

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ТАДЖИКСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

На правах рукописи

БОБОНАЗАРОВ Махмади

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СЕДИМЕНТАЦИИ ФОСФОРИТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук
Рахимова Мубаширхон**

Душанбе – 2015

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Общие свойства фосфора и его соединений.....	10
1.2. Характеристика главных фосфоритовых руд.....	11
1.3. Характеристика фосфоритных месторождений Таджикистана.....	15
1.4. Способы переработки фосфоритных руд и получения минеральных фосфорсодержащих удобрений.....	21
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Характеристика фосфоритного сырья месторождения Каратаг	31
2.2. Определение основных параметров фосфоритной полидисперсной суспензии	36
2.3. Седиментационный анализ дисперсных частиц фосфоритной муки месторождения Каратаг.....	38
2.4. Седиментация фосфоритной полидисперсной суспензии в вертикальном реакторе без перемешивания	47
2.5. Моделирование процесса перемешивания фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе.....	53
2.6. Моделирование процесса седиментации фосфоритной суспензии при непрерывном перемешивании в вертикальном реакторе, расчеты оптимальных технологических параметров перемешивания и разделения суспензии на две фракции	61
2.7. Выгрузка осадков твердых частиц фосфорита в процессе непрерывного перемешивания и кинетика процесса.....	74
2.8. Принципиальная технологическая схема переработки фосфоритных руд месторождения Каратаг и технология получения из них полиаммофосфатов кальция.....	82

ГЛАВА III. АГРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАТАГ НА ХЛОПЧАТНИКЕ

3.1. Влияние фосфоритной муки на свойства почвы.....	93
3.2. Влияние фосфоритной муки на всходы, проростки и урожайность хлопчатника.....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	109

ВВЕДЕНИЕ

Систематическая интенсификация сельского хозяйства невозможна без увеличения производства и применения фосфорсодержащих удобрений. Однако, ресурсы богатых фосфатных руд, используемых в настоящее время в химической промышленности, ограничены и не в полной мере обеспечивают сырьевые потребности, а существующие производственные процессы протекают нестабильно и требуют больших энергетических и сырьевых затрат. Учитывая быстрый рост народонаселения Земли, возможное истощение крупных месторождений богатого фосфатного сырья, наметившийся дефицит фосфатного сырья, прогнозируется применение в перспективе более низкосортных фосфоритов. Поэтому проблема широкого использования бедных фосфоритов становится весьма актуальной в глобальном масштабе, и особенно в странах СНГ.

Анализ литературных данных показывает, что исследования в этой области посвящены изучению узкого круга вопросов [1-4]. Они направлены на изучение химического состава бедного сырья и его влияния на параметры технологического режима и их связь с химической активностью компонентов и реологическими свойствами систем, а также исследованию кристаллической структуры и физико-химических свойств твердой фазы. Между тем, очевидно, что для разработки эффективных технологий с использованием фосфоритов необходимо обобщение всего комплекса исследований фосфатного сырья: химических, физико-химических, структурно - кристалло - химических, физико-механических и технологических характеристик с учётом особенностей состава и свойств различных фракций частиц по размерам. Литературных данных по этой проблеме недостаточно, имеющиеся отнесены к некоторым усреднённым по химическому и дисперсному составу образцам, что часто не позволяет сделать правильные выводы.

Задача получения фосфоритной муки из фосфоритовых руд Таджикистана, как основного сырья для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений, необходимых агропромышленному комплексу

страны, возникла еще в 30-х годах прошлого столетия со стороны исследовавших тогда месторождение фосфоритов Каратага бригадой АН СССР и признавшей это месторождение одним из лучших в Средней Азии. Унитарным предприятием «Южно-Таджикская геолого-разведочная экспедиция», специалистами Главгеологии РТ проведена детальная разведка (1955г.) и доразведка (1999-2003г) месторождений Каратагской группы (уч. Каратаг, Большой Яхдон, Малый Яхдон, Камбар) и Ходжачильдиёр. Из зернистых фосфоритных руд месторождения Каратаг механообработкой (измельчение) и промывкой можно получать кондиционные концентраты [6]. Фосфоритные запасы этого месторождения составляют более 20 млн. т, при общем запасе в стране - 50 млн. т.

В последнее время в Таджикистане с повышением цен на энергоносители и минеральные удобрения произошло резкое снижение объемов их применения, что привело к значительному спаду валового производства и урожайности сельскохозяйственных культур. В республике применяются в основном азотные удобрения, а применение фосфорных и калийных удобрений сократилось ещё в большей степени. В связи с этим, внимание исследователей обращено на возможность применения местных фосфоритов в качестве фосфорных удобрений, т.к. фосфориты Каратагского и Исфаринского месторождений являются сравнительно более концентрированными и значатся в числе перспективных. Принято специальное постановление Правительства Республики Таджикистан от 14.08.97, № 338, о необходимости проведения исследований по переработке и изучению эффективности применения местных фосфоритов. Запасы фосфоритного сырья в настоящее время по этому месторождению составляют более 20 млн. т., при общем запасе в стране - около 50 млн. т. С учетом небольших запасов этого сырья и острой потребности в стране в нем целесообразно внедрение технологий переработки фосфоритов и получение фосфорсодержащих удобрений на уровне малых предприятий вблизи месторождений.

В связи с этим изучение физико-химических и технологических основ переработки фосфоритных руд месторождения Каратаг является экономически и экологически актуальной задачей.

Цель работы - изучение физико-химических и технологических основ переработки фосфоритов месторождения Каратаг, получения на их основе фосфорных удобрений.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- анализ физико-химических свойств, гранулометрического состава и технологических свойств фосфоритной руды;
- изучение физико-химических свойств фосфоритной полидисперсной суспензии, и ее седиментации в вертикальