исфаринского месторождения фосфоритов и низкого процента содержания в них ангидрида фосфора, дальнейшие исследования были приостановлены.

Месторождение Риват состоит из нескольких пластов, расположенных в отдаленности друг от друга. Выявлено что содержание ангидрида фосфора в фосфоритах данных источников составляет 6,2 %.

Огромную роль сыграли геологи Таджикистана в дальнейших геологических и разведочных работах, в результате которых были получены данные о запасах фосфоритов: в западной части Хатлонской области в Шаартузе месторождениях: Тюнтауский, Бабатагский и Кызымчекский (200-300 тыс.т), а также в Аруктау, Кулало, Чалтау, Тереклитау и Южный Каратау (1-1,5 млн.т). Примерно, запасов фосфоритовых руд на южном склоне Гиссарского хребта – 22 млн.т., на севере страны месторождения Риват с предполагаемыми данными около 30 млн. т. Для производства фосфорных удобрений в Согдийской области минеральной базой могут стать 19 потенциальных месторождений северных склонов Туркестанского хребта (Исфара, Конизак и др.) с запасами не менее 0,5 млн.т. На Севере Таджикистана позднее были открыты ряд фосфоритовых месторождений (Исфаринский район), Прикафирниганский (Баба-таг, Карши-Тау), Заалайском и Привахшских хребтах, верховьях р. Варзоб, озере Искандер-Куль. Из них очень значительным и интересным является Риватское месторождение на южном склоне Туркестанского хребта. Преимуществом этого месторождения являются отложения алайского яруса палеогена и выделяются от указанных выше как по условиям залегания, так и по типу фосфоритовой руды. Характерно фосфориты этого месторождения в виде фосфатизированных ракушняков, обломков фосфатизированных ракушняков и мелких фосфоритовых зерен (они находятся в составе кварцевых песчаников зеленовато-серого цвета) и трех фосфоритовых пластов имеют между собой значительное расстояние. Среднее значение P_2O_5 и качество этого сырья соответствуют требованиям промышленности. Основным важным фактором для промышленной оценки указанного выше месторождения является расположение в благоприятных географических и экономических условиях. Происхождение фосфоритов и историческое формирование на территории

Республики Таджикистан упоминается с терригенно-карбонатной формацией среднеэоценового возраста в предгорьях северного склона Туркестанского хребта, в Пенджикентском прогибе, в юго-западных отрогах Гиссарского хребта, в южно-таджикской депрессии, на южном погружении Боботагского хребта. Проведено и изучено исследование на территории Таджикистана более 30 месторождений и проявлений фосфоритов [46].

Основной базой считался участок 20 М. Ягдонского и Каратагского месторождений с примерными запасами руды в 104 тысячи тонн. В течение 2000 года было произведено 9,9 тыс.т. фосфоритной муки с содержанием P_2O_5 9-12%, средние показатели лимоннорастворимого фосфора 7,5-9 % были доставлены на поля колхозов Шахринавского, Турсунзадевского, Шаартузского и Кабодиянского районов. Получили хорошие результаты от применения фосфоритной муки при внесении в почву во время весеннего сева. Наблюдался прирост урожая на 20-30 % хлопчатника и зерновых культур в колхозе им. А. Мирзоева Турсунзадевского района. При применении фосфоритной муки в комплексе с азотными и калийными удобрениями на опытно-селекционном участке Института физиологии растений и генетики АН РТ до 1 т/га урожайности по сравнению с контрольной без фосфорудобрений возросли показатели 30-40 % на кукурузе и пшенице, а овощах (томаты, лук, огурцы) до 50%. Поисковые работы по фосфоритам, в западной части Хатлонской области, планировались для открытия сырьевой базы в интересах аналогичных малых горнодобывающих предприятий в Шаартузе из 2-3 месторождений (200-300 тыс.т), в Тюнтауской, Бабатагской и Кызымчекской антиформах, а также в г. Сарбанде (при ВАТЗ) на основе ресурсов антиформ Аруктау, Кулало, Чалтау, Тереклитау и Южного Каратау (1-1,5 млн.т). Среднее значение P_2O_5 не менее 5-7 %, соответствующее для карьерной добычи. Часть средств совместно с эксплуатацией объектов, должна быть отправлена на воспроизводство ресурсов.

Необходимость в фосфорсодержащих удобрениях северных районов Таджикистана могут обеспечивать малые предприятия по разработке

фосфомуки и на её основе удобрений на базе Риватского месторождения с примерными запасами не менее 0,5 млн.т.

М. Джанобиловым [47] определено и в разной степени состоят исследовано около 30 месторождений и проявлений фосфоритов.

Из работ М.И. Ходжахона, Ш.А. Курбонова, З.К. Мухидинова, Х.Б. Кабгова, Ш.Р. Самихова и Ю.Я. Валиева [48,49] полагается, что детально изученным фосфоритовым месторождением является Риватское, которое находится на правом берегу р.Зеравшан, напротив города Пенджикента. Среднее содержание P_2O_5 -5 %, протяженность пластов 22 км, средняя мощность - 6,3 м. Балансом учтены 22 млн тонн руды, прогнозные запасы - 60 млн тонн. Фосфориты Риватского месторождения легкообогатимы и состоят из слабосцементированных песчаников, включают в свой состав различные элементы – микроудобрения. Возможность получить из них фосфоритную муку и суперфосфат доказана технологическими исследованиями.

По оценке Самихова Ш.Р., Зинченко З.А., Курбонова Ш.А [50] детально изучены фосфориты Южного склона Гиссарского хребта (Каратагское, Хачильерское месторождения) и Северного склона Туркестанского хребта - Исфаринское месторождение.

1.3. Методы обогащения низкосортного фосфатного сырья

С повышением необходимости в удобрениях с середины прошлого века появился большой спрос в методах развития и обогащения низкосортных руд и максимального отделения примесей в целях усиления содержания целевых компонентов и совершенствования готовности к переработке [51]. От происхождения породы зависит минералогический состав фосфатного сырья. Разница между апатитовыми породами магматического происхождения и фосфоритами заключается в осадочных породах, сформированных близко к земной поверхности при низком давлении и температуре, которые имеют более широкий химический состав и разнообразие примесных пород.

Фосфориты — это осадочные породы, которые содержат в своем составе P_2O_5 больше – 18 % главным образом как минералы фосфата кальция, также, данные образования описывают производные биосферы и естественным образом, принадлежат к так называемым биокосным системам.

Фосфор относится к числу масштабно известных элементов. Кларк его в земной коре – 0,093 %. В природе не встречается в свободном виде. Главным источником фосфорсодержащего сырья считаются апатитовые и фосфоритовые руды. Для получения минеральных удобрений, используется более 90 % всего добываемого фосфатного сырья. Соединения фосфора используются в химической промышленности, медицине, металлургии и других отраслях народного хозяйства [52].

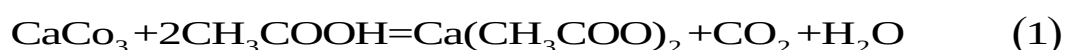
В природе чаще встречаются ортофосфаты, образующие самостоятельные минералы или изоморфные примеси в алюмосиликатах (53,54). Практическое значение имеют основные ортофосфаты кальция, группы апатитов с общей формулой $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$. Апатит как акцессорный минерал обнаруживается во всех интрузивных, многих метаморфических, осадочных и даже эффузивных породах. Он является основным фосфорсодержащим минералом в апатитовых и фосфоритовых рудах. В апатитовых рудах он обычно связан с нефелином, эгирином, диопсидом, ильменитом, сфеном, а также с карбонатами и другими эндогенными минералами. Фосфоритовые руды, представляющие осадочные горные породы (глинистые, песчаные, карбонатные и др.), имеют 30 % и более фосфатов кальция (свыше 12 % P_2O_5). В них обнаружены кварц, халцедон, опал, кальцит, доломит, глауконит и другие минералы. Выделено пять основных разновидностей апатита, слагающих промышленные фосфорсодержащие руды: фторапатит – $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$; франколит – $Ca_{10}P_5,2CO_{0,8O_{23},2F_{1,8}(OH)}$; курскит – $Ca_{10}P_{4,8}Cl_{1,2}F_2(OH)_{1,2}$; гидроксилapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; карбонатапатит – $Ca_{10}P_6CO_{23}(OH)_3$. Фосфорные минералы обладают широким диапазоном замещения всех компонентов.

Согласно мнениям авторов В.З. Блисковского, Л.Д. Ратобильской, Н.Н. Бойко, А.О. Кожевникова [55,56], фосфор замещается углеродом, серой, стронцием, кремнием; кальций – натрием, фтор – гидроксидом, стронцием и алюминием. Встречаются и другие замещения, а также обогащение элементами-примесями: U, TR, Sr, реже V, Ti, Zr, Au, B, Li, Pb, As, Ag, Mo, Ni, Co, Se. Уран содержится в фосфоритах в кристаллической решетке апатитовых минералов с массовой долей от 0,001 до 0,052 %. В морских фосфоритах всегда обнаруживаются редкоземельные элементы (иттрий, церий) и стронций, массовая доля которых равняется 0,06-0,10 и 0,02-0,36 %.

Обнаружение вредных примесей и малое содержание P_2O_5 создают необходимость обогащения фосфатной руды с различными методами и их комбинациями.

Кислотное выщелачивание карбонатных примесей. Карбонаты считаются нежелательной примесью, вызывающие вспенивание при кислотном вскрытии фосфоритного сырья. Содержание карбонатов в составе, не превышающие 8 % сырья, считается пригодным для производства [57]. С помощью сильных неорганических и слабых органических кислот проводились исследования, для обогащения фосфатных руд путем удаления карбонатных минералов, особенно кальцита и доломита.

Однако в этом процессе растворяются карбонаты и частично фосфат, в результате снижается P_2O_5 . Проводилось изучение влияния слабых кислот. Для этого авторы [57-60] растворяли примеси уксусной кислотой, которая затем регенерируется и может быть возвращена в цикл:



Экономически выгодным считается низкая стоимость кислоты, преимущество дает селективность выщелачивания, возможность рецикла и экологическая безопасность. Авторы [61,62] использовали муравьиную кислоту и подняли уровень пентаоксида фосфора до 30-35 %.

В целях устранения отрицательного влияния избытка СаО проводили исследования, добавляли щавелевую, малоновую, янтарную и муравьиную кислоты при обработке фосфоритов фосфорной кислотой при различной норме последней [63]. Результатами проведенного на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева экспериментов, доказано, что выщелачивание слабыми кислотами не дают хороших результатов на примере фосфоритной муки Полпинского месторождения, и в целом это относится к отечественным фосфоритам.

Обжиг. Для обогащения руд и ее подготовки к химической переработке используется обжиг. В частности, обжиг используется для очистки от карбонатных и фторидных примесей.

Во время обжига проходят следующие процессы: первая сушка при температуре 120-150°C, пиролиз органических примесей (650-750°C), термическое разложение карбонатов (850-1000 °C), обесфторивание (выше 1350 °C) [64,65]. Недостатком обжига являются высокие финансовые затраты заводов; высокая энергоемкость; ухудшение реакционной способности сырья и снижение растворимости и некоторые другие факторы.

Микробные технологии. При изучении литературы были найдены исследования с фосфат и карбонат-растворяющими бактериями которых используют для обогатительной технологии. В работе авторами [66] приводятся данные об эффективном выщелачивании фосфата и карбонатов гетеротрофными организмами, вида *Thiobacillus* (*T. ferrooxidans*, *T. acidophilis*). В работе [67] приведена технология по иммобилизации с помощью фосфат-растворяющих бактерий (*Pseudomonas*, *Micrococcus*) и др. вредных примесей, например, свинца.

Оказалось, также, что с выделением бактериями органических кислот и с помощью микроорганизмов повышается доступность фосфора при прямом применении фосфатной руды. [68,69]. По микробиологическому методу обработки фосфоритного сырья имеется патент [70]. Этот метод пока не имеет обширного применения.

Прямое применение. В России фосфоритная мука в общем объеме производимых удобрений составляла 0,61 %, за рубежом 0,5% [71]. Причиной малого процента использования является низкая растворимость [72]. Фосфомука имеет большое преимущество по сравнению с суперфосфатом. Один из важных примеров - это показатели объема внесения фосмуки 1-2 т/га, а суперфосфат вносится в среднем 15 кг/га P_2O_5 [73]. Риск загрязнения почвы фтористыми соединениями - значительное количество оксида кремния, которые оставляют низкосортные фосфориты. [74]. Это приводит к разработке различных способов активации фосмуки. Для этого в фосмуку добавляют органические вещества [75] и физиологически кислые добавки, применяют механическую и механохимическую активацию [76,77], также муку частично подкисляют сильными кислотами в недостатке по отношению к стехиометрическому количеству, либо обрабатывают неорганическими солями с кислой реакцией, в частности нитратом аммония [78-79], а также перерабатывают муку совместно с торфом или гумус содержащим сырьем. Эксперименты на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева доказали неэффективность применения этих методов к отечественным фосфоритам и к фосфоритной муке Полпинского месторождения.

Флотация. Флотация считается вторым важным способом обогащения на основе всевозможного проявления минералов к смачиванию водой. Через водную суспензию размельченной твердой руды продувают снизу воздух мелкими пузырьками. Гидрофобные частицы сырья (апатит) скапливаются в пузырьках воздуха и поднимаются с их помощью на поверхность. Получившуюся пену набирают в специальные приемники. Флотоконцентрат – это твердый осадок, полученный после разрушения пены.

Метод популярно применяется при обогащении апатитовых руд, однако является менее успешным при обогащении осадочных пород (фосфоритов) с карбонатными остатками. С учетом физико-химических характеристик разделяемых элементов процесс флотации является сложной задачей [80,81]. Достоинство флотационного метода разделения и приоритеты по сравнению с

обжигом проявляются в изучении разработки способов обогащения осадочных карбонизированных пород флотацией. Изучение различных эффективных коллекторов и методы проведения различных процессов, являются целью исследования. В качестве коллекторов изучались жирные кислоты [82], амфотерные производные аминов [83] и др. соединения.

Изучались условия проведения флотации: влияние pH, тонины помола, доз коллекторов и депрессантов, температура пульпы [84,85]. Классическим считается двухстадийный метод, где за анионной флотацией жирной кислотой фосфатного материала, проводится катионная стадия отделения кремнезема; автор работы [86] провел одностадийный процесс без обесшламливания породы. Оставление шламов приводит к большим потерям, в том числе и целевого компонента. В работе [87], автор предлагает убрать шлам флотацией, вместо его механического отделения при помощи использования неионогенных ПАВ для тонкоизмельченного фосфорита, без операции обесшламливания. Результаты при этом уменьшаются с 27,8 % до 3,2-9,6 % P_2O_5 . Отмечено, что на эффективность процесса влияет способ и степень измельчения руды. С помощью этого процесса повышаются показатели P_2O_5 с 18,8 до 21,8-22,8 %. Учитывая разнообразность типов руд, может меняться производительность и результативность разных коллекторов. Фосфорные руды отличаются друг от друга своими свойствами и разнообразием. Исходя из проведенных исследований, можно сказать, что нет единственного успешного метода обогащения низкоконцентрированных фосфоритов.

1.4. Химическая переработка фосфоритных концентратов и получение фосфорных удобрений

Химическая (кислотная) переработка фосфатного сырья считается одним из основных способов получения фосфорных удобрений. Самым распространенным способом является, способ переработки серной и фосфорной кислотой. Используется и азотная кислота и в небольшой степени соляная. Сведения и информации по переработке бедных фосфоритов в литературе даны

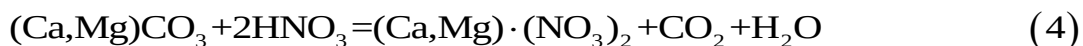
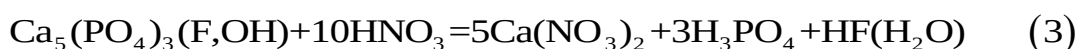
нам в виде разработок. На мировом рынке производители стремятся использовать чаще переработку низкосортного фосфатного сырья вместо высокосортного. На данный момент при производстве ЭФК или суперфосфата используют в основном высокосортное сырье, а низкосортное используют как дополнительный компонент [88, 89]. Имеются исследования по отбору решения для самостоятельной переработки фосфоритов в фосфорсодержащие удобрения. [90,91].

Азотнокислотные способы разложения. Данный способ позволяет применять первичное технологическое сырье и преобразовывать в ликвидные продукты, включая NPK-удобрения. Азотнокислотный метод переработки фоссырья считается основным методом в некоторых странах мира [92]. Компания BASF (процесс Odda с гранулированием NPK удобрений), компания Norsk Hydro (приллирование), работают на основе технологии азотнокислотной переработки. Новые методы с переработкой фоссырья, содержащего средние показатели P_2O_5 , по азотнокислотному методу, применяется в КНР [93]. Азотнокислотный метод переработки дает такие возможности: «1. Легко заменить продукт с одной марки NPK-удобрений в другую на основании рыночной конъюнктуры; 2. Выпуск NPK-удобрений, имеющих в составе серу в водорастворимой форме; 3. С помощью основных компонентов технологического сырья (природный газ, фосфатное сырье, хлористый калий) и с минимальными нормами аммиака, азотной кислоты и конечных удобрений; 4. Соблюдение экологических норм при выпуске средств, не требующих расходы на отходы, хранение и их утилизации; 5. Отвечающий по агрохимическим стандартам многих стран и имеющий в составе норму азота в аммонийной и нитратной форме [94].

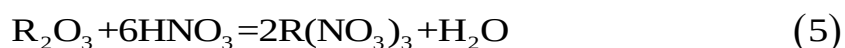
Удивительная сторона применения азотнокислотного метода – это обогащение продуктов азотом с помощью нитрат – аниона, включая химическую энергию кислоты. Нужно напомнить о низких показателях в составе полуторных оксидов в фосфоритной руде во время азотнокислотной переработки по причине характерной плохой растворимости в азотной кислоте

[95]. Азотнокислотное вскрытие фосфоритов по характеру многокомпонентности системы имеет сложный химический процесс.

В течение разработки характерные главные химические реакции:



Полуторные оксиды и оксид железа (II) разлагаются с образованием нитратов:



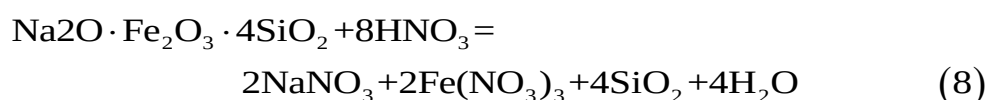
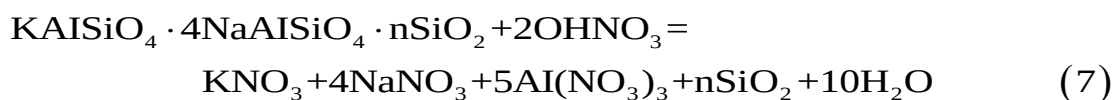
где R – Fe, Al.

Производимые в процессе фосфаты алюминия и железа плохо растворяются в воде и сложно усваиваются растениями. Несмотря на это, оксид алюминия считается не очень отрицательной примесью [94,95]. Оксид железа (II) разлагается с отделением диоксида азота:

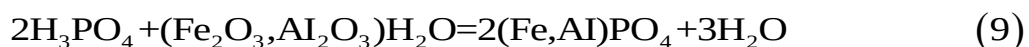


Кроме оксида железа (II), основой оксидов азота значатся органические примеси, возобновляющие азотную кислоту, в том числе сама техническая азотная кислота, имеющая в составе показатели диоксида азота.

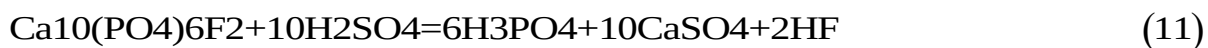
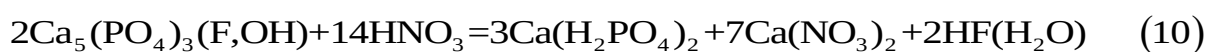
Добавление карбамида (мочевины) к реакционной массе является методом для исключения отделения диоксида азота. При помощи реакции карбамида с оксидами азота, содержащиеся в азотной кислоте и отделяющиеся после процесса с восстанавливающими примесями фосфатного сырья, получаем элементарный азот [90]. Оксиды азота на примеси нефелина, эгирина, где происходит реакция с азотной кислотой, в соответствии со следующими уравнениями превращаются в следующие соединения:



Фосфорная кислота, образующая в процессе деления, иногда вступает в реакции с полуторными оксидами и их производными, с образованием соответствующих малорастворимых солей:



При меньшей норме азотной кислоты часть сырья сохраняет свое состояние, главными становятся фосфорная кислота и нитрат кальция. Фосфорная кислота в ходе процесса активно реагирует с неразложившемся сырьем. При малой норме кислоты разложения фосфатного сырья происходит по реакции:



В обычных условиях реакции (1.10, 1.11) не происходят количественно, и в реакционных продуктах вместе с монокальцийфосфатом существует свободная фосфорная кислота [96]. В работах [90, 96], авторы указывают следующие оптимальные нормы процесса азотнокислотного разложения фосфоритов. Параметры азотной кислоты в процессе разложения берутся с небольшим избытком- 2-5 %, с учетом содержания оксидов кальция и магния в фосфоритах. В некоторых моментах увеличивается до 50 % избыток кислоты для последующих переработок кислотных вытяжек. Нормы температуры разложения в пределах 40 °С [97]. Меньше этой температуры процесс распада проходит медленнее. При температуре выше 60° потери азотной кислоты увеличиваются, а извлечение P_2O_5 уменьшается, это обусловлено тем, что часть азотной кислоты была частично разложена. Более высокие температуры также усиливают коррозию оборудования. Идеальная температура разложения (40-50 °С) поддерживается, в основном, за счет теплового воздействия реакции кислотного разложения. Показатели азотной кислоты колеблются в пределах 30-55 %. В этом диапазоне изменения его концентрации не оказывают значительного воздействия на скорость обработки. Скорость экстракции P_2O_5 снижалась по мере увеличения концентрации, что может быть связано с увеличением вязкости раствора и ухудшением условий, при которых катионы

водорода достигают поверхности реакции. Максимальное время разложения составляет 30 минут. За это время CaO и P_2O_5 почти полностью отделяются. В результате значительного повышения периода взаимодействия происходит извлечение алюминия и железа в жидкую фазу. Результаты показывают, что в данном диапазоне температур и концентраций реакция проходит в основном в диффузионной области. В случае фосфорита Каратау, энергия активации реакции имеет значение 14,3 кДж/моль [98]. Несколько других образцов фосфоритов дали значения, близкие друг к другу и находящиеся в диапазоне 20 кДж/моль [90]. Так, разложение азотной кислотой Кимовской фосфоритной руды (16,1-18 % P_2O_5 , 11,5-12,0 % Fe_2O_3 , 6,2-7,0 % Al_2O_3 , 23,9-25,3 % н.о.). Скорость разложения более 98% была достигнута при 30°C. Данная температура недостаточно воздействует на скорость экстракции P_2O_5 . Оказалось что, когда показатели кислоты больше стехиометрической, и время разложения приблизительно 30 минут, наилучшая температура располагается в диапазоне 40-47 °C. Повышение концентрации кислоты до 115-120 % быстро увеличивает извлечение P_2O_5 , а дальнейшее увеличение концентрации кислоты до 20-30 % выше стехиометрической оказывает лишь небольшое воздействие на разложение фосфатной руды [99].

Сернокислотные способы разложения. Разложение апатита серной кислотой считается наиболее изученным методом [93,98]. Дигидратный метод используется широко, а полугидратный - реже. Ангидридный метод не использовался в промышленных масштабах [93]. Для разложения апатита широко используются полугидратный и комбинированный дигидратный-полугидратный методы. Имеются изучения хода извлечения ЭФК с фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом [100]. Помимо общей картины разложения апатита, разложение фосфата также имеет специфические особенности, которые в основном определяются содержанием и природой примесей в фосфате. Особенности фосфатной руды проявляют ощутимое воздействие на темп разложения. Ключевыми продуктами реакции стехиометрического количества серной кислоты и фосфата являются сульфат

кальция и ортофосфорная кислота. В результате взаимодействия серной кислоты и фосфатов образуется густой и мутный осадок, который невозможно разделить на жидкую и твердую фазы. Если необходимо разделение твердой и жидкой фаз, разложение фосфатной руды проводится в присутствии водного раствора, который представляет собой циркулирующий раствор фосфорной кислоты [98]. Фосфорная кислота также добавляется для обогащения продукта питательными веществами (P_2O_5), отсутствующими в сырье. При частичной замене серной кислоты на фосфорную можно получить продукты требуемого качества [101].

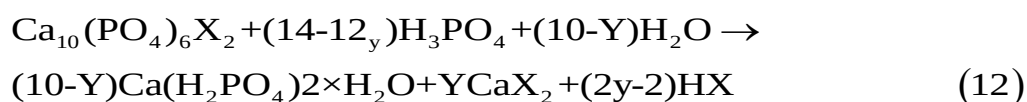
Несмотря на преобладание в промышленном производстве фосфорных удобрений сернокислотного способа экстракции, последнему свойствен ряд недостатков, в частности образование больших количеств отходов в виде фосфогипса [102]. В случае разложения фосфоритов количество осадка увеличивается за счет нерастворимых примесей в исходном сырье. Кроме того, избыточное по сравнению с апатитом отношение CaO/P_2O_5 требует больших затрат кислоты на разложение и приводит к выделению большего количества фосфогипса [103]. Стоимость серной кислоты в сернокислотном процессе полностью входит в цену фосфатного компонента полученного удобрения, что приводит к удорожанию P_2O_5 в конечном продукте [104].

Солянокислотные способы разложения. При разложении фосфатного сырья соляной кислотой образуются легкорастворимые вещества [105]. Карбонат кальция, магний и галогенизированные соединения в фосфатной породе преобразуются в хлориды. Скорость удаления раствором соляной кислоты довольно высока: из вятской фосфатной руды при температуре 20-30 °C можно извлечь 97-99 % P_2O_5 в течение одного часа с помощью 10 % HCl. При этом полужамещенные оксиды также экстрагируются в раствор в количестве не более 27 %. [105]. На сегодняшний день метод соляной кислоты для разложения фосфатных материалов согласно строю факторов никак не нашел обширного использования. В целом интерес направляется на формирование в ходе обработки коррозионной среды. Главный вопрос предельного продвижения и,

препятствующий широкому использованию этого метода, заключается в том, что хлорид кальция, побочный продукт разложения фосфатов соляной кислотой, должен быть переработан и использован. Большое количество действующих промышленных заводов по производству удобрений не позволяет использовать весь производимый хлористый кальций. С другой стороны, перспективным является использование соляной кислоты в производстве удобрений, поскольку она дешевая и может использоваться как побочный продукт некоторых отраслей промышленности. Авторы [106] исследовали возможность получения комплексных удобрений различного качества путем вскрытия коворского апатита и марокканской фосфатной руды соляной кислотой. Общие условия разложения: стехиометрическая концентрация кислоты 15-20 %, температура 20-30 °С, сорта удобрений 16:11:20 и 6:16:32. Смесь в процессе извлечения в дополнение обогащалась азотом, фосфорсодержащими элементами, а также хлоридом калия.

Фосфорнокислотные способы разложения. Применение фосфорной кислоты во время переработки низкокачественного сырья позволило добавлять вместе с фосфорной кислотой дополнительный P_2O_5 и увеличивать содержание фосфора в получаемом удобрении. Переработка фосфорной кислоты из фосфатных руд в Центральной пустыне Кизилкум позволила получить продукты с содержанием P_2O_5 до 42,22 % и содержанием усвояемого фосфора 89-96 % от общего фосфора [106-108].

В целом, реакция взаимодействия с точки зрения полного превращения фосфата в моновалентный фосфат кальция может быть выражена формулой [97]:



где X может быть F-, OH-, $1/2CO_2$; y – доля непрореагировавшего CaF_2 . В этом случае полуторные оксиды проявляют цитратнорастворимые формы, тем самым уменьшая долю водорастворимой формы P_2O_5 [97]. Часто для достижения высокой скорости разложения фосфатной руды требуется

значительное количество фосфорной кислоты. Исследования технологии производства фосфата аммония из фосфатного карата показали, что оптимальным значением является 8,1-8,2 мас. % на мас. % P_2O_5 фосфатной руды [109]. Время разложения составляет 2 часа при температуре 60°C. Затем была изучена возможность проведения процесса разложения с более высокой скоростью при фосфате $n=0,2\div 0,4$ [110]. Результаты показали, что оптимальными условиями были фосфатная фракция $n = 0,2$, температура 60°C и время обработки 60 мин.

Согласно другим авторам [111], идеальными считаются норма ТФК 450-500 % от стехиометрии с содержанием 40% P_2O_5 , температура 95 °C, время процесса 50-60 мин. Степень разложения сырья составляет 99-99,5 %. Кислый монокальцийфосфат нейтрализуется разбавленным аммиаком и оксидом кальция. После гранулирования и сушки полученный продукт содержит P_2O_5 (общий) - 54,28 %, P_2O_5 (usv) - 52,23 %, P_2O_5 (водный) - 52,14 % и P_2O_5 (свободный) - 3,01 %. Разложение чилийского назального фосфата (17,72 % P_2O_5) с помощью процесса кольцевания дало 500-600 % суперфосфата; при температуре 368 К была достигнута скорость разложения фосфата 0,9958 [112]. Суперфосфат, полученный в результате этого процесса, содержит P_2O_5 (общий) = 50,4-51,0 %, P_2O_5 (ув) = 48,7-49,1 %, P_2O_5 (водный) = 46,5-47,0 % и P_2O_5 (свободный) = 0,65-0,72 %.

В [113] фосфатное сырье было разложено и очищено от циклического обогащения в пустыне Центральные Кызылкумы, с процентным содержанием ЭФК в пределах 200-300 % стехиометрически, при температуре 95 °C и времени обработки 60 мин. Скорость разложения составила 75,67-92,67 % для фосфатной муки и 72,12-84,22 % для прокаленного концентрата. Полученные продукты содержали 53,16-56,53 % и 50,59-52,45 % P_2O_5 (общ), соответственно. В работе [114] сообщили о результатах разложения фосфорной кислотой фосфатных руд Егорьевского и Верхнекамского месторождений. Концентрация кислоты составляла 27 % P_2O_5 , температура – 60 °C, время обработки - 60 мин. Процент кислоты варьировался от 25-89 % в Егорьевской фосфатной руде и 25-

96 % в Верхнекамской фосфатной руде. Полученные продукты включали: P_2O_5 (общ) – 32,30-43,9 %, P_2O_5 (усв) – 26,70-42,0 %, P_2O_5 (вод) – 10,9-34,4 %, P_2O_5 (своб) – 2,3-7,1 % для егорьевского и P_2O_5 (общ) – 33,20-44,9 %, P_2O_5 (усв) – 27,60-42,9 %, P_2O_5 (вод) – 13,7-34,5 %, P_2O_5 (своб) – 0,9-5,7 % для верхнекамского, степень разложения составляла 64-85 %.

Комбинированные методы. Фосфорнокислотное разложение имеет недостатки, такие как необходимость использования большого количества кислоты. По этой причине обычно используется комбинированный метод, при котором применяется сочетание кислот. Обычно для разложения используют фосфорную и серную кислоту или комбинацию фосфорной и азотной кислот, в последнем случае продукт дополнительно концентрируют азотом. Разложение соляно-фосфорной кислотой было изучено [115], но широко не используется.

В исследованиях [116-118] изучались варианты получения фосфата азота.

Обычная фосфатная руда, дробленые фосфориты Центральных Кизилкумов, фосфатные фракции и термические концентраты, чистый ЭФК и их смеси разлагались различными количествами азотной и серной кислоты для получения удобрений. Для сырой муки (18,80 % P_2O_5 , 46,71 % CaO, 15,19 % CO_2), порошковой фракции (18,54 % P_2O_5 , 44,72 % CaO, 14,80 % CO_2) и термоконцентрата (27,26 % P_2O_5 , 53,36 % CaO, 2,41 % CO_2) представлены как базовые технические схемы, по которым можно производить три вида фосфорных удобрений (P_2O_5 всего 46,0-47,0, N/всего 6,2-6,6 %).

Сульфоаммофосфат (P_2O_5 тоб 38,5-40,0, Nob 5,4-6,6 %), нитроаммофосфат (P_2O_5 тоб 34,0-37,0, Nob 9,0-9,5 %) [118]. Была изучена деградация азотно-фосфатных смесей фосфатом каратау. Количество добавленной азотной кислоты составляло 15 % от объема ЭФК. Полученный продукт содержал общий P_2O_5 - 44,5 %, P_2O_5 усв - 42,8 % и P_2O_5 вод - 34,8 % [119]. В других исследованиях [120, 121] фосфатную руду обрабатывали частично аммонизированной фосфорной кислотой (при pH = 1,2 и 1,5). Обработку проводили при 60 °C в течение 30 мин при соотношении кислоты и фосфорной кислоты 100: (25-30). Полученный продукт содержал общий P_2O_5 : 35,86-37,92

%, P_2O_5 -вода: 22,87-26,67 % [121]. Авторы [122] разложили низкосортную фосфатную руду Верхне-Камского месторождения азотно-фосфатным раствором, полученным путем разложения Хибинского апатитового концентрата азотной кислотой для удаления нитрата кальция. Фосфат был предварительно активирован разбавленным раствором нитрата аммония, полученного в результате обратного восстановления нитрата кальция. Переработка фосфатной руды из Егорьевска дала концентрированный суперфосфат с содержанием P_2O_5 более 19,5 % [123]. Изучена возможность фосфорно-серноокислотной обработки с последующим аммонированием при производстве удобрений из дробленых фракций и фосфатных концентратов, полученных из фосфатных руд Центральных Кызылкумов [124]. Содержание P_2O_5 в этих продуктах превышает 23 %. Фосфатно-серноокислотная обработка фосфатной руды из Брянска дала общий P_2O_5 23,37-26,68 % (по весу), 18,96-22,38 % $P_2O_5^{cv}$, 17,81-21,72 % $P_2O_5^{water}$ и 3-5 % $P_2O_5^{svob}$ [125]. Степень замещения фосфорной кислоты серной кислотой составляет 40-45 %, а температура процесса – 90 °С. Методы повторного использования маточного раствора. В частности, методы, предусматривающие повторное использование маточного раствора, имеют то преимущество, когда они более эффективны с точки зрения полноты разложения сырья и скорости процесса.126 Согласно [126], "в сети маточного раствора, регенерированного после отделения первого продукта фосфата кальция, который содержит HCl и находится в диапазоне растворимости $Ca(H_2PO_4)_2$, смешивается с фосфорной кислотой, введенной в процесс, и возвращается на стадию разложения в виде так называемого "рециркуляционного раствора"" [126]. При обработке порфирита фосфата таким способом достигается степень разложения более 97 % [127]. Полученный после промывки продукт содержит P_2O_5 (общий) = 38,6-39,0 %, P_2O_5 (жидкий) = 38,1-38,5 %, P_2O_5 (водный) = 33,2-33,7 % и P_2O_5 (свободный) = 0,3-0,5 % [128]. Другие авторы [129] исследовали плохое обогащение фосфатной руды в пустыне Центральные Кызылкумы. Они использовали выпаренную ПФК с концентрацией P_2O_5 41,2 и 44,98%, кислотностью 300-600 % относительно

стехиометрии, температурой 95 °С и временем обработки 60 мин. В более позднем исследовании [130] оптимальные условия для этого процесса были определены с использованием испаренной ПФК (P_2O_5 40,74 %), варьируя процентное содержание от 300-400 % и температуру от 70-100°С. Скорость деградации колебалась в пределах 70,19-90,34 %. Максимальное содержание монокальцийфосфата P_2O_5 общей фосфорной кислоты составило 33,98 % (по массе), P_2O_5 вода - 32,39 %, P_2O_5 своб - 24,04 %. Оптимальные условия были найдены при уровне кислоты 350 % (стехиометрический) и времени взаимодействия 60 минут (температура 80-85 °С).

1.5. Роль фосфорных удобрений в развитии растений

Научно было доказано, что продуктивность растений зависит от уровня доступных форм питательных веществ в почве, который может быть увеличен путем внесения минеральных удобрений. Несмотря на широко варьирующееся содержание питательных веществ в почве, многие авторы отмечают четкую взаимосвязь между концентрацией растворимых элементов в почве и дозой удобрений, используемых в различных почвенных зонах [131].

Использование удобрений является эффективным средством развития и улучшения производства сельскохозяйственных культур. Минеральное питание является одним из основных регулирующих факторов для целенаправленного контроля роста и развития растений и получения урожая хорошего качества. Растения формируют структурные элементы в процессе питания и быстро наращивают свою массу при сбалансированном питании. Питательные вещества принципиально отличаются от многих других факторов, поскольку они относятся к факторам внешней среды и преобразуются из внешних факторов среды и поступают в организм растений в процессе поглощения [132].

В своих работах [133] (Пустовой И.В., Филин В.И., Крольков А.В., 1995) ссылаются на необходимость постоянного управления плодородием почвы, особенно ее способностью снабжать растения питательными веществами. Это связано с тем, что естественные биологические циклы питательных веществ,

почвообразующие процессы и их продукты - органическое вещество почвы - и сама почва выступают в качестве естественной основы, на базе которой рациональное использование может выполнять важнейшие функции управления питанием и ростом растений в определенной степени и получения урожая. Нельзя допустить, чтобы эта основа разрушилась. В правильной мере это ничем не заменить. Когда речь идет об определении уровня удобрений, это означает, что необходимо учитывать необходимость пополнения общего количества питательных веществ (особенно фосфора) и избегать неоправданного перерасхода минеральных удобрений (особенно азота и калия). Установление минерального питания, необходимого для роста сельскохозяйственных культур, является одной из самых сложных проблем современной агрохимической науки. Эта сложность обусловлена процессом взаимодействия растения, удобрений и почвы, который учитывает особенности природно-климатической зоны произрастания растения.

Фосфор является важным элементом в питании растений. Он входит в состав нуклеиновых кислот, мембран и фосфолипидов. Фосфор является элементом энергетической системы и входит в состав макроаллергенных соединений. Он откладывается в семенах растений в качестве запасного вещества. При недостатке фосфора в минеральном питании нарушается синтез хлорофилла, что приводит к снижению фотосинтетической и дыхательной активности. Давно замечено, что культуры более интенсивно поглощают фосфат на ранних стадиях роста, чем на поздних. Фосфорное голодание на ранних стадиях роста влияет на растения в течение такого длительного периода времени, что даже последующие обычные подкормки не могут полностью преодолеть его. Мало того, ранние голодные культуры негативно реагируют на обильное фосфатное питание на более поздних стадиях развития. Фосфор является одной из самых серьезных проблем в сельском хозяйстве. Этому есть две причины: геологические запасы этого элемента невелики, и он быстро и прочно связывается с почвой при внесении с удобрениями. Усвояемость фосфора из удобрений сельскохозяйственными растениями не превышает 25 %,

а подавляющее его количество фиксируется в почве и преобразуется в фосфат, который не является легкодоступным для растений [134].

Общие запасы фосфора в почве значительны. Возделываемые земли могут содержать 10-20 тонн этого элемента на гектар, а в некоторых случаях до 30 тонн на гектар. Однако, поскольку они нерастворимы, они в значительной степени недоступны для растений. Основным источником фосфора для растений в естественной среде являются ортофосфатные соли.

Три основания ортофосфорной кислоты могут диссоциировать с образованием трех анионов: $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . В слабокислых почвенных условиях, где чаще всего выращивают растения, наиболее распространенным является 1, но 2 из перечисленных ионов также присутствуют. Все соли моновалентных катионов (NH_4^+ , Na^+ , K^+) и ортофосфат в почве хорошо растворимы в воде и легко усваиваются культурой. Соли моновалентных катионов и метафосфат также растворимы; фосфаты двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) растворимы в воде только на первой стадии замещения ортофосфатом и также нерастворимы в метафосфате [135].

Дизамещенные соли двухвалентных катионов и ортофосфата нерастворимы в воде, но растворимы в органических кислотах, выделяемых в почву корнями, и в слабых кислотах, появляющихся в почве в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. По этой причине соли двухвалентных катионов ортофосфорной кислоты являются важным источником усвояемого фосфора для растений.

Тризамещенные фосфатные соли двухвалентных катионов очень трудно усваиваются большинством сельскохозяйственных растений, поскольку они нерастворимы в воде и очень нерастворимы в слабых кислотах, более того, они в основном представляют собой свежие преципитаты в аморфном состоянии. По мере старения соли ее растворимость быстро снижается, и поступление фосфора в растения уменьшается.

Однако есть группы культур, которые могут получать фосфор только из тризамещенного фосфата кальция или мелкого природного фосфата. К ним

относятся люпин, гречиха, горчица, кипрей, дербенник, горох и конопля [136]. Вышеперечисленные растения способны потреблять фосфор из трудноизвлекаемых фосфатов, главным образом потому, что их корневые выделения имеют кислую реакцию.

1.6. Заключение к обзору литературы

Месторождение фосфоритов Риват имеет многолетнюю историю изучения, охватывающую несколько этапов. В Республике Таджикистан самым изученным фосфоритовым месторождением является Риватское. Месторождение Риват расположено на правом берегу реки Зеравшан, напротив города Пенджикент. Среднее содержание P_2O_5 составляет 5 %, длина пласта - 22 км, средняя толщина - 6,3 м. Его баланс составляет 22 млн тонн в год, а предполагаемые запасы - 60 млн тонн в год. Фосфат из Риватского месторождения содержит в своем составе различные микроудобрения, элементы, слабосцементированные песчаники и легкообогатимые. Согласно минералогическому анализу среднего образца фосфатной руды, состав руды включает желтовато-серый кварц-фосфатный песчаник с редкими фосфатными зернами и обломками, мелкозернистым кварцем и глинистыми фракциями.

Технологическими исследованиями доказана возможность получения из них фосфоритной муки и суперфосфата, что является целесообразным. В настоящее время это месторождение не эксплуатируется. Поэтому перед нами была поставлена задача разработки технологии по флотационному обогащению с последующей химической обработкой полученного фосфоритового концентрата из месторождения Риват.

Обзор литературных данных дает нам основание сделать вывод, что для фосфоритовой руды месторождения Риват наиболее экономически выгодным процессом является флотационный метод. Это представляет особый интерес с точки зрения подготовки руды к обогащению, проектирования оборудования и методов флотационного обогащения, которые могут быть применены к фосфоритной руде месторождения Риват.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования, приборы, реактивы и растворы

Объекты исследований: бедные фосфориты Риватского месторождения Республики Таджикистан, реакционные массы на различных стадиях их переработки и конечные продукты в виде готовых удобрений.

Приборы: Набор стандартных сит с крышкой и поддоном, лоток для анализируемого образца; лабораторные весы PocketSkale mini (Chine); ВЛТК (Россия); ВЛО-100г-1; ВЛФ-200г-М; дробилка ДЛЩ – 80х150 (Россия); флотомашины ФМ – 1 (Механобр, Россия), ФЛН – 23 (Механобр, Россия); сушильный шкаф ШС СНОЛ-3,5.3,5.3.5/3-ИЗ-350 °С (Россия); муфельная печь 1200 °С ХМТ (TDW Chine); высокотехнологичный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный (ВДРФ) спектрометр S8 (TIGER, Germany); дифрактометр ДРОН – 3 (Россия); лабораторная шаровая мельница 214 (Россия); магнитная мешалка ММ-5 (Россия).

Реактивы и растворы: Кислота азотная по ГОСТу 4461, плотностью 1,40 г/см³. Кислота соляная по ГОСТу 3118, плотностью 1,15 -1,19 г/см³. Аммиак водный по ГОСТу 3760, растворы с массовыми долями 2,5; 10 и 25 %. Хлористый аммоний по ГОСТу 3773. Магний хлористый по ГОСТу 4209. Аммоний лимоннокислый по нормативному документу, раствор с массовой долей 50%. Смесь магниезиальная. Фенолфталеин (индикатор), раствор с массовой долей 1%. Сосновое масло, таловое масло, сода, керосин, жидкое стекло.

2.2. Геологическое строение района месторождения Риват и характеристика фосфоритовых руд

В геологическом строении южного склона Туркестанского хребта и района месторождения Риват принимают участие палеозойские, мезозойские и кайнозойские отложения.

Палеозой. Палеозойские отложения на территории описываемого района имеют ограниченное развитие и представлены породами силурийской,

девонской и каменноугольной систем. Силурийские отложения в данном районе представлены породами венлокского и лудловского ярусов, которые узкой полосой тянутся по правому борту р. Зеравшан. Общая мощность силурийских отложений здесь 600-700 метров.

Девонские отложения согласно перекрывают силурийские породы и представлены массивными тонкозернистыми доломитами, известковистыми и глинистыми доломитами, детритусовыми известняками, песчаниками и конгломератами различными сланцами. Суммарная мощность девонских отложений составляет 850-1200 метров.

Каменноугольная система на площади описываемой территории встречается в нижнем течении рек Шингак-сая и Ойбадом-сая. На севере образования каменноугольного периода надвинуты на отложения девона, а на юге на отложения каменноугольного периода надвинуты лудловские осадки. Мощность каменноугольных отложений в районе месторождения Риват составляет 80-90 метров.

Мезозой. В районе месторождения Риват отложения мезозоя представлены лишь вернемеловыми (сенонскими) породами. На основе литологического состава, окраске пород и других свойств, они разделяются на три части:

а) Нижняя (песчано-гравилето-конгломератовая) сложена разномзернистыми гравилетами, песчаниками с прослоями и линзами конгломератов, алевролитов и редко аргиллитов. Окраска пород изменяется от серого, розовато-серого до красно-бурого.

б) Средняя (песчано-алевролитовая) – залегает на вышеописанные породы и представлена переслаиванием алевролитов и песчаником. Окраска пород пестрая – от зеленого, зеленовато-серого до красного и красно-бурового.

в) Верхняя (песчано-известковистая) толща залегает согласно на нижележащие породы и венчает разрез верхнего мела. Общая мощность верхнемеловых отложений на территории Риватского месторождения колеблется от 60 до 160 метров.

Кайнозой. Отложения кайнозой на территории описываемого месторождения имеют преобладающее распространение и представлены палеогеновыми, неогеновыми и четвертичными образованиями. Фосфоритовое месторождение Риват связано с кайнозойского отложения, которые расположено на южном склоне Туркестанского хребта. Он в виде полосы шириной до 3-х км, длиной 22 км, прослеживается вдоль правого борта реки Зеравшан. Месторождение состоит из 2-х участков: Хурми – Майкота, протяженностью 18 км и Миндоне длиной 4 км.

Основными фосфоритоносными отложениями являются верхнеалайские слои, ими сложены три промышленных фосфоритовых пласта Риватского месторождения, которые отделены друг от друга литологическими разными породами: а) разрез начинается доломитизированными известняками кварц-фосфоритовыми, кварцевыми, фосфорит-карбонат-кварцевыми песчаниками, согласно залегающими на отложениях среднего алая. Окраска пород серовато-желтая, серовато-зеленая, тёмно-серая. Мощность слоя до 1,3 м. б) желтовато-серые, светлосерые песчанистые доломиты и известняки с прослоями глин и фосфорит-карбонат-кварцевых песчаников. Прослои глин развиты в западной и центральной частях участка Хурми-Майкота. Мощность слоя 2,5-3 м; в) зеленовато-желтые, желтоватые, серые, зеленовато-серые кварц-фосфоритовые, местами кварцевые песчаники. В основании наблюдаются хорошо окатанные гальки молочно-белого и розового кварца, кремнистых пород и известняков, размером 2-8 см. порода имеет карбонатно-кремнистый цемент и содержит большое количество фосфоритовых зерен, обломков фосфатизированных раковин и относительно крупных (до 2-3 см) зубов акул.

Кроме фосфоритов в составе этой толщи выделяются обломочные (песчаники и алевролиты) в меньшей мере, глинистые, карбонатные и смешанные типы пород. Фосфориты или фосфоритовые песчаники имеют сравнительно ограниченное распространение в составе отложений верхнеалайских слоев.

Отложения верхнеаллайского подъяруса составляют достаточно большую часть 40% территории Риватского месторождения, так как с ними связан проявление фосфоритовых руд и в этой связи они вполне заслуживают самостоятельного описания. Породы этой свиты являлись предметом многолетнего изучения Риватского ГРП, и полнота их характеристик по сути дела определяет труд геологов, изучавших описываемое месторождение. Продуктивная толща имеет следующую характеристику - на доломитах, иногда полевошпатово-кварцевых песчаниках с богатым содержанием различных сохранившихся раковин брахиопод и члеников и доломитизированных известняков, среднеаллайского горизонта залегают мелко и среднезернистые кварц – фосфоритовые, иногда кварцевые, фосфорит-карбонат-кварцевые, полевошпатово-фосфорит кварцевые и фосфорито-кварцевые песчаники пятнистой окраски.

Кровлей пласта служат доломитизированные известняки, песчанистые доломиты. Пласт представляет собой песчано-глинистую породу с включением зерен и желвачков фосфоритов округлой и неправильной формы, размером от долей миллиметра до 3-5 мм в поперечнике. Цвет пласта на поверхности жёлто-бурый, зеленовато-серый, от светло-серого до темно-серого. Зерна фосфорита имеют чёрный, коричневый, зеленовато-серый и бурый цвет, а на глубине – серый, светло-серый цвет.

Физико-географический, морфологический район Риватского месторождения можно отнести к полосам предгорий, который представляет собой систему вытянутых в меридиональном направлении небольших хребтов, разделённых между собой многочисленными саями. Абсолютные отметки местности колеблются в пределах 950-1400 м. Относительное превышение достигает до 400 м. В течении палеогенового периода, когда происходило формирование фосфоритовых отложений район месторождения Риват и прилегающие территории представляли собой область осадконакопления, вытянутой в субширотном направлении и окруженной невысоким платообразным возвышенным обрамлением, послужившим источником сноса

аллотигенного материала палеогеновых отложений. Тектонические движения в это время носили сравнительно спокойный характер. Только начиная с олигоцена территория района и прилегающих областей начали испытывать все возрастающие тектонические движения, в результате чего резко сократилась площадь морского бассейна этой области и в неогене образовались мощные континентальные грубообломочные толщи.

Минералогия фосфатного вещества на протяжении более 100 лет вызывает оживленную дискуссию исследователей. Основной причиной этому является значительная сложность и изменчивость химического состава и внутреннее строение природных фосфатов. Определенную роль в этом сыграло также то, что фосфатные вещества почти не образуют кристаллических агрегатов и в большинстве случаев, встречаются в виде сплошных, землистых, тонкодисперсных масс. Кроме того, осадочные фосфатные образования часто содержат различные, подчас трудно диагностируемые, посторонние примеси, осложняющие определение основного минерального вещества.

По своей минералогической природе фосфориты Риватского месторождения представляют собой сложную природную смесь фторкарбонатапатита-натрийсульфатапатита, коллофанита и является идентичными с палеогеновыми фосфоритами северной Африки и Средней Азии.

Фосфориты, представлены кварц – полевошпатовой песчанистой породой с примесью фосфатных зёрен. Количественное содержание минералов в этих рудах представлены в табл.2.1.

По данным предыдущих исследований установлено, что фосфатные минералы представляют, диодохитом и даллитом.

С целью изучения химической характеристики фосфоритов, рассматриваемого месторождения были проведены ряд полных силикатных анализов. Проведенные химические анализы фосфоритовые руды показывают следующее результаты (Табл.2.2).

Таблица 2.1

Количественное соотношение минералов фосфоритовые руды, месторождении Риват.

№, п/п	Наименование минералов	Количество в %	Крупность зёрен в мм		
			От	До	Преобладает
1.	Диодохит	5,1	0,3	20	1-2,5
2.	Даллит	8,8	0,5	20	1-1,5
3.	Кварц	49	0,1	2*3	0,7
4.	Плагиоклаз	1,5	1	-	1
5.	Ортоклаз	35,0	1	-	1
6.	Гипс	3,6	1	6,10	2*2
7.	Кальцит	8,3	0,3	2	0,2*0,3
8.	Монтмориллонит	19,3	0,01	0,8*20	1
9.	Турмалин	Ед. зп	0,2		0,2
10.	Циркон	Ед. зп	0,1		0,1
11.	Гематит	0,5	0,3		0,3
12.	Гидроокислы железа	в виде дендритов			

Таблица 2.2

Химический состав фосфоритовой руды месторождении Риват

№, п/п	Компонент	Массовая доля, %	№, п/п	Компонент	Массовая доля, %
1.	SiO ₂	18,96	8.	TiO ₂	0,08
2.	Al ₂ O ₃	1,95	9.	CO ₂	2,14
3.	SO ₃	9,61	10.	Fe ₂ O ₃	2,15
4.	Mn ₂ O ₃	0,11	11.	P ₂ O ₅	24,20
5.	CaO	34,40	12.	MgO	1,08
6.	K ₂ O	0,38	13.	(OH)	3,05
7.	Na ₂ O	1,06			

На основе химического анализа очень трудно определить принадлежность фосфатного вещества указанных фосфоритов к какому -нибудь конкретному минералу, хотя значительное содержание Na₂O и SO₃ и их прямо-

пропорциональная связь с P_2O_5 делает близким анализируемые вещества к натрийсульфатапатиту.

2.3. Методы анализа фосфоритного сырья и продуктов его переработки

2.3.1. Ситовый метод анализа

При дроблении, измельчении и грохочении чаще имеем дело со смесями зерен минералов (породы) различного размера – от максимальных кусков, измеряемых сотнями мм, до мельчайших частиц величиной в несколько микронов. На практике чаще размер отдельного куска характеризуют величиной «диаметр». За диаметр зерна принимают размер наименьшего квадратного отверстия, через которое это зерно может проходить.

Крупность всей массы сыпучего материала оценивают по содержанию в ней классов определенной крупности, т.е. по ее гранулометрическому составу. Гранулометрический состав материалов для контроля процессов определяют чаще всего посредством ситового анализа. Ситовой анализ – это рассев сыпучего материала на ситах на классы крупности.

Ниже излагается методика проведения ситового анализа, применяемая в практике обогащения руд. Для отсева применяют набор проволочных сит с квадратными отверстиями, соответствующими стандартной шкале сит.

Определение гранулометрического состава образца заключается в его разделении на фракции и установлении их процентного содержания. Процентное содержание каждой фракции определяют по массе сухой пробы образца, взятой для анализа по отношению к суммарному содержанию в нем частиц различной крупности.

Перед началом выполнения работы образец руды доводили до воздушно-сухого состояния. Куски руды растирали резиновым пестиком в фарфоровой ступке. Среднюю пробу для анализа отбирали методом квартования. Для этого распределяли руду тонким слоем по листу плотной бумаги, проводили ножом в продольном и поперечном направлениях борозды, разделяя поверхность руды на сегменты, и отбирали часть руды из каждого сегмента.

Для определения гранулометрического состава образца использовали набор стандартных сит с квадратной формой ячейки (размеры отверстий +2,5; -2,5+1,0; -1,0+0,63; -0,63+0,40; -0,40+0,20; -0,20+0,1; -0,1+0,063; -0,063 мм) с поддоном и крышкой. Отобранная проба взвешивалась на весах с точностью до 0,01 г.

Процентное содержание каждой фракции q_i (%) вычисляли по формуле:

$$q_i = \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \cdot 100\%$$

где m_i – масса i -й фракции, г;

m_0 – масса суммарного образца, г.

С помощью указанного набора сит навеска массой $100 \pm 0,01$ г рассеивалась на максимальной частоте, развиваемой виброситами в течение 10-30 минут. Затем сита снимают по одному и проверяют качество отсева. Остаток на каждом сите взвешивают с точностью до 0,01г на технических весах. Сумма весов всех полученных классов не должна расходиться более чем на 1% с весом исходной пробы. Полученные таким образом результаты фракционирования образца представлены в таблице 3.1.

2.3.2. Определение P_2O_5

Согласно ГОСТ 20851.2-75 нами были определены содержание P_2O_5 в образцах минеральных удобрений с помощью метода гравиметрический магниальный. Особенностью данного метода является растворение исследуемой пробы в смеси состоящей из азотной кислоты и соляной кислоты при температуре кипения и осаждения фосфат иона магниальной смесью в виде магний-аммоний фосфата, озоления осадка при температуре в пределах 700-800 °С с переходом в пирофосфат магния, прокаливании пирофосфата магния при температурах 1000-1050 °С, взвешивании и обработки полученных в результате значений.

2.3.3. Определение катионов Ca^{2+}

Атомно-абсорбционным методом, по стандартам ГОСТ 6689.24-92 были проведены работы, чтобы определить кальций. Основа этой технологии в

измерении селективного поглощения свободными атомами кальция резонансного излучения, испускаемого лампой с полым катодом, который содержит определяемый компонент. Для атомизации используют пламя ацетилен - воздух.

Для того чтобы предотвратить образование в пламени, соединений, которые сложно диссоциировать, например, соединения кальция или магния с сопутствующими элементами в анализируемый раствор вводят избыток стронция. Чтобы определить кальций используют аналитическую линию 422,7 нм, магний - 285,2 нм.

2.4. Проведение флотации и выбор реагентов

Флотация — это наиболее современный, эффективный и широко распространенный, а также во многих отношениях и наиболее комплексный метод. Флотация является процессом приведения смеси тонкоизмельченных минералов в такое состояние, при котором возможно осуществление их с помощью гравитационных сил.



Рисунок 2.1. Машина флотационная ФМЛ 1 (237 ФЛ)

Это достигается в результате селективного прилипания пузырьков газа к определенному минералу, в то время как смесь различных минералов погружена в воду. Обычно (хотя и не всегда) зона разделения минералов находится в том месте, где происходит прилипание пузырьков. Главной задачей флотации фосфоритных руд является реагентный режим: вид, расход и сочетание применяемых реагентов. В определенных случаях этот режим тесно связан со схемами флотации и применяемыми флотационными аппаратами.

Для флотации фосфоритов применяют реагенты, обычные для флотации других несulfидных руд. В качестве собирателей используют различные поверхностно-активные вещества с солидофильной полярной группой (то есть группой, способной взаимодействовать с поверхностью определенных минеральных частиц), как правило, реагенты с карбоксильной полярной группой, т.е. анионного типа.

2.5. Схема лабораторной установки для исследования термодинамики и кинетики процесса

Изучение процессов получения NPK-удобрений из бедного фосфатного сырья и их лабораторный синтез проводился на установке (рис. 2.3) периодического действия, установленной в вытяжном шкафу.

Сущность работы заключается в воздействии на массу мелко измельченного концентрата $(-0,20+0,1)$ с технической фосфорной кислотой. При этом соотношение твердое тело к жидкости составляет 1 к 10. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 2.3.

Устройство состоит из 2-литрового химического стакана, содержащего определенный объем технической фосфорной кислоты. В реакционной среде поддерживается постоянная температура за счет водяной бани и измеряется термометром. После достижения нужной температуры добавляется соответствующая масса концентрата, при этом соблюдая выбранное соотношение твердое / жидкое. Перемешивающее устройство состоит из двух подвижных устройств перемешивания, одно из которых используется для поддержания однородности суспензии, а второе для вздувания пены и

улучшения контакта воздуха с жидкостью для обеспечения хорошей дегазации и охлаждения смеси. Равномерное перемешивание способствует гомогенности среды. Время проведения процесса растворения составляет: 3, 6, 12, 21 и 33 минут. После каждого опыта выполняем фильтрацию с помощью вакуумного насоса. Далее взвешиваем массу фильтрата и путем отбора проб от 1,5 до 2 граммов фильтрата растворяем его в 10 мл соляной кислоты и нагреваем на горячей плите при 240°C до начала кипения для определения содержания кальция методом атомной абсорбции в приборе «Perkin Elmer AA 200». Твердый остаток высушиваем в печи в течение 24 часов при 105 °C, а затем взвешиваем.

Степень растворения фторапатита в фосфорной кислоте находим по формуле:

$$\alpha(\%) = \frac{m(\text{CaO})_{\text{дис.}}}{m(\text{CaO})_{\text{фос.}}} \times 100 = \frac{m_f \times \%(\text{CaO})_{(t)} - m_{\text{Ai}} \times \%(\text{CaO})_{(t=0)}}{m_p \times \%(\text{CaO})_{\text{фос.}}} \times 100 = f(t)$$

где $\alpha(\%)$ - степень растворения; $m(\text{CaO})_{\text{дис.}}$ - масса CaO растворившегося в жидкой фазе; $m(\text{CaO})_{\text{фос.}}$ - масса CaO содержащегося в концентрате; m_f - масса фильтрата; $\% \text{CaO}_{(t)}$ - содержание CaO в жидкой фазе в момент времени t ; m_{Ai} - масса исходной жидкой фазы; $\%(\text{CaO})_{(t=0)}$ - содержание CaO в жидкой фазе в момент времени ($t = 0$); m_p - масса концентрата; $\% (\text{CaO})_{\text{фос.}}$ - содержание CaO в концентрате.



Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки по растворению концентрата в технической фосфорной кислоте

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Переработка фосфоритовых руд месторождения

Риват методом флотации

Фосфатное сырьё, является основой развития промышленности фосфорных и сложных удобрений и фосфорсодержащих продуктов и играет важную роль в народном хозяйстве, являясь сырьевой базой для получения минеральных удобрений - главного источника повышения эффективности сельского хозяйства.

Фосфориты являются важными полезными ископаемыми, которые добываются как сырьё для производства минеральных удобрений. Одни исследователи относят к фосфоритам породы с содержанием P_4O_{10} от 5 % и выше, другие от 18 % и выше. Фосфорит - осадочная горная порода, состоящая преимущественно из фосфатных минералов группы апатита, находящихся в скрыто - или микрокристаллической форме. Кроме фосфатов кальция, в состав фосфоритов входят нефосфатные минералы: доломит, кальцит, кварц, халцедон, глауконит; в меньшей мере - глинистые минералы, алюмосиликаты, железистые минералы (пирит, лимонит), органические вещества.

Одним из перспективных методов обогащения фосфоритных руд является промывка и флотация. К перспективным методам переработки и обогащения фосфоритов относят разделение в тяжелых суспензиях, сортировку, термическую обработку, магнитную сепарацию, бактериальное выщелачивание. В схемы также включены вспомогательные операции – дробление, грохочение, измельчение, обесшламливание, фильтрация и сушка. Большое разнообразие технологических типов фосфоритовых руд привело к распространению комбинированных схем обогащения. Так, извлечение фосфатных минералов из хвостов основного процесса промывки увеличивает общее извлечение P_2O_5 и способствует повышению комплексности использования фосфатного сырья.

Для технологического изучения фосфоритов особенно важное значение приобретают минералогия, текстурно-структурные особенности и физико-химические свойства прочих нефосфатных минералов.

В литературных источниках фосфориты Средней Азии подразделяют на две генетические группы: аутигенные и аллотигенные. Руды представляют собой известково-песчаную или глинисто-песчаную породу, содержащую преимущественно переотложенные фосфатные зерна размером 0,1-1,0 мм. Количество зерен колеблется в пределах 25-60 %. Псефитовый тип распространён на Гулиобском, Риватском, Каратагском и других месторождениях. Обычно эти фосфориты сложены фосфатными зернами (от 2 до 4-5 мм), форма последних округлая, реже - неправильная. Из нефосфатных компонентов преобладает кварц с незначительной примесью полевых шпатов.

В Республике Таджикистан минералогический потенциал фосфатных руд сосредоточен на 4-х месторождениях Зидды, Риват, Каратаг, Хочильёр и составляет в сумме около 30 млн. тонн. На этих объектах содержание P_2O_5 в фосфоритовых рудах колеблется от 5,7 до 12,5 % и вполне может быть использовано в качестве технологического сырья для получения минеральных концентратов и изготовления фосфорных минеральных удобрений (суперфосфата, аммофоса и нитроаммофоса).

Минералогическое направление в изучении вещественного состава фосфоритов заключается, прежде всего, в диагностике и изучении слагающих их минералов. Традиционные химические, петрографические, гранулометрические анализы, хотя и остаются главными при изучении фосфоритов, но они не дают возможность проникновения вглубь структуры минералов, и для этой цели особое значение имеют физические и физико-химические методы, которым уделяется все большее внимание при изучении вещественного состава фосфоритов. Поэтому знание вещественного состава фосфатного сырья для технологической переработки имеет не меньшее значение.

В последние годы в связи с резким повышением цен на минеральные удобрения значительно сократилась их поставка в Республику Таджикистан.

Одной из основных задач, стоящих перед экономикой Таджикистана, является обеспечение сельского хозяйства удобрениями из местных сырьевых источников. Этой задаче и посвящена данная работа. Исследования проводились на бедной по содержанию фосфорита руде, а именно на руде Риватского фосфорсодержащего месторождения.

Минералогический анализ средней пробы фосфатной руды показал, что в составе руды имеются кварц-фосфоритовые песчаники желтовато-серого цвета с включением зерен и редких желваков фосфоритов, мелкозернистого кварца и глинистой фракции. Содержание P_2O_5 в исходной пробе составляет 5,7- 6,5 %.

Одним из методов переработки фосфатных руд является флотационный.

Проведенный ситовой анализ дробленной до -2 мм руды показал, что нельзя отдать предпочтение по содержанию P_2O_5 какому-нибудь из анализируемых классов, то есть грохочение не позволяет получить готовый концентрат (табл.3.1).

Проведены исследования по флотации данной руды. Различные режимы отмывки исходной руды с целью удаления глинистых материалов с последующей флотацией не показали значительного улучшения технологических показателей. Флотация велась в щелочной среде, создаваемой содой. На основании проведенных предварительных исследований по флотации были подобраны следующие условия: тонина помола составила 50% класса «-0,063 мм»; для создания pH среды использовалась сода (1,5 кг/т), которая подавалась в голову флотации; для депрессии пустой породы подавалось жидкое стекло (1,5 кг/т) в голову флотации вместе с содой.

Дробная подача реагентов значительно улучшает показатели флотации. Поэтому проводились две основные и две контрольные флотации. В качестве анионоактивных реагентов-собирателей для флотации фосфатсодержащих руд применяют дешевые и доступные смеси талового масла с керосином.

Таблица 3.1

Распределение фосфатов по классам крупности

Класс	Выход		Содержание P ₂ O ₅ , %	Извлечение P ₂ O ₅ , %
	Г	%		
+2,5	10	10	4,0	6,2
-2,5+1,0	6	6	4,2	3,9
-1,0+0,63	5,5	5,5	5,7	4,8
-0,63+0,40	7,5	7,5	5,7	6,6
-0,40+0,20	38,7	38,7	6,2	37,0
-0,20+0,1	23,4	23,4	8,4	30,3
-0,1+0,063	3,9	3,9	10,6	6,4
-0,063	5	5	6,3	4,8
Исх.руда	100	100	6,5	100

Расход керосина варьировал от 1 до 3 кг/т. Из полученных данных установлено, что расход керосина 3 кг/т является оптимальным.

Результаты флотации в открытом цикле представлены в табл. 3.2. Исследуемая технологическая схема представлена на рис. 3.1.

Таблица 3.2

Результаты флотации руды с использованием керосина

Наименование Продуктов	Выход		Содержание P ₂ O ₅	Извлечение %	Условия опытов
	Г	%			
Концентрат перечистки	15	6,05	16,61	18,76	Сода-1,5 кг/т Жидкое стекло -1 кг/т Таловое масло- 2 кг/т Керосин- 2,5 кг/т
Концентрат 2 основной флотации	32	12,90	24,24	58,39	
Промежуточный продукт перечистки.	16	6,45	10,71	12,90	
Промежуточный продукт 2 контрольной флотации.	12	4,84	9,57	8,65	
Хвосты	173	69,76	0,10	1,30	
Руда	248	100,0	5,4	100,00	

При этом получен концентрат II основной флотации с содержанием в нем P₂O₅ – 24,2 %, который может быть сырьем для получения фосфорных удобрений. Содержание P₂O₅ в хвостах составляет 0,10 %. Концентраты I

основной флотации и I промежуточный продукт контрольной флотации подвергались перечистке.

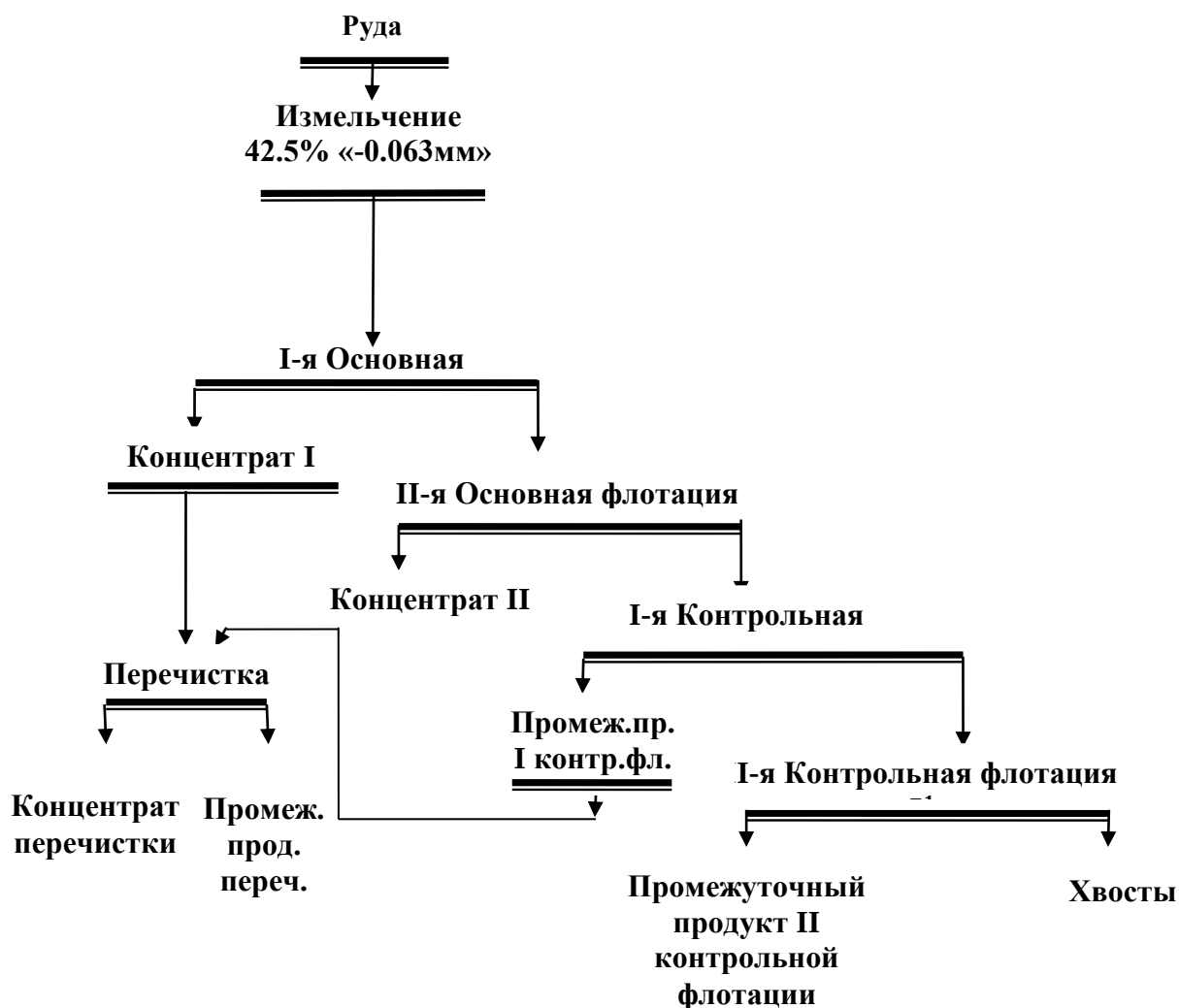


Рисунок 3.1. Схема флотации руды в оптимальном режиме

Для технологического изучения фосфоритов особенно важное значение приобретают минералогия, текстурно-структурные особенности и физико-химические свойства прочих нефосфатных минералов и прежде всего тех, которые образуют вредные примеси.

Результаты исследования химического состава основных концентратов процесса флотации методом ВДРФ приводятся в табл.3.3.

Как видно из таблицы, содержание основного компонента - P_2O_5 в обогащённом концентрате руды месторождения Риват составляет 20,7 %.

Таблица 3.3

Химический состав основных продуктов процесса флотации методом
ВДРФ на спектрометре S8 TIGER.

Продукты	Выход, г	ППП	Химический состав, %										
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Исх.руда Риват		6,02	0,33	0,49	3,23	65,66	6,07	4,76	0,94	11,18	0,15	0,10	1,06
Фосфорит-я мука	25	9,46	1,06	1,08	1,95	18,96	20,76	9,61	0,38	34,40	0,08	0,11	2,15
Концентрат I основной	10	11,5	0,52	1,54	7,87	49,07	6,36	4,35	1,12	12,22	0,35	0,12	4,99
Концентрат II основной	28	10,14	0,71	0,90	4,55	29,93	15,57	8,33	0,70	25,97	0,24	0,16	2,80
Концентрат II основной (повторный опыт)	27	9,95	1,20	0,59	3,17	26,57	17,22	9,07	0,68	28,65	0,23	0,17	2,50

Первостепенную роль играют железосодержащие минералы фосфоритов: гидроокисные, глауконит, пирит и др. В данном случае увеличение оксида серы (SO₃) и оксида кальция (CaO) в фосфоритных концентратах (Концентрат II основной) и снижение их доли в кварцевом концентрате (Концентрат I основной) и фосфоритовой муке свидетельствуют о присутствии сульфата кальция в составе фосфоритного минерала. В тоже время характер распределения оксида железа (Fe₂O₃) и оксида магния (MgO) в фосфоритовом и кварцевом концентрате, а именно возрастание их количества в последнем указывает, что эти соединения не входят в состав минералов, составляющих фосфориты изученного месторождения.

Количество PPP (потери при прокаливании) полученных при предварительной подготовке проб можно определить по количеству выделившегося углерода в виде CO или CO₂, что свидетельствует о количестве карбонатов в составе изученных минералов. Как видно из данных табл. 3.3, во всех случаях потеря при прокаливании концентратов составляет на 40 % выше

потери массы от исходной руды. Этот факт, а также присутствие кальция и магния в концентратах свидетельствуют о присутствии карбонатов и сульфатов в исследуемых фосфоритных минералах таджикской депрессии.

Давно известно, что высокой железистостью отличаются фосфориты, и это до сих пор пока остаётся главным препятствием их использования для химической переработки на удобрения. Микрозернистые фосфориты, например, Каратагские, наоборот, имеют тенденцию к возрастанию оксида железа в концентрате при флотационном обогащении.

Из других вредных минералов фосфоритных руд особо должны быть отмечены сульфаты, карбонаты и алюминаты. Большие технологические трудности создаёт магний. Как карбонаты, так и полуторные оксиды вызывают повышенный расход кислоты при сернокислотной переработке, что снижает экономичность и усложняет технологический процесс.

Следует отметить, что примеси в фосфоритах имеют не только вредное значение, но могут приобретать роль попутных полезных компонентов. В минералогическом составе наблюдается присутствие ионов калия, марганца, что является полезными микроэлементами для роста растений.

3.2. Влияние собирателя (олеиновой кислоты) на процесс флотации руды месторождения Риват

Известно, что при флотации минералов, имеющих в своей кристаллической решетке в качестве катионов щелочноземельные металлы, а также при флотации некоторых окисленных минералов нашли широкое применение реагенты с карбоксильной солидофильной группой (олеиновая кислота, олеат натрия и др.). Целью данного исследования явилась разработка технологии обогащения фосфоритовой руды Риватского месторождения с применением олеиновой кислоты и получение концентратов, используемых для получения суперфосфата. Исследования проводились в открытом цикле. В качестве собирателя олеиновая кислота применяется шире, чем другие реагенты подобного состава. Олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$) – бесцветная

маслообразная жидкость, не имеющая вкуса и запаха. На воздухе олеиновая кислота быстро окисляется и полимеризуется, в результате приобретает желтую окраску. Углеродородный радикал этого соединения составляет аполярную часть молекулы и отличается практически полным отсутствием взаимодействия с водой.

В связи с этим было решено приготовить и применить эмульсию олеиновой кислоты с щелочью NaOH (1:0,05). Применение для флотации олеиновой кислоты в щелочной пульпе с едким натром равноценно применению олеата натрия. Олеиновая кислота и олеат натрия в настоящее время применяют при флотации несulfидных руд, в том числе для флотации фосфоритов, апатитов и других руд.

Содержание P_2O_5 в исходной пробе составляло 4,1-5,85 %. Флотация велась в щелочной среде, создаваемой содой. Для депрессии минералов пустой породы использовалось жидкое стекло. Для повышения извлечения P_2O_5 нами использовалась смесь олеиновой кислоты с керосином. Расход керосина 3 кг/т является оптимальным.

На основании проведенных предварительных исследований по флотации были подобраны следующие условия: тонина помола 50 %, класса -0,063 мм. Для создания рН среды использовалась сода (2 кг/т), которая подавалась в голову флотации совместно с жидким стеклом (1 кг/т). Расход олеиновой кислоты варьировался от 2 кг/т до 4 кг/т.

Разработанный реагентный режим позволил получить кондиционный фосфоритовый концентрат, в котором содержание P_2O_5 варьировалось от 27,66 до 28,32 % с извлечением из него 82,35-88,7 %. Содержание P_2O_5 в хвостах составляло от 0,13 до 0,51 %. Из полученных данных установлено, что расход олеиновой кислоты 3 кг/т является оптимальным.

Результаты флотации в открытом цикле представлены в таблице 3.4.

Технологическая схема флотации представлена на рис. 3.2.

Таблица 3.4

Флотация фосфоритной руды с олеиновой кислотой в открытом цикле с двумя
перечистками концентрата

Наименование продуктов	Выход, (γ)		Содержание (β) P_2O_5 , %	Извлечение P_2O_5 , %	Условия опыта
	Г	%			
Концентрат I	32	13,17	28,32	75,30	Сода-2кг/т Ж.ст.-1кг/т Ол.к-та.-2,0 кг/т Керосин-3 кг/т Сос.м.-240г/т
Пр.пр. I переч.	12	4,94	5,79	5,79	
Пр.пр. II переч.	9	3,70	14,54	10,86	
Хвосты I	190	78,19	0,51	8,05	
Руда	243	100	4,95	100	
Концентрат II	28	11,34	28,32	58,60	Сода-2кг/т Ж.ст.-1кг/т Ол.к-та.-2,5 кг/т Керосин-3 кг/т Сос.м.-240г/т
Пр.пр. I переч.	31	12,55	5,10	11,68	
Пр.пр. II переч.	16	6,48	22,45	26,55	
Хвосты II	172	69,64	0,25	3,17	
Руда	247	100	5,48	100	
Концентрат III	40	16,13	28,32	88,68	Сода-2кг/т Ж.ст.-1кг/т Ол.к-та.-3,0 кг/т Керосин-3 кг/т Сос.м.-240г/т
Пр.пр. I переч.	16	6,45	2,96	3,71	
Пр.пр. II переч.	5	2,02	10,08	3,95	
Хвосты III	187	75,4	0,25	3,66	
Руда	248	100	5,15	100	
Концентрат IV	40	16,13	27,66	83,74	Сода-2кг/т Ж.ст.-1кг/т Ол.к-та.-3,5 кг/т Керосин-3 кг/т Сос.м.-240г/т
Пр.пр. I переч.	21	8,46	5,15	8,18	
Пр.пр. II переч.	5	2,02	16,58	6,29	
Хвосты IV	182	73,39	0,13	1,79	
Руда	248	100	5,33	100	
Концентрат V	40	16,33	28,17	82,35	Сода-2кг/т Ж.ст.-1кг/т Ол.к-та.-4,0 кг/т Керосин-3 кг/т Сос.м.-240г/т
Пр.пр. I переч.	12	4,9	4,08	3,58	
Пр.пр. II переч.	10	4,08	12,86	9,39	
Хвосты V	183	74,69	0,35	4,68	
Руда	245	100	5,60	100	
Исходная руда			4,34		

Таким образом, проведёнными исследованиями подтверждена возможность получения фосфоритовых концентратов с помощью олеиновой кислоты для руды Риватского месторождения.



Рисунок 3.2. Технологическая схема флотации фосфоритной руды

Фосфоритные руды Риватского месторождения, несмотря на низкие содержания основного компонента (P_2O_5 5-7 %) дают концентрат обогащения 28,3 %, при извлечений 89 %, которые удовлетворяют требования промышленности для изготовления фосфорных минеральных удобрений. Присутствие в них биогенных микроэлементов положительно сказываются на качество получаемых фосфорных удобрений.

3.3. Рентгенофазовый анализ исходной фосфоритной руды и продуктов его обогащения

Нами в лабораторных условиях проведены опыты по флотационному обогащению фосфорсодержащей руды месторождения Риват. В результате флотации руды был получен концентрат (фосфоритовая мука) и промежуточные продукты.

Минералогический состав исходной и продуктов флотации определяли физико-химическим методом на высокотехнологичном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном (ВДРФ) спектрометре S8 TIGER (Германия).

Подготовка проб для ВДРФ осуществляется методом сплавления. Растворение и разложение части пробы с помощью флюса (плавня) и получение однородного стекла полностью нивелируют эффекты, связанные с размером частиц и неоднородностью пробы. Метод сплавления имеет ряд преимуществ и позволяет: а - разбавление пробы для уменьшения матричных эффектов; б - вводить дополнительные вещества типа поглотителей или внутренних стандартов для уменьшения, или компенсирования матричных эффектов; в - возможность подготовки стандартных образцов требуемого состава.

По существу, процедура сплавления состоит в нагревании смеси пробы с флюсом при высокой температуре (от 800 до 1200°C), флюс при этом расплавляется, и происходит растворение пробы. В целом состав и условия охлаждения должны быть такими, чтобы после охлаждения конечный продукт представлял собой единую стеклофазу. Нагревание смеси пробы с флюсом проводили на специальных установках в тиглях из платиновых сплавов.

Подготовка проб на спектрометре S8 TIGER по получению сплавленных дисков согласно программе Geo-Quant включает следующие шаги: определение потери массы - потери при прокаливании (ППП) и добавление флюса в исследуемый образец. Флюс состоит из 3,14 г тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и 3,14 г метабората лития (LiBO_2).

Рентгеновские порошковые дифрактограммы исходных фосфоритных

руд, продуктов промежуточного обогащения и конечных продуктов обогащения руд приведены на рисунках 3.3 – 3.6.

На рисунке 3.3. представлены рентгенограммы исходной фосфоритной руды месторождения Риват. Как видно из рентгенограммы исходной фосфоритной руды, основными минералами, присутствующими в нем, являются: кварц и карбонат-фторапатит.

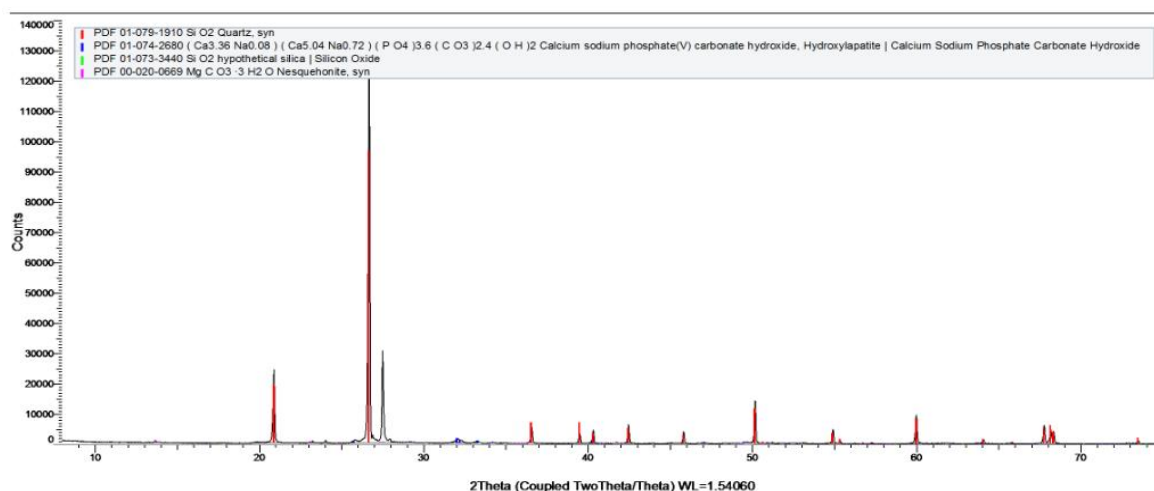


Рисунок 3.3. Рентгеновская дифрактограмма исходной фосфоритовой руды месторождения Риват

Из минералогического состава фосфоритных руд исследуемых месторождений чётко видно, что у фосфоритной руды месторождения Риват содержание SiO_2 больше, чем других минералов, что говорит о преобладании кварцевых минералов в данном сырье. Как видно из данных рис.3.4, после обогащения содержание SiO_2 заметно снижается.

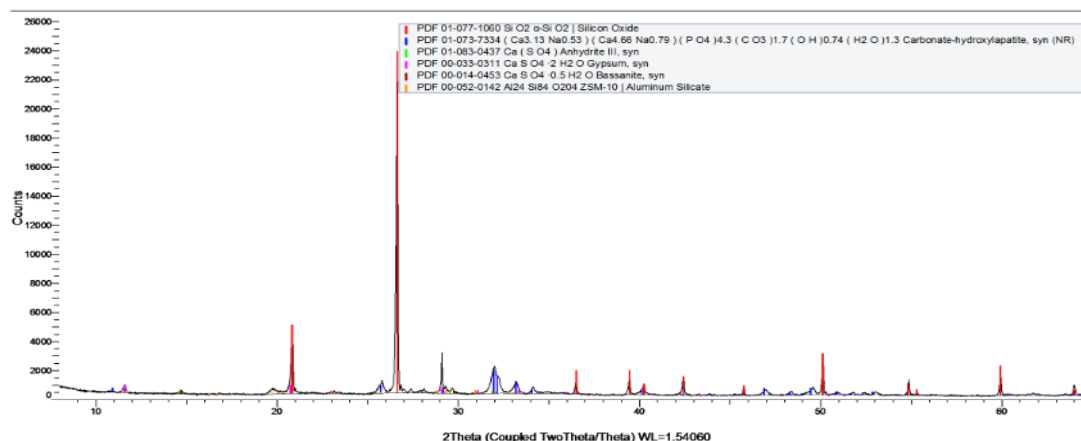


Рисунок 3.4. Рентгеновская дифрактограмма промежуточного продукта флотации фосфоритных руд месторождения Риват

В результате исследования вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получены дифрактограммы, где присутствуют пики всех фаз, входящих в состав образца.

На рисунке 3.5 представлены рентгенограммы концентрата (фосфоритовая мука), полученные при оптимальных условиях флотации руд Риватского месторождения. Как видно из данных рентгеновской дифрактограммы, содержание основного компонента P_2O_5 в концентрате после таковой схемы обогащения растёт. Особенно четко диагностируется карбонат-флюороапатит, который выдает характерные пики в области 26° , $29-34^\circ$.

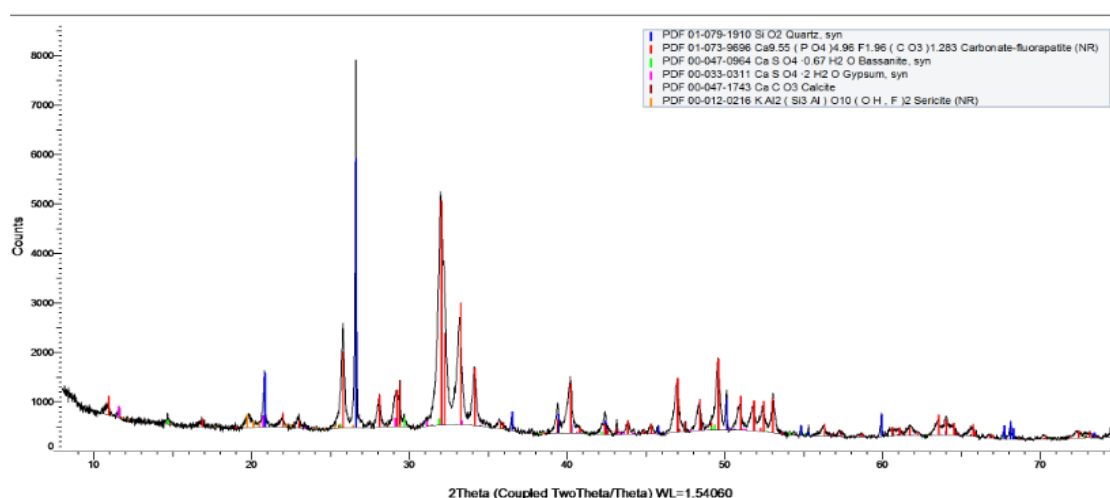


Рисунок 3.5. Рентгеновская дифрактограмма концентрата фосфоритовой руды месторождения Риват

На рисунке 3.6 представлены дифрактограммы хвостов флотации фосфоритных руд Риватского месторождения.

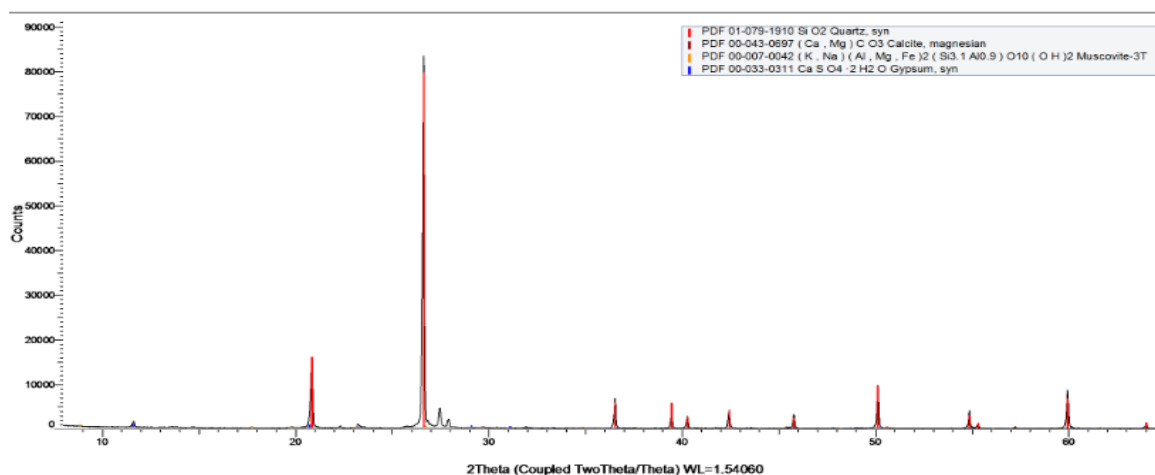


Рисунок 3.6. Рентгеновская дифрактограмма хвостов флотации

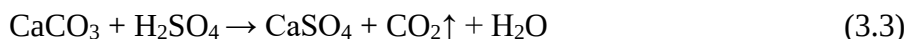
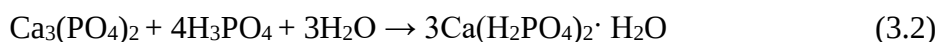
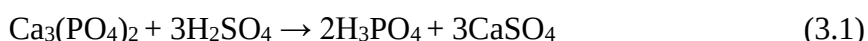
Как видно из рисунка, линии фосфорита отсутствуют в хвостах флотации, это объясняется тем, что при флотации минералы фосфоритов извлекаются в концентрат.

Таким образом, рентгеновская дифрактометрия выявляет особенности поэтапного разложения исходных фосфоритных руд на различных этапах технологической обработки и обогащения.

3.4. Изучение сернокислотного разложения фосфоритовой муки и расчет значений термодинамических функций процесса

В данной части работы изучен процесс сернокислотного разложения фосфоритного концентрата месторождения Риват. В качестве объекта исследований был использован концентрат, полученный методом флотационного обогащения. Содержание оксида фосфора в концентрате составляет 26 %. Рентгенофазовый анализ концентрата на приборе спектрометре S8 TIGER указывает на наличие минерала карбоната-фторапатита ($\text{Ca}_{9.55}(\text{PO}_4)_{4.96}\text{F}_{1.96}(\text{CO}_3)_{1.283}$). В виде примесных минералов также присутствуют кварц (SiO_2), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) и кальцит (CaCO_3) (рис. 3.5) на что указывают основные базальные рефлексy на рентгенограммах.

В основе процесса сернокислотного разложения концентрата лежат следующие реакции:



Для определения возможности протекания представленных реакций был проведен расчет термодинамических функций процесса сернокислотного разложения концентрата. В таблице 3.5 приведены исходные значения термодинамических функций для компонентов, участвующих в реакциях (3.1) - (3.5). Результаты расчета термодинамических функций для процесса

сернокислотного разложения фосфоритного концентрата приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.5

Значения термодинамических функций исходных веществ и продуктов реакции

Вещество	$-\Delta H_f^\circ$, Дж/моль	ΔS_f° , Дж/(моль·К)	$C_p = f(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	4125000	240,9	201,8	166	-20,92
H_2SO_4	811300	156,90	-	-	-
$\text{H}_3(\text{PO}_4)_2$	1271940	200,83	-	-	-
CaSO_4	1424000	106,7	70,21	98,74	-
H_2O	285840	69,96	-	-	-
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3418000	259,8	-	-	-
CaCO_3	1206830	91,71	104,52	21,92	-25,94
CO_2	393510	213,66	44,14	9,04	-8,54
CaF_2	1214000	68,87	59,83	30,46	1,96
HF	268610	173,51	27,7	2,93	-
SiO_2	859300	42,09	46,94	34,31	-11,3
SiF_4	1548000	281,6	91,46	13,26	-19,66

Таблица 3.6

Значения термодинамических функций сернокислотного разложения компонентов фосфоритовой руды

1. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$				
T, К	298	323	343	363
$-\Delta H_r$, Дж/моль	256980	255205,07	253783,54	252351,96
ΔS_r , Дж/(моль·К)	10,16	15,88	20,15	24,21
$-\Delta G_r$, кДж/моль	260,01	260,33	260,69	261,14
$\ln K_p$	104,99	96,99	91,46	86,57
K_p	$3,97 \cdot 10^{45}$	$1,33 \cdot 10^{42}$	$5,26 \cdot 10^{39}$	$3,95 \cdot 10^{37}$
2. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
T, К	298	323	343	363

- ΔH_r , Дж/моль	183720	189510,22	194274,13	199146,05
ΔS_r , Дж/(моль·К)	- 474,7	- 493,35	- 507,66	-521,47
- ΔG_r , кДж	42,26	30,16	20,15	9,85
$\ln K_p$	17,065	11,2352	7,07	3,27
K_p	$2,5 \cdot 10^7$	$7,57 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^3$	$2,63 \cdot 10^1$
3. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	85220	83855,83	82773,29	81691,02
ΔS_r , Дж/(моль·К)	141,71	146,11	149,36	152,42
- ΔG_r , кДж	127,45	131,05	134,00	137,02
$\ln K_p$	51,47	48,83	47,02	45,43
K_p	$2,25 \cdot 10^{22}$	$1,61 \cdot 10^{21}$	$2,63 \cdot 10^{20}$	$5,37 \cdot 10^{19}$
4. $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	-64080	-66249,10	-68023,09	-69830,64
ΔS_r , Дж/(моль·К)	227,95	234,94	240,27	245,88
- ΔG_r , кДж	3,85	9,64	14,39	19,25
$\ln K_p$	1,55	3,59	5,05	6,38
K_p	4,71	36,23	156,02	589,93
5. $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	185940	188068,51	189763,28	191454,52
ΔS_r , Дж/(моль·К)	-315,15	-322,01	-327,09	-331,89
- ΔG_r , кДж	92,03	84,06	77,57	70,99
$\ln K_p$	37,16	31,32	27,21	23,53
K_p	$1,37 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{13}$	$6,56 \cdot 10^{11}$	$1,66 \cdot 10^{10}$

Согласно термодинамическим расчетам, проведенным с использованием метода Темкина-Шварцмана, все компоненты взаимодействуют с H_2SO_4 уже при комнатной температуре. В результате взаимодействия компонентов концентрата с серной кислотой сначала образуются свободная фосфорная

кислота и другие побочные продукты, затем происходит разложение фосфата накопившейся фосфорной кислотой, что способствует образованию целевого продукта.

Как показывают проведенные расчеты, все реакции протекают необратимо. Оптимальной температурой проведения процесса является 298 К. В совокупности процесс сернокислотного разложения концентрата является экзотермическим.

Процесс взаимодействия компонентов концентрата с серной кислотой является самопроизвольным (рисунки 3.7 и 3.8), но при этом повышение температуры по-разному действует на отдельные реакции. С повышением температуры в первой стадии при взаимодействии серной кислоты с фосфатом кальция энергия Гиббса уменьшается незначительно, но при этом энергия Гиббса увеличивается во второй стадии при взаимодействии ортофосфорной кислоты с фосфатом кальция. Увеличение температуры также благоприятно действует на побочные реакции (первая и вторая реакции), что увеличивает полноту разложения этих компонентов. С другой стороны, увеличение температуры неблагоприятно действует на процесс сернокислотного разложения в целом.

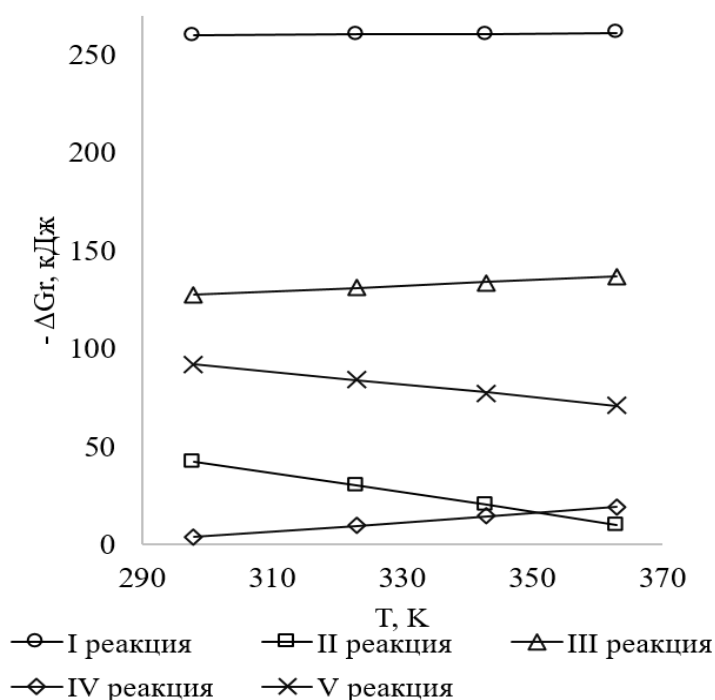


Рисунок 3.7. Зависимость энергии Гиббса от температуры.

Таким образом, согласно термодинамическому расчету разложение компонентов концентрата серной кислотой протекает самопроизвольно без предварительных термических или химических активаций.

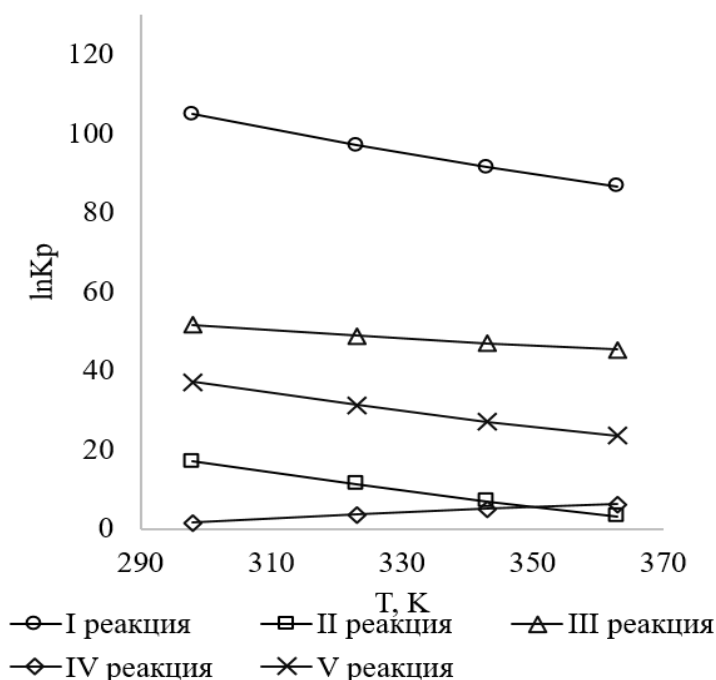


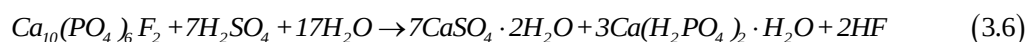
Рисунок 3.8. Зависимость константы равновесия от температуры.

Для подтверждения проведенных термодинамических расчетов было проведено экспериментальное исследование влияния температуры на процесс сернокислотного разложения и количества оставшего оксида фосфора (V) в интервале 298-343 К. Как показывают расчеты, с увеличением температуры от 323 до 343 К содержание оставшего оксида фосфора (V) в фильтре после сернокислотного разложения уменьшается от 9,74 до 5,84 %. При температуре 298 К этот показатель составляет 3,80 %, что также свидетельствует о нецелесообразности проведения процесса при более высоких температурах.

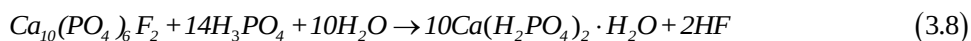
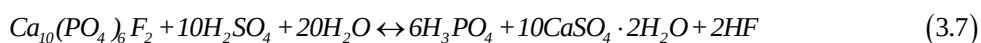
3.5. Исследование кинетики растворения фосфоритного концентрата Риватского месторождения

Фосфатная руда является основным сырьем при производстве многих химических продуктов, наиболее важные из которых – фосфорные удобрения. Процесс производства фосфорного удобрения осуществляется мокрым способом, который заключается в воздействии на фосфоритную породу серной

и фосфорной кислотами. Эти кислоты можно вводить как одновременно, так и последовательно. Основная реакция мокрого процесса получения фосфорного удобрения (суперфосфата) следующая:



Это уравнение является суммарной реакцией процесса и ее можно лучше понять, записав две отдельные стадии:



На первом этапе при взаимодействии серной кислоты с фторапатитом образуется фосфорная кислота. На втором этапе фторапатит растворяют в фосфорной кислоте с получением монокальцийфосфата. Это может произойти в любой момент времени, когда будет дефицит серной кислоты. Вероятно, реакция идет мгновенно на границе раздела между твердой фазой фосфатных частиц и жидкой фазой фосфорной кислоты.

Кинетика химических реакций, протекающих в гетерогенных химических системах, имеет специфические характеристики. Целью данного исследования является определение этих особенностей и выявление последовательности реакций, идущих в системе, и предложение методологии анализа кинетики данной гетерогенной реакции. Гетерогенный характер данного процесса обусловлен тем, что на границе раздела фаз протекает несколько реакций, ограничивающих и разделяющих различные фазы реакционной системы. При изучении гетерогенного процесса также важную роль играет форма и размеры реагентов и продуктов реакции, которые определяют объем межфазных зон и их возможное изменение.

Практические применения гетерогенной кинетики процесса взаимодействия минеральных кислот и фосфатной руды многочисленны и разнообразны. Перед использованием любой фосфатной руды для производства удобрения необходимо провести кинетическое исследование, чтобы определить оптимальные параметры. Как упоминалось выше в уравнении (3.6), обработка или растворение природного фосфата в серной кислоте протекает в две стадии.

Из уравнения (3.8) следует, что превращение фторапатита в монокальцийфосфат является самой медленной (лимитирующей) стадией процесса, и оно определяет скорость всего процесса. При этом достигается максимальное значение растворимости фторапатита в фосфорной кислоте, потому что межфазное взаимодействие твердое тело-жидкость, которое пренебрегают, блокирует реакцию. Ранее нами были исследованы термодинамические показатели этих стадий. Как показывают проведенные расчеты, вторая стадия больше всего зависит от температуры. Для определения оптимальных рабочих условий, близких к используемым в промышленности, позволяющих исследовать реакцию (3.8), нами были выбраны такие параметры как скорость перемешивания (300, 500 и 700 об/мин), концентрация фосфорного ангидрида (25, 30 и 35 % P_2O_5) и температура (60, 70 и 80 °C). Кинетическое исследование растворения фосфатной руды в фосфорной кислоте (3) может быть выведено практически по изменению скорости растворения α в зависимости от времени. Образующийся при реакции (3.8) монокальцийфосфат является растворимым веществом и переходит в раствор (фильтрат). Его диссоциация происходит по уравнению:



Скорости взаимодействия (3.8) можно отслеживать по изменению содержания CaO в фильтрате, определяемым методом атомной абсорбции.

Влияние скорости перемешивания. Механическое перемешивание - средство для создания и ускорения массо- и теплообмена в пределах одной и той же фазы или между различными присутствующими фазами. Одна из трудностей реализации этих методов заключается в том, что часто их не учитывают при спроектировании и эксплуатации в производстве, так как мало влияют на процесс. Однако нами было исследовано влияние этого параметра на кинетику растворения фосфатного концентрата. Результаты исследования зависимости степени растворения от времени и скорости перемешивания (а), а также их линеаризации (б) проиллюстрированы на рисунке 3.9.

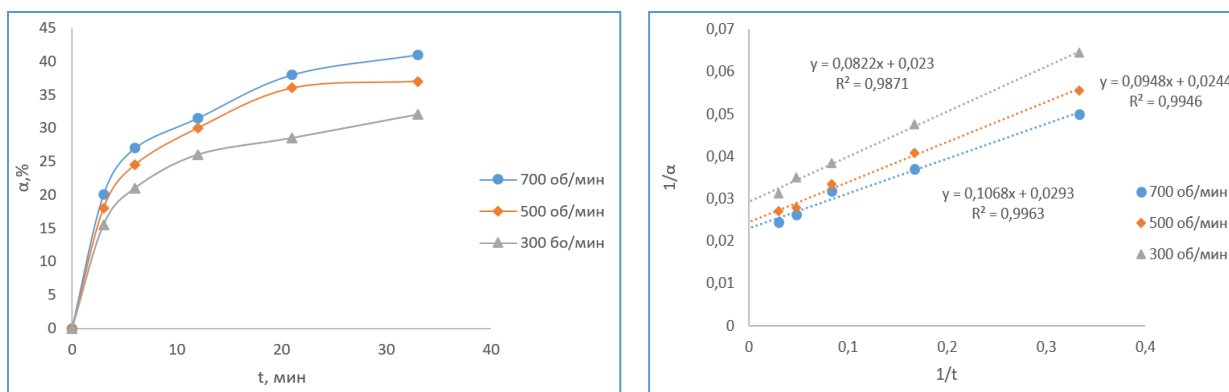


Рисунок 3.9. Зависимости степени растворения фосфоритного концентрата от времени и скорости перемешивания в прямых (а) и обратных координатах (б)

Как видно из кривых (а), при увеличении скорости перемешивания увеличивается скорость растворения фосфатного концентрата. При этом максимальная скорость растворения наблюдается до трех минут. Из линеаризованных зависимостей (б) определили максимальное значение степени растворения при исследуемых условиях. Максимальное значение составляет 34,13 %, 40,98 % и 43,48 % для 300, 500 и 700 об/ мин, соответственно.

Влияние концентрации фосфорной кислоты. Нами было исследовано растворение фосфатного концентрата в зависимости от концентрации фосфорной кислоты при скорости перемешивания 300 об/мин и температуре 60°C. Полученные результаты в прямых ($\alpha=f(t)$) и обратных ($1/\alpha=f(1/t)$) координатах представлены на рисунке 3.10.

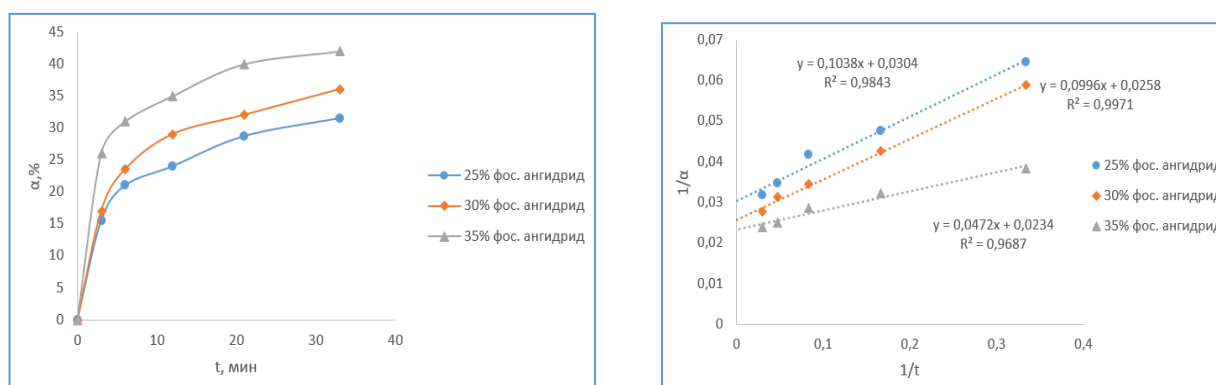


Рисунок 3.10. Зависимости степени растворения фосфоритного концентрата от времени и концентрации фосфорной кислоты в прямых (а) и обратных координатах (б)

Как видно из зависимостей (а), при увеличении концентрации фосфорной кислоты (фосфатного ангидрида) увеличивается степень растворения

концентрата. При повышении концентрации фосфатной кислоты от 25 % до 35 % в течение 33 минут степень разложения концентрата увеличивается в 1,3 раза. Уравнение зависимостей в обратных координатах (б) показывает, что кривые выходят на плато при 32,89 %, 38,76 % и 42,74 % соответствующий содержанию фосфатного ангидрида 25, 30 и 35 %.

Влияние температуры. Также нами было исследовано растворение концентрата в зависимости от времени и температуры. Полученные результаты по растворению в зависимости от времени и температуры в прямых ($\alpha=f(t)$) и обратных ($1/\alpha=f(1/t)$) координатах проиллюстрированы на рисунке 3.11.

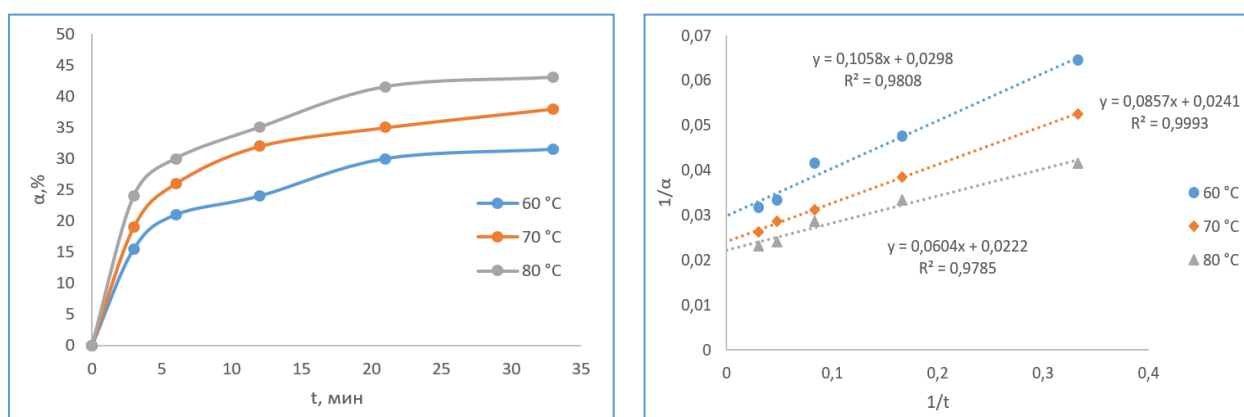


Рисунок 3.11. Зависимости степени растворения фосфоритного концентрата от времени и температуры в прямых (а) и обратных координатах (б)

Как видно из рисунка (а), повышение температуры благоприятно влияет на скорость растворения фосфатного концентрата. Скорость разложения максимальна в первые три минуты, а затем постепенно уменьшается. Из графика зависимостей в обратных координатах (б) видно, что зависимости хорошо коррелируются ($R^2 > 0.97$). Максимальное значение степени растворения при исследуемых значениях температуры 60, 70 и 80 °C составляет 33,56 %, 41,49 % и 45,05 %, соответственно.

3.6. Математическая модель процесса кислотного разложения фосфоритного концентрата

Изучение гетерогенных процессов в системе «жидкость–твёрдое тело» до сих пор остается актуальным и их эффективное практическое применение

является одной из основных задач современной химической технологии. Растворение фосфорита в минеральных кислотах относится к таким процессам и из-за сложности растворения остается малоизученным. Тем не менее, существуют несколько различных опубликованных материалов по кинетической модели, дающие разные выражения скорости в зависимости от времени.

Чтобы лучше представить скорость разложения как функцию от времени, подходящей математической моделью для представления растворения является модель сжимающегося ядра [12-20] с интегрированным выражением,

$$1-(1-X)^{1/3}=k \cdot t$$

где X - доля прореагировавшего, k - кинетическая постоянная и время t . Эта зависимость графически представлена на рисунке 3.12. Принцип этой модели - зерно фосфата начального размера и его площадь поверхности раздела зависит только от X . Различные кривые $X = f(t)$ могут быть выведены из одной в другую, изменяя переменную от t до $k \cdot t$ [12]. Расчет становится простым. Предположим, что имеем дело со сферами начального радиуса r_0 , радиус в момент времени t равен $r = r_0 - k \cdot t$, это также скорость, с которой уменьшается размер зерна.

Если введем коэффициент конверсии, то получим: $1 - X = m/m_0 = (r/r_0)^3$ если m_0 и m - массы сфер при $t = 0$ и t

$$1 - X = (1 - k \cdot t/r_0)^3.$$

Очень легко можем проверить следующую формулу: $1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t/r_0$.

Скорость реакции будет записана в следующем виде:

$$dX/dt = (3k/r_0) (1 - X)^{2/3}.$$

Этот закон скорости подобен гомогенной реакции порядка $2/3$.

Параметры, выбранные для определения константы скорости и энергии активации: скорость перемешивания = 300 об/мин, 25 % P_2O_5 и температура = 60, 70 и 80 °C.

Константы скорости k определяем из кривых, дающих $1-(1-X)^{1/3}$, как функцию времени, которая должна быть линейной; наклон линий дает

константы скорости для каждой температуры. Чтобы определить энергию активации E_a растворения фосфатного концентрата строим график зависимости $\ln(k_i)$ от температуры в обратных координатах ($1000/T$). Полученные результаты проиллюстрированы на рисунке 3.13.

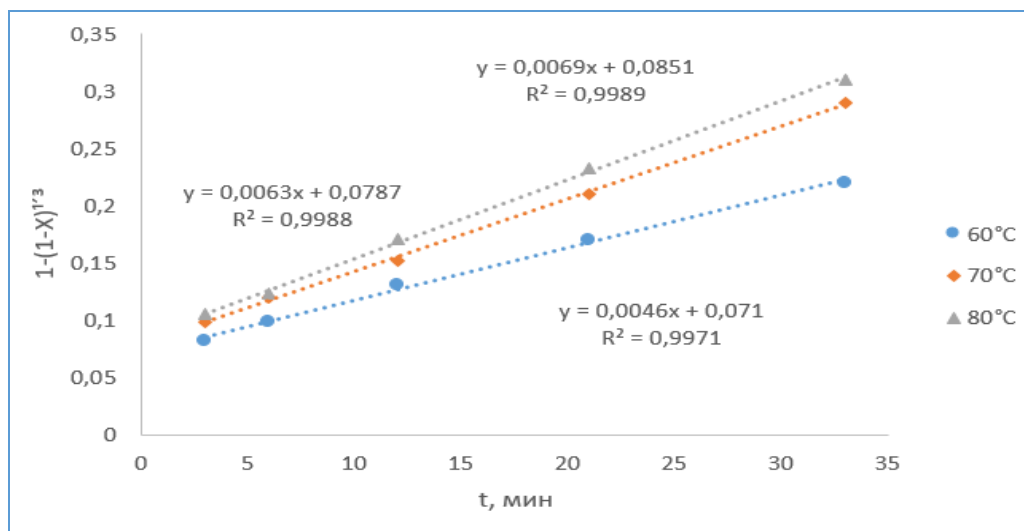


Рисунок 3.12. Определение констант скорости разложения фосфорита

Как видно из рисунка 3.12, крутизна линии k/r_0 для каждой температуры отличается и с увеличением температуры увеличивается. Отметим, что прямые не проходят через начало координат, поскольку равновесие достигается быстро. Оно может происходить из-за появления другой фазы в присутствии любого изменения форм-фактора в начале разложения.

Большинство химических реакций подчиняются уравнению Аррениуса [12-14]. Оно использовалось для определения влияния температуры на растворение концентрата:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где E_a - энергия активации, k_0 - предэкспоненциальный множитель с теми же единицами, что и кинетическая постоянная k , R - универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ кал. K}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), а T - абсолютная температура (K). Тогда логарифм кинетической постоянной является линейной функцией обратной температуры. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.13.

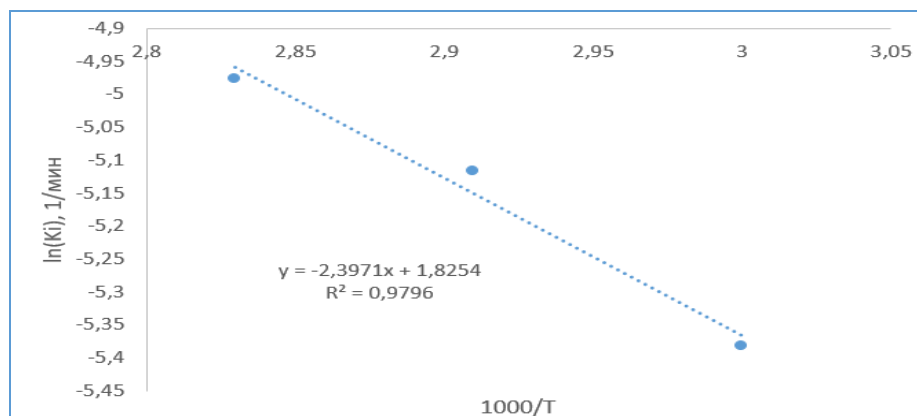


Рисунок 3.13. Зависимость логарифма кинетической постоянной от обратной температуры

Энергия активации растворения концентрата, рассчитанная по наклону прямой линии графика Аррениуса (рис.3.13) составляет 19,928 кДж / моль. Уравнение Аррениуса можно записать в виде: $k = 6,2e^{\frac{-19928}{RT}}$.

Низкое значение энергии активации, равное 19,928 кДж / моль (4,7597 ккал · моль), дает нам важное представление о кинетически сложной модели. Исследование механизма растворения фосфатного концентрата в фосфатной кислоте показывает, что, вероятно, данный процесс ограничивается диффузией ионов Ca^{2+} .

Таким образом, установлено, что скорость растворения фосфатов увеличивается за счет увеличения всех исследуемых параметров: температуры в диапазоне (60-80 °C), скорости перемешивания в диапазоне (300-700 об/мин) и концентрации фосфорной кислоты в диапазоне (25-35 % P_2O_5) и скорость растворения максимально в течение первых 3 минут.

Определено максимальное значение степени растворения в зависимости от скорости перемешивания и составляет 34,13 %, 40,98 % и 43,48 % для 300, 500 и 700 об/ мин, соответственно.

Выяснено, что при изменении концентрации фосфатной кислоты в системе «жидкость-твердое тело» кривые выходят на плато при степени растворения 32,89 %, 38,76 % и 42,74 % соответствующие содержанию фосфатного ангидрида 25, 30 и 35 %.

Исследовано влияние температуры на степень растворения. Установлено, что температура благоприятно влияет на скорость растворения фосфатного концентрата и максимальное значение степени растворения при исследуемых значениях температуры 60, 70 и 80 °С составляет 33,56 %, 41,49 % и 45,05 %, соответственно.

Моделирован процесс растворения концентрата с помощью математической модели сжимающегося ядра. Определены кинетические параметры, влияющие на растворение, а именно кинетическая константа k и энергия активации E_a , которая равна 19,928 кДж / моль.

3.7. Результаты полупромышленных испытаний технологии обогащения фосфоритной руды месторождения Риват

В лаборатории обогащения руд Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистан проведены полупромышленные испытания по обогащению фосфоритной руды месторождения Риват.

Исходными материалами служила фосфоритная руда месторождения Риват следующего состава (в %): Na_2O - 0,34; MgO - 0,52; Al_2O_3 - 3,10; SiO_2 - 68,20; P_2O_5 - 5,47; SO_3 - 3,85; K_2O - 0,81; CaO - 10,86; TiO_2 - 0,15; Mn_2O_3 - 0,07 и Fe_2O_3 - 1,43.

Испытания проводили на полупромышленной установке производительностью 60 кг/ч. В общей сложности методом флотации было переработано 5 000 кг фосфоритной руды с различными режимами отмывки исходной руды с целью удаления глинистых материалов с последующей флотацией и показали значительное улучшение технологических показателей. Флотация велась в щелочной среде, создаваемой содой. На основании проведенных предварительных исследований по флотации были установлены следующие условия: тонина помола составила 40-50 % класса «- 0,063 мм»; для создания рН среды использовалась сода из расчета 3 кг/т; для депрессии пустой породы подавалось жидкое стекло в количестве 2,5 кг/т, а также в качестве собирателя олеиновая кислота в количестве 2,5 кг/т совместно с керосином 2,5 кг/т.



Рисунок 3.14. Полупромышленная установка для обогащения минеральных руд

При объединении концентратов основной флотации и контрольной с последующей перемешкой был получен фосфоритный концентрат (фосфоритная мука) с содержанием в нем P_2O_5 24,3 % и с извлечением 85,73 %.

Результаты флотации в открытом цикле представлены в таблице 3.8.

Технологическая схема флотации представлена на рис. 3.15.

Таблица 3.8

Результаты флотации фосфоритной руды месторождения Риват

Наименование продуктов	Выход (γ)		Содержание (β) P_2O_5 , %	Извлечение P_2O_5 , %
	Кг	%		
Концентрат	815	16,51	24,3	85,73
Хвосты	4120	83,49	0,8	14,27
Руда	4935	100,0	4,68	100,0

Полученный концентрат подвергли химической обработке в специальном реакторе. Для химической обработки было взято 150 кг фосфоритного концентрата, 60 кг серной кислоты (98 %) и перемешивали с 80 л воды. В результате, было получено приблизительно 200 кг простого суперфосфата.

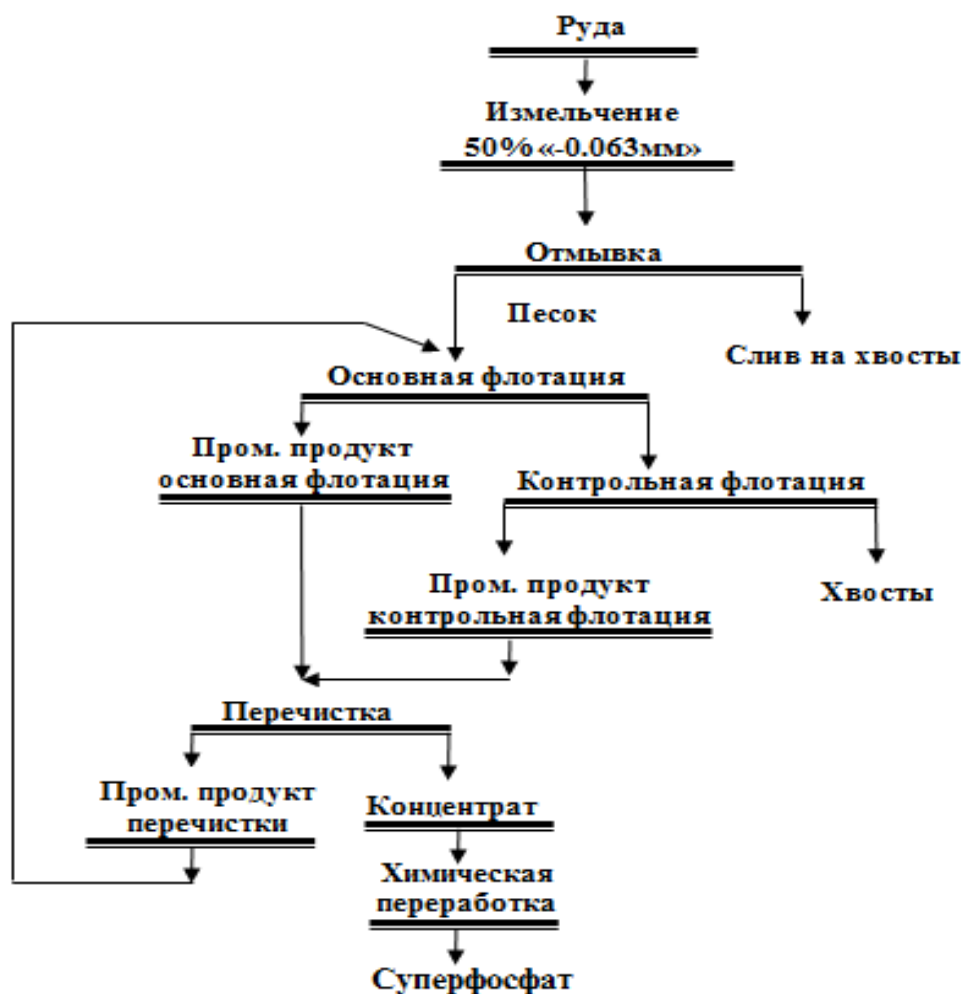


Рисунок 3.15. Принципиальная технологическая схема флотационного обогащения фосфоритной руды месторождения Риват

Методами химического анализа установлено, что общее содержание P_2O_5 в суперфосфате составляет 18,18 %, растворимая P_2O_5 в 2 %-ной лимонной кислоте 13,86 %, усвояемая растениями, и остаточный фосфор 4,10 % (ГОСТ 20851.2-75).

Таким образом, полученный суперфосфат из фосфоритовых руд Риватского месторождения по химическому составу отвечает требованию ГОСТ 5956-78.

3.8. Влияние простого суперфосфата на морфофизиологические показатели и технологические качества волокна хлопчатника

Фосфор относится к питательным элементам наряду с азотом и калием и играет важную роль в жизни животных и растений. Они участвуют в процессе

фотосинтеза и в сложных биохимических реакциях, протекающих в растениях на стадии их вегетации. В частности, энергия образующейся аденозинтрифосфорной кислоты при фотосинтетическом и окислительном фосфорилировании используется в процессе роста растений, поглощении питательных веществ из почвы, синтезе органических соединений и их транспорте.

При дефиците фосфора в почве нарушается обмен энергии веществ в растениях, и это приводит к торможению их роста, плодоношению, созреванию и, соответственно, к снижению качества продукции и урожайности.

Систематическое недовнесение фосфорных удобрений в почвы республики, в течение последних 10-ти лет привело к их истощению фосфором и резкому понижению урожайности сельхозкультур, особенно основной – хлопчатника до 15 ц/га и его убыточности.

Устранение фосфорного дефицита в почвах и увеличение их плодородия можно осуществить за счет собственных ресурсов ряда мелких месторождений осадочных зернистых фосфоритов и переработкой их в фосфорсодержащие удобрения. Фосфорсодержащие руды являются основой развития промышленности фосфорных и фосфорсодержащих концентратов, играющие важную роль в народном хозяйстве. Растения очень чувствительны к недостатку фосфора в самом раннем возрасте, когда их слабо развитая корневая система обладает низкой усваивающей способностью. Большое значение имеет достаточное обеспечение растений фосфором и в период формирования репродуктивных органов ускоряется их образование и созревание, повышается урожай и его качество.

В настоящей работе приводятся результаты исследования количества и площади листьев, распределения ассимилятов по органам и частям растений двух видов хлопчатника, технологические показатели волокна при внесении фосфорных удобрений, полученных из фосфоритов Риватского месторождения.

Объектами исследований служили промышленный сорт средневолокнистого хлопчатника (*Gossypium hirsutum* L.) с неопределенным

типом ветвления Шавкат-80 селекции Института ботаники, физиологии и генетики растений АН РТ и сорт тонковолокнистого хлопчатника (*Gossypium barbadense* L.) с нулевым (предельным) типом ветвления 9326-В селекции Вахшского филиала Института земледелия Таджикской академии сельскохозяйственных наук (ТАСХН).

Опыты были заложены на экспериментальном участке Института ботаники, физиологии и генетики растений НАНТ, расположенном в восточной части Гиссарской долины на высоте 830 м над уровнем моря. Перед началом опытов в почве участка определяли содержание P_2O_5 . Почву брали на глубине 20-25 см. Анализ показал, что содержание P_2O_5 в почве составляло 0,280-0,515 %. Растения выращивали согласно агорекомендациям по выращиванию хлопчатника в Таджикистане. Хлопчатник с внесением только азотного удобрения служил в качестве контроля. В опытных вариантах в течение вегетации растений было внесено удобрений из расчёта 350 кг/га суперфосфата, аммиачной селитры 180-200 и 45 кг/га калийных удобрений (KCL). Фосфорное удобрение - суперфосфат было получено из фосфоритов Риватского месторождения. Содержания некоторых микроэлементов в составе Риватского фосфорита были анализированы на высокотехнологичном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 TIGER (Германия).

Листовую поверхность растения определяли по периметру листа (длине и ширине) с использованием поправочного коэффициента 0,707.

Для анализа распределения и накопления сухого вещества по органам хлопчатника определяли массу корня и надземных органов путём их высушивания до постоянного веса в термостате при температуре 105 °С.

Технологические свойства хлопкового волокна определяли стандартными методами, разработанными в Центральном научно-исследовательском Институте хлопчатобумажной промышленности (ЦИНИХ БИ, Москва, Россия) в лаборатории технологии волокна Института земледелия ТАСХН.

Статистический анализ полученных данных проводили с использованием программы *Microsoft Excel 2010*. В таблицах приведены среднеарифметические

величины и стандартные ошибки из трёх биологических повторностей трёх параллельных аналитических определений.

Результаты определения важных показателей фотосинтеза - число листьев и площадь листьев в фазу бутонизации (табл.3.9.) показывают, что независимо от вида и сорта хлопчатника под влиянием фосфорного удобрения, изготовленного из Риватского месторождения, значительно повышается величина указанных показателей по сравнению с контролем.

Таблица 3.9

Количество листьев и листовая поверхность у хлопчатника в фазу бутонизации

Вид, Сорт	Варианты опыта	Число листьев, шт. / растение	Площадь листьев, дм ² / растение
<i>Gossypium</i> <i>hirsutum</i> L., <i>Шавкат-80</i>	Контроль	9,3±0,88	3,66±0,14
	Опыт	12,6±0,33	6,76±0,87
<i>Gossypium</i> <i>barbadense</i> L., <i>9326-B</i>	Контроль	10,3±0,88	5,1±0,75
	Опыт	13,3±0,33	9,07±0,5

При этом, если различия между сортами по числу листьев не так существенны, то по показателю площади листьев тонковолокнистый хлопчатник (сорт 9326-В) значительно превосходит сорт средневолокнистого хлопчатника Шавкат-80.

Результаты определения количества листьев и листовой поверхности, распределения сухого вещества по органам и частям растения хлопчатника и технологический анализ показателей хлопкового волокна приведены в табл.3.10.

Как видно из данных табл. 3.10, при внесении суперфосфата из расчёта 350 кг/га у тонковолокнистого хлопчатника сорта 9326-В по сравнению с контрольными растениями увеличивается масса: стебля - в 1,79 раз, листьев- в 1,52 раза, генеративных органов - в 1,95 раза, зелёных коробочек - в 1,15 раз, хлопка-сырца - в 4,86 раз и общая биологическая масса - в 2,22 раз.

Таблица 3.10

Распределение сухой биомассы по органам хлопчатника при внесении суперфосфата, полученного из фосфоритов Риватского месторождения. Фаза массовой бутонизации - начало цветения

Вид, Сорт	Варианты опыта	Сухая масса органов и частей растения, г						
		Стебель	Листья	Корень	Бутоны, цветки и завязи	Зелёные коробочки	Масса хлопка-сырца одного растения	Общая сухая биомасса растения, г
Gossypium hirsutum L., Шавкат-80	Контроль	7,2±0,57	5,37±0,11	3,04±0,05	2,67±0,58	4,55±0,31	24,22±4,7	47,05±6,3
	Опыт	10,81±1,5	10,03±0,8	5,99±0,83	6,09±0,91	22,6±7,6	70,54±11,6	126,06±23,3
Gossypium barbadense L., 9326-B	Контроль	9,47±1,0	10,91±0,5	5,71±0,2	5,35±0,3	4,26±0,6	7,23±4,21	42,93±6,8
	Опыт	16,98±1,1	16,6±4,08	11,24±1,5	10,45±1,4	4,88	35,14±14,2	95,29±22,3

У средноволокнистого хлопчатника сорта Шавкат-80 величина этих морфобиологических и хозяйственно ценных показателей под влиянием суперфосфата, полученного из фосфоритов Риватского месторождения, меняется в такой степени (табл.3.10). Масса: стебля - в 1,5 раза, листья – 1,8 раз, корень - в 1,9 раз, бутоны, цветки и завязи – 2,2 раза, зелёные коробочки – 4,9 раз, масса хлопка-сырца с одного растения - в 2,9 раз.

Таким образом, результаты наших исследований показали, что внесение фосфорных удобрений, полученных из фосфоритов Риватского месторождения приводит к значительному увеличению биологического урожая и его хозяйственно ценной части у изученных видов и сортов хлопчатника.

Минеральные удобрения в оптимальных дозах являются наиболее эффективными и действенными факторами улучшения свойств и параметров хлопкового волокна. Эффективность тех или иных вносимых минеральных удобрений под хлопчатник обычно оценивают по конечному результату-качеству волокна. В этой связи нами также был проведен анализ технологических свойств волокна исследованных сортов хлопчатника.

Результаты анализа технологических свойств волокна у растений двух видов хлопчатника представлены в табл.3.11.

Таблица 3.11

Влияние суперфосфата, полученного из фосфоритов Риватского месторождения, на технологические свойства волокна хлопчатника

Вид, Сорт	Варианты опыта	Показатели технологических свойств волокна				
		выход волокна, %	штапельная длина, мм	разрывная нагрузка, гс	метрический номер, мм/мг	разрывная длина, км
<i>Gossypium hirsutum</i> L., <i>Шавкат-80</i>	Контроль	37,6±0,6	32,66±0,88	4,47±0,09	5636,6±188,17	25,1±0,47
	Опыт	39,63±0,49	33±0,57	4,77±0,12	5566,6±212,78	26,4±0,41
<i>Gossypium barbadense</i> L., <i>9326-B</i>	Контроль	37,4±0,94	38±0,58	4,7±0,03	6663,3±81,71	31,1±0,32
	Опыт	37,87±0,71	38,66±0,33	4,83±0,12	6756,6±53,64	26,6±0,81

Как видно из данных табл. 3.11, основные показатели, определяющие промышленную ценность сорта - выход волокна и штапельная длина у средневолокнистого хлопчатника сорта Шавкат-80, увеличиваются на 2 % и 1 мм, соответственно, после внесения фосфорных удобрений, полученных из фосфоритов Риватского месторождения. Что касается тонковолокнистого хлопчатника сорта 9326-B, то эти показатели почти не изменились.

Разрывная нагрузка - показатель эластичности хлопкового волокна у сортов обоих видов хлопчатника при внесении фосфорных удобрений, изготовленных из фосфоритов Риватского месторождения, почти не меняется (табл. 3.11.).

Метрический номер хлопкового волокна является показателем тонины волокна и косвенно характеризует количество накопленной целлюлозы в волокне.

Как видно из табл. 3.11, этот показатель у средневолокнистого хлопчатника сорта Шавкат-80 при внесении фосфоритов, полученных из

Риватского месторождения, незначительно уменьшается по сравнению с контролем- на 80 мм/мг, а у сорта 9326-В, наоборот, увеличивается на 93 мм/мг.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что суперфосфат, изготовленный из фосфоритов месторождения Риват положительно влияет на биологический и хозяйственный урожай и технологические свойства волокна сортов двух видов хлопчатника. Изготовленные фосфорные удобрения из этого фосфорита можно рекомендовать для использования в производстве при выращивании средневолокнистых и тонковолокнистых сортов хлопчатника для получения высокого урожая.

3.9. Техничко-экономическое обоснование

Наименование проекта – налаживание производства фосфорсодержащих минеральных удобрений.

Организация, реализующая проект - Министерство промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

Месторасположение проекта – Республика Таджикистан. г. Пенджикент.

Цели и задачи проекта - разработка научно обоснованных предложений по повышению экономической эффективности сельскохозяйственного производства в Республике Таджикистан за счет использования фосфорсодержащих минеральных удобрений.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- строительство завода по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений;
- подготовка специалистов для предприятия.

Экономическое обоснование проекта - высокая коммерческая привлекательность проекта и потребность в развитии сельского хозяйства и национальной экономики Республики Таджикистан в целом, открывающая:

- а. рыночные возможности в области реализации фосфорсодержащих минеральных удобрений;

в. возможности развития смежных отраслей: промышленности, транспорта, торговли и общепита;

с. возможности формирования и профессионального роста специалистов в области химических технологий.

Соответствие национальным, отраслевым стратегиям и иным нормативным правовым актам – Национальная стратегия развития Республики Таджикистан на период до 2030 года, Программа среднесрочного развития Республики Таджикистан на 2016-2020 годы, Стратегия развития промышленности Республики Таджикистан на период до 2030 года, Программа ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы.

Оценка сметной стоимости проекта – 380 млн. долларов США.

Сроки реализации проекта – срок действия проекта – более 30 лет.

Схема и источник финансирования - проект будет осуществлен при финансовой поддержке Правительства Республики Таджикистан. Возможно создание совместного предприятия с компаниями Китайской Народной Республики.

Анализ спроса и/или социально-экономической значимости проекта, который представляет собой оценку и обоснование количественных параметров спроса и цен на товары и услуги или оценку необходимости в социальных услугах:

Исследование и анализ рынка и социально-экономической ситуации – согласно письму Министерства сельского хозяйства Республики Таджикистан № 2/8-2977 от 02.10.2021 г. в адрес Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, годовая потребность в фосфорсодержащих минеральных удобрениях составляет 219069 тонн (копия прилагается).

Прогнозы сбыта готовой продукции, анализ социально-экономического эффекта проекта - полное обеспечение сельскохозяйственного производства Республики Таджикистан в высококачественных фосфорсодержащих минеральных удобрениях. Повышение экономической эффективности

сельскохозяйственного производства в Республике Таджикистан, создание новых высокооплачиваемых рабочих мест в промышленности страны и смежных отраслях, обеспечение роста ВВП страны за счет ускоренной индустриализации республики и на этой основе повышение уровня жизни населения Республики Таджикистан.

Анализ работы существующих объектов в данной отрасли; исследование и анализ рынка сырья, материалов и иных факторов производства. В Республике Таджикистан пока нет ни одного предприятия по выпуску фосфорсодержащих минеральных удобрений. То есть, предлагаемый проект призван полностью удовлетворить потребности сельского хозяйства в таких удобрениях.

В Республике Таджикистан имеется множество месторождений фосфорсодержащих руд с разведанными запасами более 10 млн. тонн. Но многие из них использовать нецелесообразно из-за низкого содержания полезного вещества. Среди наиболее перспективных месторождений следует отметить месторождения Риват (г. Пенджикент) и Каратаг. Отметим, что растения очень чувствительны к недостатку фосфора в самом раннем возрасте, когда их слабо развитая корневая система обладает низкой усваивающей способностью. Большое значение имеет достаточное обеспечение растений фосфором и в период формирования репродуктивных органов ускоряются их образование и созревание, повышается урожай и его качество (письмо Института почвоведения и агрохимии Академии сельскохозяйственных наук Таджикистана №188 от 3 октября 2020 г. прилагается). Поэтому значимость проекта не вызывает сомнений.

Технический раздел, в котором детально определяются параметры, компоненты и затраты проекта:

Обоснование выбора места размещения проекта – г. Пенджикент. Месторождение Риват находится в 3-х км от г. Пенджикента.

Масштаб проекта – Проектная производственная мощность предприятия - 240 тысяч тонн фосфорсодержащих минеральных удобрений в год.

Сметная стоимость и график работ - 380 млн. долларов США.

Срок реализации проекта – более 30 лет.

Финансовый раздел, в котором производится оценка финансовых расходов и доходов наряду с оценкой альтернативных методов финансирования:

Расчет общих инвестиционных издержек - 380 млн. долларов США.

Финансовый анализ проекта, включающий проекты балансового отчета, счетов прибылей и убытков и расчетов потока наличности на период реализации проекта.

Обоснование выбранных технологий и оборудования, а также вопросы по расчету производственных издержек, включая трудовые затраты проекта; финансовому анализу проекта, включая проекты балансового отчета, счетов прибылей и убытков и расчетов потока наличности на период реализации проекта; текущему финансовому состоянию организации-заемщика; анализу издержек проекта, связанных с продолжением проекта после завершения выплат, ввиду специфики и уникальности Проекта будут рассмотрены подробно в Бизнес-плане проекта.

Экономический раздел, в котором произведена корректировка финансовых данных, а затраты и доходы от проекта оцениваются с точки зрения всей экономики:

Анализ экономической ситуации с проектом и без него.

В результате реализации инвестиционного плана Таджикистан сделает рывок в развитии химических технологий, и это позволит обеспечить существенное ускорение промышленного развития страны, будет способствовать развитию сельского хозяйства страны, повышению качества и уровня жизни населения страны, развитию других сфер экономики, поднимет экспортный потенциал страны и окажет значительный положительный эффект для имиджа страны в глазах мировой общественности.

Оценка экономических выгод и затрат в денежном выражении.

Эффект от реализации проекта - проект позволит обеспечить импортозамещение в стране в объеме около 100 млн. долларов США.

Коммерческий эффект. В перспективе создаваемое предприятие будет обеспечивать потребности не только внутреннего рынка, но и частично экспорта.

Синергетический эффект. Инвестиции проекта – это инвестиции в развитие промышленности, сельского хозяйства и смежных отраслей Республики Таджикистан.

Макроэкономический эффект. Реализация данного проекта обеспечит стабильное развитие промышленности, сельского хозяйства, смежных отраслей Республики Таджикистан и, на этой основе, всей национальной экономики страны, как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективах.

Внешнеторговый эффект. Успешная реализация проекта значительно улучшит внешнеторговое сальдо республики (уменьшит импорт и увеличит экспорт).

Анализ наименьших затрат - альтернативных вариантов нет.

Анализ чувствительности и рисков; анализ результатов осуществления проекта - повышение экономической эффективности промышленности страны, сельскохозяйственного производства, смежных отраслей в Республике Таджикистан и на этой основе всей национальной экономики страны.

Оценка экономических выгод приведена в приложении №1.

Экономическая эффективность предприятия

Производственная мощность предприятия - 240 тысяч тонн.

1 и 2 годы – строительно-монтажные работы.

3 год – использование производственных мощностей предприятия на 30 % (выпуск продукции – 72 тысячи тонн).

4 год – использование производственных мощностей предприятия на 60 % (выпуск продукции – 144 тысячи тонн).

5 год – использование производственных мощностей предприятия на 100 % (выпуск продукции – 240 тысяч тонн).

Итого за первые 5 лет: - 456 тысяч тонн.

Объем реализации продукции.

Цена реализации 1 тонны удобрения на мировом рынке: - 400 долл. США
(<https://rupec.ru>).

1 и 2 годы: - нет

3 год: - $72000 \text{ тонн} \times 400 = 28,8 \text{ млн. долл. США}$

4 год: - $144000 \text{ тонн} \times 400 = 57,6 \text{ млн. долл. США}$

5 год: - $240000 \text{ тонн} \times 400 = 96,0 \text{ млн. долл. США}$

Итого объем реализации: - 182,4 млн. долл. США

Так как продукция будет реализовываться отечественному потребителю, определим наименьшую норму прибыли в 10 %.

Тогда прибыль предприятия составит: -

1 и 2 годы: - нет;

3 год: - 2,6 млн. долл. США;

4 год: - - 5,4 млн. долл. США;

5 год: - 9,0 млн. долл. США.

Итого за 5 лет: - 17,0 млн. долл. США.

Так как налог на прибыль не уплачивается при инвестициях более 5 млн. долл. США в течение 5 лет, то вся сумма прибыли остается у предприятия.

Начиная с 5-го года, прибыль предприятия составит 9,0 млн. долл. США.

Стоимость проекта – 380 млн. долл. США.

$380 \text{ млн. долл. США} - 17,0 \text{ млн. долл. США} = 363 \text{ млн. долл. США}.$

Срок окупаемости проекта: -

Из суммы прибыли 9,0 млн. долл. США, 13% - налог на прибыль = 1,2 млн. долл. США. Чистая прибыль – 7,8 млн. долл. США.

$363 \text{ млн. долл. США} : 7,8 \text{ млн. долл. США} = 46,5 \text{ года}.$

$5 \text{ лет} + 46,5 \text{ года} = 51,5 \text{ лет}.$

То есть, проект неэффективный для частного инвестора.

Однако для республики в целом он очень привлекательный, о чем свидетельствуют следующие расчеты.

*Экономическая эффективность проекта для экономики
страны в целом*

А. Налог на прибыль с 6 года составит ежегодно 1,2 млн. долл. США.

Б. Общая численность промышленно-производственного персонала (ППП) по проекту: - 700 человек.

1 и 2 годы: - Средняя зарплата одного человека – 2000 сомони в месяц или 24000 сомони в год, или 2124 долл. США в год (24000: 11,3 курс доллара к сомони).

700 человек x 2124 долл. США = 1,5 млн. долл. США.

1,5 млн. долл. США x 2 года = 3,0 млн. долл. США.

3 год: - 2500 сомони в месяц или 30000 сомони в год, или 2500 долл. США в год (1 долл. = 12 сомони). 700 x 2500 = 1,75 млн. долл. США.

4 год: - 2750 сомони в месяц или 33000 сомони в год, или 2680 долл. США в год (1 долл. = 12,3 сомони). 700 x 2680 = 1,88 млн. долл. США.

5 год: - 3000 сомони в месяц или 36000 сомони в год, или 2840 долл. США в год (1 долл. = 12,67 сомони). 700 x 2840 = 1,99 млн. долл. США.

Итого заработная плата за 5 лет: - 8,62 млн. долл. США

Из общего объема заработной платы начисляются: подоходный налог (13 %), отчисления в Фонд социальной защиты населения (25%), пенсионный фонд (1 %) и налог на добавленную стоимость (НДС = 18 %). Итого = 59 %.

59 % x 8,62 млн. долл. США = 5,1 млн. долл. США

С 6 года: 59 % x 1,99 млн. долл. США = 1,17 млн. долл. США.

Кроме этого, создание одного рабочего места обеспечивает создание 2,5 рабочих мест в смежных отраслях (сельское хозяйство, транспорт, услуги и общепит и др.). Таким образом, будет создано еще 1750 новых рабочих мест. Их зарплату определим в среднем 2000 сомони в год в течение 5-ти лет.

Средняя зарплата одного человека – 2000 сомони в месяц или 24000 сомони в год, или 2124 долл. США в год (24000: 11,3 курс доллара к сомони). 1750 человек x 2124 долл. США = 3,72 млн. долл. США.

3,72 млн. долл. США x 5 лет = 18,6 млн. долл. США.

$59 \% \times 18,6 \text{ млн. долл. США} = 11,0 \text{ млн. долл. США}.$

Итого по отчислениям по заработной плате:

$5,1 \text{ млн. долл. США} + 11,0 \text{ млн. долл. США} = 16,1 \text{ млн. долл. США}.$

В. Сельское хозяйство

Объем производства отраслей растениеводства в 2022 году ожидается в объеме 2,0 млрд. долл. США. По данным специалистов, использование минеральных удобрений позволяет (при прочих равных условиях) увеличить урожайность сельскохозяйственных культур минимум на 10 %. Исходя из этого, прирост объемов производства продукции растениеводства в 2023 году ожидается в объеме 200 млн. долл. США. Причем, это гарантированный объем реализации продукции первой необходимости, как внутри страны, так и на экспортном рынке. Если принять во внимание, что все налоги и платежи (земельный налог, патенты и свидетельства работников торговли, налог на имущество и др.) составят 15%, то получим дополнительно в бюджет около 30 млн. долл. США.

За первые 5 лет государство получит: $16,1 \text{ млн. долл. США} + 30 \text{ млн. долл. США} = 46,1 \text{ млн. долл. США}.$

Общий объем инвестиций: $- 380 \text{ млн. долл. США} - 46,1 \text{ млн. долл. США} = 333,9 \text{ млн. долл. США}.$ Осталось: $- 333,9 \text{ млн. долл. США}:$ отчисления в год $(1,2 + 1,17 + 3,72 + 40,64) 46,73 = 7,1 \text{ года} + 5 \text{ лет} = 12,1 \text{ года}.$

За счет ежегодного увеличения объемов производства на 10%, в течении 7 лет, объемы поступлений в бюджет увеличатся с 30,0 до 40,64 млн. долл. США.

Таким образом, общий срок окупаемости проекта: $- 12,1 \text{ года},$ (нормативный срок окупаемости подобных проектов – 12 лет.

Социальный раздел, в котором проект оценивается с точки зрения тех, кто получает выгоды, и тех, кто оплачивает затраты на проект. По возможности необходимо определить количественные характеристики получаемых каждой группой выгод или оплачиваемых затрат. Раздел включает в себя следующее:

Обоснованность проекта с точки зрения социально-культурных и демографических характеристик населения. Потребность проекта в трудовых ресурсах и его влияние на занятость населения – будет создано около 3000 новых высокооплачиваемых рабочих мест.

Реализация данного проекта обеспечит подготовку квалифицированного персонала, создаст новые рабочие места, будет способствовать развитию новых сфер народного хозяйства страны, повышению качества и уровня жизни населения страны.

Экологический раздел, который рассматривает экологические аспекты проекта:

Влияние проекта на состояние окружающей среды и план мероприятий по уменьшению вредного воздействия. Соответствие технологии проекта национальным и международным стандартам и нормативам воздействия на окружающую среду.

Реализация проекта предусматривает строгое соответствие технологии проекта национальным и международным стандартам и нормативам воздействия на окружающую среду.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На высокотехнологичной волнодисперсионной рентгено-флуоресцентном спектрометре S8 TIGER (Германия) проведен анализ средней пробы фосфатной руды месторождения Риват и продуктов ее обогащения. Установлено, что основными составляющими руды являются кварц-фосфоритовые песчаники желтовато-серого цвета с включением зерен и редких желваков фосфоритов, мелкозернистого кварца и глинистой фракции.

2. Проведено флотационное обогащение фосфатной руды. Разработан оптимальный реагентный режим процесса флотации, позволяющий получить кондиционный фосфоритовый концентрат с содержанием оксида фосфора (V) больше 27 % извлечением 89 % фосфатов из руды.

3. Предложена технологическая схема комбинированного флотационного обогащения фосфоритной руды месторождения Риват с возможностью получения кондиционного флотоконцентрата, содержащего более 24 % целевого компонента.

4. Путем сернокислотного разложения получен простой суперфосфат из разработанных фосфоритных концентратов. Рассчитаны термодинамические параметры процесса разложения и установлена температурная зависимость константы равновесия протекающих реакций. Разработана математическая модель взаимодействия фосфатной руды с фосфорной кислотой. Определены кинетические параметры: константа (k) и энергия активации (E_a), которая равна 19,93 кДж/моль и свидетельствует о протекании реакции в диффузионной области.

5. Проведены полупромышленные испытания по обогащению бедной (5,0 %) фосфоритной руды месторождения Риват. Получена фосфоритная мука с содержанием P_2O_5 от 22 до 24,3 % с извлечением целевого компонента в концентрат до 85,73 %.

6. В Институте ботаники, физиологии и генетики растений НАНТ на двух видах хлопчатника проведены агрохимические испытания полученных простых суперфосфатов. Установлено, что внесение в почву суперфосфата с

содержанием P_2O_5 -18 %, положительно влияет на морфобиологические, фотосинтетические показатели и технологические качества волокна хлопчатника. Даны рекомендации по использованию этих удобрений в полевых условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Файзуллин, Р.М. Возможности освоения резервных месторождений фосфатных руд Российской Федерации / Файзуллин Р.М., Карпова, М.И., Садыков И.С. // Разведка и охрана недр. 2000. № 6.
- 2.Бочаров, В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения полезных ископаемых. – М.: Руда и металлы, 2003.
- 3.Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. – Том 2. Технология обогащения полезных ископаемых. – М.: МГГУ, 2006.
- 4.Горощенко, Л.А. Анализ динамики импортных и экспортных поставок минеральных удобрений // Химический комплекс России. 2008. -№ 1. -С. 2–12.
- 5.Григорьев, А.В. Минерально-сырьевая база ОАО «Апатит». Перспективы развития // Горная промышленность. 2006. -№ 6. -С. 5–8.
- 6.Пешев, Н.Г. Экономические проблемы рационального использования фосфатного сырья. - Л.: Наука, 1980.
- 7.Борисова, В.М. Предпосылки к обогащению труднообогатимых фосфоритных руд месторождений Каратау // Химическая промышленность, № 1, 1956.
- 8.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.
9. Шувалова, Н.К. Дисс. канд. техн.наук Исследование закономерностей селективной флотации труднообогатимых ракушечных фосфоритов Прибалтийского бассейна, М., 1981с.
10. Баскакова, М.И. Теоретические основы и разработка технологии флотационного обогащения руд Каратау / Баскакова М.И., Стремовский Л.И., Анипкина М.П. // вып.71, ГИГХС, М., С.106-114.
- 11.Файзуллин, Р.М. Фосфатно-сырьевая база России: состояние, перспективы развития и освоения / Файзуллин Р.М., Карпова М.И., Фахрутдинов Р.З. // Разведка и охрана недр. 2003. -№ 3. -С. 13–19.

12.Кузовлев, А.К. Технология обогащения зернисто - детритовых фосфоритных руд Джеройского и Сардаринского месторождений / Кузовлев А.К., Мальцева И.И., Пугач А.Н. // Труды Среднеаз. НИИГеологии минерального сырья. – Ташкент, 1985. - Вып. 3. -С. 73-83.

13.Бойко, В.С. Поисковые признаки: прогнозная оценка на фосфориты меловых и палеогеновых отложений Западного Узбекистана / Бойко В.С., Каменский В.И., Журавлёв Ю.П. // Тематический сб.: Геология и вещественный состав неметаллических полезных ископаемых Средней Азии. –Ташкент, 1984. -С. 30-40.

14.Батурин, Г.Н. Геохимия вулканических пеплов исландского и камчатских вулканов / Батурин Г.Н., Зайцева Л.В., Маневич Т.М. // Докл. РАН. 2012. Т. 443. № 3. С. 342–346.

15.Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия. 1989.

16.Энтин, А.Р. Признаки участия глубинных источников в генезисе апатитовых руд селигдарского типа / Энтин А.Р., Зайцев А.И., Тян О.А. и др. // Доклады АН СССР. – 1989. – Т. 108. – № 2. – С. 457–460.

17.Батурин, Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры океанских фосфоритов. М.: Наука, 1979. 200 с.

18.Хохлов, А.В. География мировой фосфатной промышленности. - М.: Влант, 2001.

19.Годэн, А.М. Флотация. – М.: Госгортехиздат, 1959.

20.Ушарова, Л.Б. и др. Химическое обогащение Кызылкумского фосфорита. ТашПИ, Ташкент, 1983, с. 5.

21.Беглов, Б. М. Состояние перспектив и производства и применение минеральных удобрений в Узбекистане // Хим.пром.сегодня. Москва .2003 г., №2. С.25-31.

22.Абрамов, А.А. Флотационные методы обогащения. Горная книга. М. 2008. С.710.

- 23.Можейко, Ф.Ф. Обогащение фосфоритовых руд по схеме анионно-катионной флотации / Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И. // –Тр. БГТУ. - Химия и технология неорганических веществ, 2011, №3, С. 101–106.
- 24.Швецов, М.С. Петрография осадочных пород. М.: ГНТИ, 1958. 406 с.
- 25.Казаков, А.В. Фосфатные фации. 1. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Л.-М.: ГОНТИ, 1939. 106 с.
- 26.Гиммельфарб, Б.М. Геология и полезные ископаемые Чулак-тау / Гиммельфарб Б.М., Соколов А.С. // В кн.: Фосфориты Каратау. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1954. С. 29-65.
- 27.Соколов, А.С., Фролов А.А, Белов С.В. Закономерности размещения и особенности I генезиса месторождений фосфатных руд // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43. №2. С. 169-180.
- 28.Безруков, П.Л. Геологическое строение фосфоритоносного бассейна Каратау и основные результаты геолого-поисковых работ / В кн.: Фосфориты Каратау. Алма-Ата: Изд-во АН Каз.ССР, 1954. С. 72-224.
- 29.Еганов, Э.А., Советов Ю.К. Каратау-модель региона фосфоритообразования. Новосибирск: Наука, 1979. 192 с.
- 30.Холодов, В.Н. К проблеме происхождения пеллет в кембрийских отложениях Каратау / Холодов В.Н., Пауль Р.К. // Докл. РАН. Отд. геол. 1996. Т. 346. № 4. С. 514-517.
- 31.Анкинович, С.Г. К вопросу о палеогеографических условиях в нижнем палеозое в северо-западном Каратау // Труды Каз. горно-мет. ин-та. Геология, горное дело, металлургия. 1959. № 9. С. 24-68.
- 32.Ергалиев, Г.Х., Азербаетов НА. Кембрийская система. Большой Каратау. В кн.: Геология и металлогения Каратау. Алма-Ата: Наука КазССР, 1986. С. 356-40.
- 33.Жарков, М.А., Яншин А.Л. Фосфор и калий в природе. Новосибирск: Наука, 1986. –С. 188.

34. Миссаржевский, В.В. Стратиграфия и фауна пограничных слоев кембрия и докембрия Малого Каратау / Миссаржевский В.В., Мамбетов А.М. // М.: Наука, 1981. -С.90.

35. Холодов, В.Н. Морфогенетические особенности фосфоритов Малого Каратау (Казахстан) и проблема древнего фосфоритообразования / Холодов В.Н., Пауль Р.К. // В кн.: Экосистемные перестройки и эволюция биосферы. Вып. 1. М.: Наука, 1994. С. 339-348.

36. Холодов, В.Н. Фосфатные пеллеты фосфоритов Каратау как показатель их генезиса / Холодов В.Н., Пауль Р.К. // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 1. С. 61-75.

37. Архангельский, А.Д. Верхнемелевые отложения Туркестана. / А.Д. Архангельский // Труды по геологии (новая серия) вып.151. –Л.: -1916. –С. 58-72.

38. Швецов, М.С. Геологическое строение хребтов, примыкающих к Гиссарской долине между Каратагом и Душанбе (Таджикистан). / М.С. Швецов // Бюллетень МОИП. -т.V. -№ 3-4. -1927. –С. 290-318.

39. Здорик, Б.М. Таджикостанский фосфоритный район. /Б.М. Здорик //Сб. «Удобрение и урожай».- М. -1930. - №6. –С. 187-205

40. Здорик, Б.М. Геологическое исследование фосфоритовых залежей Курган-Тюбинского района Таджикской ССР /Б.М. Здорик // Тр НИУ. вып 100. – 1932. –269 с.

41. Шугин, А.А. Каратагское месторождение фосфоритов. / А.А. Шугин // Труды НИУ. -вып. 125. -т. III. -ч. 2 -1934. –С. 203-228

42. Бушинский, Г.И. Песчанистые фосфориты Кровлецкого. Саратовского, Актюбинского месторождений и глинистые Фосфориты Средней Азии. / Г.И. Бушинский // Сб. «Агрономические руды СССР». - вып.125. - М.: -1934. –С.75-96.

43. Петрушевский, Б.А. Каратагские фосфориты / Б.А. Петрушевский, Н.С. Зайцев, Л.И. Ларин // М.: АН СССР. - 1936. – С.164.

44. Андрианов, К. С. Фосфориты Исфаринского района. / К.С. Андрианов // Сб. «Агрономические руды СССР». - т. IV. - М.: -1937. - С.232-251.

45. Вольнов, Б.А. Возможности и опыт освоения фосфоритов в Республике Таджикистан. / Б.А. Вольнов, Ю.Я. Валиев, Б.Н. Федоров, Б.В. Сидоркин // Заключение и представление филиала корпорации «Аникон Консалтинг ЛТД». -ПОО «Прогресс-3». –Турсунзаде. -2000. С.117.

46. Джанобилов, М. Краткий обзор и перспективность фосфоритовых месторождений Таджикистана. /М. Джанобилов // Сб. работ аспирантов. Сер. естественных наук. Таджикский госуниверситет. - Душанбе: «Ирфон».1965. 173с.

47. Джанобилов, М. Петрографическая характеристика фосфоритоносных пород месторождения Риват. – Вопросы геологии Таджикистана, вып.4. – Душанбе, 1975, с.3-9.

48. Курбонов, Ш.А. Минералогический состав фосфоритных руд месторождений Риват и Каратаг / Курбонов Ш.А., Ходжахон М.И., Кабгов Х, Мухидинов З.К., Абулхаев В.Дж, Самихов Ш.Р, Рахими Ф. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2017. том 60. №7-8. - С. 349-355.

49. Валиев Ю.Я. Изучение фосфоритов Таджикистана и получение из них минеральных удобрений / Валиев Ю.Я., Кабгов Х.Б., Маматов Э.Д., Горенкова Л.Г., Бобокалонов Д.Т. // – Мат-лы 13-Нумановских чтений. - Душанбе, 23 ноября 2016, С. 80-83.

50. Самихов Ш.Р. Флотационно-химическое обогащение Таджикских фосфоритных руд / Самихов Ш.Р., Зинченко З.А., Курбонов Ш.А. // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Иркутск. - 2017. - С.204-207.

51. Van Kauwenberg S.J. World phosphate rock reserves and resources. Muscle Shoals, Alabama 35662, USA. 2010. 60 P.

52. Жаркое М.А., Яншин А.Л. Фосфор и калий в природе. Новосибирск: Наука, 1986. 188 с.

53. Происхождение фосфатных пеллет и общая схема развития томмотского палеоводоема // Литология и полезные ископаемые. 1999_г. № 6. С. 603-617.

54. Коттон, Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.П, М.: Мир, 1969.

55. Блисковский, В. 3. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. - М., Недра, 1983.

56. Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Кожевников А.О. Обогащение фосфатных руд. - М.: Недра, 1979.

57. Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S., Muthaker, M., Tooqan, M., Sadeddin, W. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate. International Journal of Mineral Processing. 1991. V 31. Issues 1–2. P 115-126.

58. Gharabaghi M., Irannajad M., Noaparast M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. Hydrometallurgy. 2010. No.103. P.96–107.

59. Sadeddin W., Abu-Eishah S.I. Minimization of free calcium carbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution. International Journal of Mineral Processing. 1990. No.30. P.113-125.

60. Gharabaghi M., Noaparast M., Irannajad M. Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid. Hydrometallurgy 95. 2009 (3–4). PP. 341–345.

61. Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks. Fertilizer Research. 1996. No 44. P. 133-142.

62. Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimization of operating conditions. Minerals Engineering. 2006. No 19. P. 1459–1461.

63. Кирьянов А.О. Влияние карбоновых кислот на степень разложения фосфатного сырья / Кирьянов А.О, Засовицкий Л.В. // Успехи в химии и химической технологии. - 2015. - Т. XXIX. - № 1. - с. 86-88.

64.Zafar Z.I., Anwar M.M., Pritchard D.W. Innovations in beneficiation technology for low grade phosphate rocks. Nutrient Cycling in Agroecosystems. 1996. No 46. P. 135-151.

65. Shariati S., Ramadi A, Salsani A. Beneficiation of low-grade phosphate deposits by a combination of calcination and shaking tables: Southwest Iran. Minerals. 2015. 5. P. 367-379.

66.Георгиевский, А.Ф. Основные итоги исследований пригодности микробных технологий для обогащения отечественных и зарубежных фосфоритов / Георгиевский А.Ф. // Вестник РУДН, сер. Инженерные исследования. - 2003. -№2. - С. 149-154.

67.Susilowati L. E., Syekhfan I. Characterization of phosphate solubilising bacteria isolated from pb contaminated soils and their potential for dissolving tricalcium phosphate. Journal of Degraded Mining Lands Management. 2014. 1(2). P. 57-62.

68.Ahemad, M., and Khan, M. S. Functional Aspects of Plant Growth Promoting Rhizobacteria: Recent Advancements. Insight Microbiology. 2011. 1 (3). P. 39-54.

69. Farhat M., Boukhris I., Chouayekh H. Mineral phosphate solubilization by Streptomyces sp. CTM396 involves the excretion of gluconic acid and is stimulated by humic acids. FEMS Microbiology Letters. 2015, Vol. 362, No. 5. P. 1-8.

70.Поташник Б.А., Авакян З.А., Каравайко Г.И., Георгиевский А.Ф., Мацо В.О. Способ получения фосфатного концентрата из карбонатсодержащего фосфатного сырья Пат. 2120430 Россия, МПК 6 С 05 F 11/08. Ин-т микробиологииРАН. N 92015593/13; заявл. 30.12.92; опубл. 20.10.98, бюл. № 29.

71.Zhang P. Comprehensive recovery and sustainable development of phosphate resources. Procedia Engineering. 2014. No 83. P. 37-51.

72. Husnain S.R., Sutriadi T., Nassair A., Sarwani M. Improvement of soil fertility and crop production through direct application of phosphate rock on Maize in Indonesia. Procedia Engineering. 2014. No 83 P. 336-343.

73. Соколов, А.В. Роль минеральных удобрений в создании устойчивых урожаев зерновых культур: сб. науч. тр. / Соколов А.В. // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей; под ред. В.М. Борисова. Изд-во «Наука». - Москва, - 1966. - С. 298-305.

74. Шульга, Н.В. Физико-химические закономерности разложения механически активированного фосфатного сырья / Шульга Н.В., Крутько Н.П., Бруй И.Г. // Химическая технология. - 2014. - Т.15. - №1. - С. 1-7.

75. Mutnuru R.S., Murthy C.V. Direct application of phosphate rock with ammonium sulphate or along with organic manure. International Journal of Applied Life Sciences and Engineering (IJALSE). 2014. Vol. 1 (1) P. 87-88.

76. Беглов, Б.М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Беглов Б.М., Ибрагимов Г.И., Садыков Б.Б. // Химическая промышленность. - 2005. - Т.82. - №9. - С. 453-468.

77. Амгалан, Ж. Механическая активация фосфоритов экологически чистая технология получения фосфорных удобрений / Амгалан Ж., Чайкина М.В., Дуламсурэн М., Билэгбаатар А. // Химия в интересах устойчивого развития. -1998. - т.6. - №2-3. - с. 229-234.

78. Каноатов, Х.М. Кислотнотермическое разложение фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях пониженной нормы фосфорной кислоты /Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая промышленность. - 2009. - Т.86. - №1. - С. 1-10.

79. Сейтназаров А.Р. Активация фосфоритов Центральных Кызылкумов водными растворами нитрата аммония и его расплавом / Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая промышленность. - 2006. -Т.83. - №7. - С. 317-321.

80. Панова К.И. Технологические особенности вовлечения гумусосодержащих веществ в переработку фосфатного сырья: дис. ... канд. техн.наук. СПб, - 2013. - 159 с.

81. Elgillani, D.A., Abouzeld A.-Z.M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. International Journal of Mineral processing. 1993. 38. P. 235-256.

82. Sis H, Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. Minerals Engineering. 2003. №16(7). P. 577–585.

83. Al-Fariss T.F., Ozbelge H.O., Abdulrazik A.M. Flotation of a carbonate rich sedimentary phosphate rock. Fertilizer Research. 1991. No 29, P. 203-208.

84. Houot R., Joussemet R., Tracez J., Brouard R. Selective flotation of phosphatic ores having a siliceous and/or a carbonated gangue. International Journal of Mineral Processing. 1985. No 14. P. 245-264.

85. Abdel-Khalek Nagui A., Selim K.A., Abdallah M.M. Flotation of Egoptian newly discovered fine phosphate ore of Nile Valley. Proceedings of the International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering Prague, Czech Republic. 2014. Paper No. 150. P. 1-8.

86. Güven O., Bulut G., Kangal O., Durmaz N., Arslan F. Concentration of phosphate ore by flotation with/without desliming. XXV international mineral processing congress (impc) proceedings. Brisbane, Australia, 2010. P. 1911-1916.

87. Можейко Ф.Ф. Повышение эффективности обесшламливания желваковых фосфоритов / Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Шевчук В.В., Гончарик И.И., Войтенко А.И. // Химическая промышленность. - 2014. - т.91.- №8. - С. 397- 403.

88. Алосманов М.С. Исследование процесса получения суперфосфата на основе смеси апатитового концентрата и мазыдагского фосфорита / Алосманов М.С., Алиев А.М., Биннетова Н.М., Ибрагимова С.М., Кулиев Р.Х. // Химическая промышленность. - 2010. - Т.87. - №2. -С. 59-65.

89. Левин Б.В. Актуальность и практические шаги по вовлечению низкосортного фосфатного сырья в переработку на сложные удобрения / Левин Б.В., Давыденко В.В., Суцев С.В., Ракчеева Л.В., Кузьмичева Т.Н. // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - №11. - С. 11-18.

90. Классен П.В. Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений / Классен П.В., Суцев С.В., Кладос Д.К., Миронов В.Е., Ракчеева Л.В., Кочеткова В.В., Кузьмичева Т.Н., Злобина Е.П. // Химическая пром-сть сегодня. - 2011. - № 2. - С. 24-31.

91. Раджабов Р.Р. Промышленное освоение и перспективные направления технологии переработки фосфоритов Кызылкумов на фосфорсодержащие минеральные удобрения / Раджабов Р.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая пром-сть. - 2006. - Т. 83. - № 9. - С. 403-410.

92. Гольдинов А. Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / Гольдинов А. Л., Копылев Б. А., Абрамов О. Б., Дмитриевский Б. А.. - СПб.: Химия, - 1982. - 207 с.

93. Левин Б.В. Актуальное положение, перспективы развития производства комплексных удобрений в мире и особенности их производства в России / Левин Б.В. // Мир серы, N, P и K, - выпуск 3, - 2007. - с. 14-23.

94. Кочетков В.Н. Технология комплексных удобрений / Кочетков В.Н. М.: Химия, 1971. –С. 200.

95. Андреев М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. - М.: Химия. –С. 1987. - 464.

96. Яхонтова, Е.Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Яхонтова Е.Л. Петропавловский И.А., Кармышов В.Ф., Спиридонова И.А // М.: Химия. 1988. –С. 288.

97. Набиев, М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. В 2-х томах. / Набиев М.Н. // - Ташкент, изд-во «Фан» УзССР. - 1976. - Т. 1. –С. 338.

98. Кармышов В.Ф. Химическая переработка фосфоритов / Кармышов В.Ф. // М.: Химия, - 1983. - 304 с.

99. Власов, В.Ф. Исследование азотнокислотного разложения Кимовского фосфорита / Власов В.Ф., Марченков В.Ф. // Технология неорганических

веществ, процессы и аппараты и кибернетика химических процессов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1962. - Вып. 60. - С. 29-31.

100. Ряшко, А.И. Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. 147с.

101. Ангелов, А.И. Разработка технологии суперфосфата из Егорьевской фосфоритной муки / Ангелов А.И., Соболев Н.В., Сырченков А.Я., Альмухаметов И.А. // Мир серы, N, P и K. - 2005. - Вып. 4. - С. 9-16.

102. Абдуллаева, Е.Н. Азотнокислотная переработка магнезиальных фосфатов в удобрения и кормовые добавки: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1983. 281с.

103. UNIDO and IFDC. Fertilizer Manual (3rd edition). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, USA. 1998. 615 p.

104. Казак, В.Г. Развитие направления азотнокислотных методов переработки фосфатного сырья в НИУИФ / Казак В.Г., Бризицкая Н.М., Малявин А.С., Букколини Н.В. // Труды НИУИФ. Науч. изд. М.: - 2009. - 340 с.

105. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Копылев Б.А., - Л.: Химия, - 1981. - 224 с.

106. Крутько, Н.П. Получение комплексных удобрений с использованием обогащенных фосфатов, активированных соляной кислотой / Крутько Н.П. Шевчук В.В., Островский Л.К., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Топчий И.А. // Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот». Сост. В.И. Суходолова; - НИУИФ. М., - 2015. - С. 46-54.

107. Сейтназаров А. Р. Двухстадийное фосфорнокислотное разложение рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов / Сейтназаров А. Р., Мирзакулов Х.Ч., Якубов Р. Я., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Узб. хим. ж.. -2004, - N 5, - С.55-60.

108. Каноатов, Х.М. Одинарные фосфорные удобрения, получаемые фосфорнокислотной активацией фосфатного сырья Кызылкумского

месторождения / Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М.
// Хим. пром-сть. Сообщ. 1 - 2008. - №6. - С. 271-277.

109. Каноатов, Х. М. Переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов в квалифицированные фосфорные удобрения / Каноатов Х. М., Сейтназаров А. Р.
/// Материалы XV Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”, секция “Химия”. МГУ им. М. В. Ломоносова. - М.: - 2008, - С. 383.

110. Суетинов, А.А. Исследования и разработка технологии получения аммофосфата / Суетинов А.А., Классен П.В., Кузнецова А.Г. и др. // Обзор. инф.Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М., НИИТЭХИМ. - 1984. – С. 32.

111. Зорина, Г.Г. Оптимальные условия разложения фосфатного сырья в производстве удобрений типа аммофоса / Зорина Г.Г., Симонова О.В., Суетинов А.А.: сб. науч. тр. // Исследования по химии и технологии минеральных удобрений и сырья для их производства. М.: типография МХТИ им Д.И. Менделеева. - 1990. -С. 65-69.

112. Мырзахметова, Б.Б. Получение двойного суперфосфата из фосфоритов Кокджон и Коксу жидкофазным методом / Мырзахметова Б.Б., Бестереков У., Петропавловский И.А. // Объединенный научный журнал. - 2012. - №2.- С. 60-64.

113. Молдабеков, Ш.М. Кинетика разложения низкокачественных фосфоритов фосфорной кислотой и получение двойного суперфосфата циклическим способом / Молдабеков Ш.М., Жантасов К.Т., Жанмолдаева Ж.К.
//Современные наукоемкие технологии. - 2013. - № 11. - С. 107-112.

114. Алимов, У.К. Нетрадиционный способ переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в стандартные фосфорные удобрения / Алимов У.К., Намазов Ш.С.. Реймов А.М. // Химическая промышленность. - 2014. - Т.91. - №8. -С.377-387.

115. Классен, П.В. Использование бедного фосфатного сырья для получения фосфорных удобрений / Классен П. В., Завертяева Т. И., Адамов Е.

А., Мильков Г. А., Размахнина Г.С. // Хим. промышленность сегодня. - 2003. № 12. -С. 4-8.

116. Петропавловский, И.А. Разложение природных фосфатов солянофосфорнокислотными растворами / Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Петропавловская Н.Н, Бестереков У., Назарбек У.Б. // Химический журнал Казахстана. Алматы, - 2013, - № 4, - С.139-143.

117. Саттаров, Т.А. Получение аммофосфата из рядовой муки и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием добавки серной кислоты / Саттаров Т.А., Турсунова З. М., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Хим. промышленность. - 2004. - Т. 81. - № 2. - С. 57-61.

118. Саттаров, Т.А. Получение нитроаммофосфатных удобрений из рядовой муки и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием добавки азотной кислоты / Саттаров Т.А., Турсунова З. М., Намазов Ш. С., Якубов Р.Я., Беглов Б. М. // Хим. промышленность. - 2004. - Т.82. - № 5. - С. 224-232.

119. Саттаров, Т.А. Принципиальная технологическая схема и режим получения аммофосфатных, сульфаммофосфатных и нитроаммофосфатных удобрений из рядовой фосфоритной муки Центральных Кызылкумов / Саттаров Т.А., Садыков Б.Б., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Хим. промышленность. - 2009. - Т. 86. - № 1. - С. 11-17.

120. Шамшидинов, И. Комплексные удобрения на основе фосфорноазотнокислотной переработки фосфоритов Каратау / Шамшидинов И., Арисланов А., Гафуров К. // Узб. хим. журнал. - 2005. - №2. - С. 45-49.

121. Алимов, У.К. Азотнофосфорные удобрения на основе взаимодействия рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой / Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химия и химическая технология. - 2007. - №4. - С. 6-10.

122. Алимов, У.К. Оптимальный режим и технологическая схема получения азотнофосфорных удобрений из высококарбонизированных

фосфоритов Центральных Кызылкумов / Алимов У.К., Реймов А.М., Саттаров Т.А., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая промышленность. - 2011. - Т. 8. - № 6. - С. 271-276.

123. Малявин, А.С. Исследование процесса получения NP-удобрений с использованием азотнофосфорнокислого раствора и предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки / Малявин А.С., Бризицкая Н.М., Букколини Н.В., Казак В.Г. // Мир серы, N, P и K. - 2007. - Вып. 2. - С. 9-15.

124. Ангелов, А.И. Получение обогащенного суперфосфата из низкосортного фосфатного сырья Егорьевского месторождения / Ангелов А. И. Соболев Н. В., Сырченков А. Я., Альмухаметов И. А. // Хим. промышленность сегодня. - 2006. - № 1. - С. 13-21.

125. Садыков, Б. Б. Производство аммоний сульфатфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Садыков Б. Б., Волинскова Н. В., Намазов Ш. С., Беглов Б. М. // Хим. промышленность. - 2007. - N 3. - С. 122-126.

126. Манчук, Н. М. Разложение фосфорита смесью фосфорной и серной кислот с получением обогащенного суперфосфата / Манчук Н.М. // Энерготехнологии ресурсосбережение. - 2008. - № 6. - С. 36-40.

127. Киселев, В.Г. Получение монокальцийфосфата из низкосортного фосфатного сырья / Киселев В.Г., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии. - 2010. - Т. XXIV. - №9 (114). - С. 77-80.

128. Киселев, В.Г. Особенности кислотной переработки фосфатного сырья Полпинского месторождения / Киселев В.Г., Ряшко А.И., Почиталкина И.А.. Петропавловский И.А. // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - Т. XXV. - № 8 (124). - С. 65-69.

129. Киселев, В.Г. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья по рециркуляционной схеме: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 16с.

130. Алимов, У.К. Циклический способ переработки мытого обожженного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов в двойной

суперфосфат / Алимов У.К., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. // Химическая промышленность. - 2015. - Т. 92. - № 1. - С. 1–10.

131. Алимов, У.К. Оптимальный режим процесса переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов упаренной экстракционной фосфорной кислотой / Алимов У.К., Расулов А.Н., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2016. № 8(29). С. 48-56. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3572> (дата обращения: 11.11.2016).

132. Есаулко, А.Н., Агеев В.В., Лобанкова О.Ю., Горбатко Л.С., Коростылёв С.А., Сигида М.С., Голосной Е.В., Радченко В.И., Беловолова А.А., Воскобойников А.В., Громова Н.В., Гречишкина Ю.И., Айсанов Т.С., Устименко Е.А., Фурсова А.Ю., Седых Е.А., Гринько А.П., Галда Д.Е. Биологизация систем удобрений – как путь совершенствования систем земледелия // В сборнике: Научно обоснованные системы земледелия: теория и практика материалы Научно-практической конференции, приуроченной к 80-летнему юбилею В.М. Пенчукова. 2013. С. 87-89.

133. Церлинг, В. В. Диагностика питания сельскохозяйственных культур: справочник / В. В. Церлинг. М.: Агропромиздат, 1990. - 235 с.

134. Сигида, М.С., Голосной Е.В. Влияние систем удобрения звена зернопропашного севооборота на содержание подвижного фосфора в черноземе выщелоченном. В сборнике: Состояние и перспективы развития агропромышленного комплекса Северокавказского федерального округа: 74-я научно-практическая конференция. – 2010. – С. 64-66.

135. Голосной, Е.В., Есаулко А.Н., Сигида М.С. Влияние систем удобрения на агрохимические свойства чернозёма выщелоченного в зоне неустойчивого увлажнения. Ставропольского края. Плодородие. – 2013. – №3 (72). – С. 4-5.

136. Лобанкова, О.Ю., Агеев В.В., Есаулко А.Н., Беловолова А.А., Николенко Н.В., Селиванова М.В., Гречишкина Ю.И., Радченко В.И., Горбатко Л.С., Сигида М.С., Коростылев С.А., Голосной Е.В. Пищевая химия /– Ставрополь, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Курбонов Ш.А.**

Является автором изобретения **Способ флотационного обогащения фосфоритов**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **953**

Патентообладатель **Самихов Ш.Р., Курбонов Ш.А., Исмоилова М.С.,
Горенкова Л.Г., Мухидинов З.К.**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Самихов Ш.Р., Исмоилова М.С., Горенкова Л.Г., Мухидинов З.К.**

Приоритет изобретения **13.02.2018**

Дата подачи заявки **13.02.2018**

Заявка № **1801176**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **19 ноября 2018**

Малый действителен с **13 февраля 2018** г. по **13 февраля 2028** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



[Handwritten signature]

«Утверждаю»

Директор Института химии
им. В.И. Никитина АН РТ
д.х.н., профессор З.К. Мухидинов

« 03 »



2018 г.

«Утверждаю»

Директор Института ботаники,
физиологии и генетики растений
АН РТ д.б.н. Мирзорахимов А.К.

« 03 »



2018 г.

АКТ

Мы, нижеподписавшиеся, в лице: заведующий Лабораторией Фотосинтеза и продуктивности растений д.б.н., профессор, член. корр. АН РТ Х.А. Абдуллаева, к.б.н. Б.Б. Гиясидинова, заведующий Лабораторией Обогащения руд к.т.н., доцент Ш.Р. Самихова, заведующий Лабораторией Геохимии и аналитической химии к.г.-м.н. Ю.Я. Валиева, к.х.н. в.н.с. С.Ш. Сафарова, с.н.с. Л.Г. Горенковой, с.н.с. М.С. Исмоиловой, с.н.с. Ш.А. Курбанова и аспиранта Ф.М. Тошова составили настоящий акт о том, что от 25.04.2018 по 1.11. 2018 были проведены испытания фосфорита, полученного в лаборатории Обогащения руд Института химии им. В.И. Никитина АН РТ из фосфоритных руд месторождения Риват (опытная партия суперфосфата). Концентрат из руды был получен методом флотационного обогащения. Содержание P_2O_5 в конечном концентрате составило 27,3 %.

Методом химического анализа установлено, что общее содержание P_2O_5 в суперфосфате составляет 18,74 %, растворимая P_2O_5 в 2% - ной лимонной кислоте - 14,65 %, усвояемая растениями и остаточный фосфор 4,09 % (ГОСТ 20851.2-75. Удобрение минеральные. Методы определения фосфатов).

Из опытной партии суперфосфата 20 кг был использован в качестве удобрения при выращивании двух сортов хлопчатника: тонковолокнистого 9326-В и средневолокнистого Шавкат-80 на опытном участке Института ботаники, физиологии и генетики растений Академии наук Республики Таджикистан в 2018 г.

В опытных вариантах суперфосфат вносился в почву мелко, до начала посева семян и в период вегетации хлопчатника, из расчёта 350 кг/га, азотные удобрения – 180 кг/га. Для сравнения в контрольные растения вносились только азотные удобрения.

Наблюдения и изучения за ростом развитием хлопчатника за вегетационный период от посева, до всхода семян и до сбора урожая были получены нижеследующие результаты. Дробное внесение суперфосфата в почву до посева и период вегетации хлопчатника показывает, что опытные

растения по сравнению с контрольными растениями развивались более интенсивно и суперфосфат благоприятно влияло на их рост, развитие и плодоношения. Установлено, что в опытных растениях увеличивается высоты главного стебля хлопчатника на 98 %, общая листовая поверхность в 1,78-1,85 раз, количество сформировавшихся плодовых органов 1,95-2,28 раз, генеративных органов 1-4 раза, зелёных коробочек 1,15-4,97 раз и урожай хлопка-сырца 2,9 раз. Общая биологическая масса 2,22-2,68 раз и выход волокна увеличилось на 2 %.

Настоящий акт составлен на основе проведённого испытания опытного суперфосфата, полученного из фосфоритовой руды Риватского месторождения в Институте химии им. В.И. Никитина АН РТ. Суперфосфат, испытывался в Институте ботаники, физиологии и генетики растений АН РТ, согласно совместного «Соглашения» о научно-техническом сотрудничестве между Институтами, утверждённого 02.2017 г. Испытания суперфосфата проводилось как минеральное удобрение при выращивании хлопчатника.

Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения: Суперфосфат, полученный из фосфоритовых руд Риватского месторождения по химическому составу отвечает требованию ГОСТ 5956-78. Суперфосфат, гламулированный из апатитового концентрата без добавок. Техническая условия (с изменениями N 1, 2, 3, 4, 5, 6)

Отрицательные эффекты отсутствуют и его вполне можно рекомендовать как стандартное фосфорное минеральное удобрение при выращивании тонковолокнистого и средневолокнистого хлопчатника и других видов сельхозкультур для получения высокого урожая хорошего качества.

Подписи участников:

Абдуллаев Х.А.

Гиясидинов Б.Б.

Самихов Ш.Р.

Валиев Ю.Я.

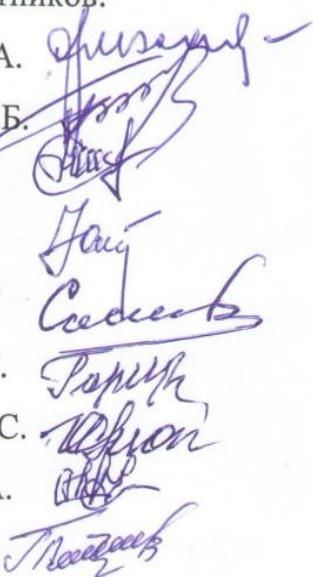
Сафаров С.Ш.

Горенкова Л.Г.

Исмоилова М.С.

Курбонов Ш.А.

Тошов Ф.М.



«Утверждаю»

Директор Института химии

им. В.И. Никитина АН РТ

« 20 » 08 2019 с.



АКТ

по результатам полупромышленных испытаний технологии обогащения
фосфоритной руды месторождения Риват

Мы, нижеподписавшиеся, в лице: главного научного сотрудника лаборатории обогащения руд Института химии им В.И. Никитина АН РТ д.т.н., доцент Ш.Р. Самихов, заведующий лабораторией обогащения руд Института химии им В.И. Никитина АН РТ к.х.н., С.Ш. Сафаров, заведующий лабораторией геохимии и аналитической химии Института химии им В.И. Никитина АН РТ к.г.-м.н. Ю.Я. Валиев, старший научный сотрудник лаборатории обогащения руд, М.С. Исмоилова, старший научный сотрудник лаборатории обогащения руд, Ш.А. Курбанов, старший научный сотрудник лаборатории обогащения руд, Х.И. Холов, научный сотрудник лабораторией обогащения руд, С.А. Алифшоева, аспиранты Х.З. Карамбахшев и Ф.М. Тошов, составили настоящий акт о том, что от 01.04.2019 по 01.09.2019 в лаборатории обогащения руд Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, проведены полупромышленные испытания по обогащению фосфоритной руды месторождения Риват.

Исходными материалами служила фосфоритная руда месторождения Риват следующего состава (в%): Na_2O – 0,34; MgO – 0,52; Al_2O_3 – 3,10; SiO_2 – 68,20; P_2O_5 – 5,47; SO_3 – 3,85; K_2O – 0,81; CaO – 10,86; TiO_2 – 0,15; Mn_2O_3 – 0,07 и Fe_2O_3 – 1,43.

Испытания проводили на полупромышленной установке производительностью 60 кг/ч. В общей сложности методом флотации было переработано 5 000 кг фосфоритной руды с различными режимами отмывки исходной руды с целью удаления глинистых материалов с последующей флотацией показали значительное улучшение технологических показателей. Флотация велась в щелочной среде, создаваемой содой. На основании проведенных предварительных исследований по флотации были установлены следующие условия: тонина помола составила 40-50 % класса «- 0,063 мм»; для создания рН среды использовалась сода из расчета 3 кг/т; для депрессии пустой породы подавалось жидкое стекло в количестве 2,5 кг/т а также в

качестве собирателя олеиновая кислота в количестве 2,5 кг/т совместно с керосином 2,5 кг/т.

При объединении концентратов основной флотации и контрольной с последующей перечисткой, был получен фосфоритный концентрат (фосфоритная мука) с содержанием в нем P_2O_5 от 22 до 24 % и с извлечением 73,8 %.

Полученный концентрат подвергли химической обработке в специальном реакторе. Для химической обработки было взято 150 кг фосфоритного концентрата, 60 кг серной кислоты (98%) и перемешивали с 80 л воды. В результате, был получен приблизительно 200 кг простого суперфосфата.

Методами химического анализа установлено, что общее содержание P_2O_5 в суперфосфате составляет 18,18 %, растворимая P_2O_5 в 2%-ной лимонной кислоте 13,86 %, усвояемая растениями и остаточный фосфор 4,10 % (ГОСТ 20851.2-75).

Таким образом, полученный суперфосфат из фосфоритовых руд Риватского месторождения по химическому составу отвечает требованию ГОСТ 5956-78.

О чем расписываемся:

Самихов Ш.Р.

Сафаров С.Ш.

Валиев Ю.Я.

Исмоилова М.С.

Курбонов Ш.А.

Холов Х.И.

Алифшоева С.А.

Карамбахшев Х.З.

Тошев Ф.М.

«УТВЕРЖДАЮ»
Первый проректор-проректор
по учебной работе Таджикского
национального университета д.ю.н., доцент
 Моллаев Н.А.
« 29 » 04 2021 г.

АКТ

Об использовании результатов малого патента Таджикистана № TJ 953, «Способ флотационного обогащения фосфоритов» в учебном процессе университета

Мы, нижеподписавшиеся, представители Таджикского национального университета: начальник Учебного управления д.ю.н., профессор Азиззода У.А., заведующий кафедрой технологии химического производства д.т.н., профессор Самихов Ш.Р., старший преподаватель кафедры технологии химического производства к.х.н. Давлатова Х.С., составили настоящий акт в том, что результаты малого патента Таджикистана № TJ 953, «Способ флотационного обогащения фосфоритов» внедрены в учебный процесс кафедры технологии химических производств при чтении лекций, проведении лабораторных работ, а также при написании научных, дипломных работ, рефератов по предмету технологии обогащения полезных ископаемых, химической технологии и т.д.

Начальник Учебного
управления, д.ю.н., профессор



Азиззода У.А.

Заведующий кафедрой технологии
химического производства д.т.н., профессор



Самихов Ш.Р.

Старший преподаватель кафедры технологии
химического производства к.х.н.



Давлатова Х.С.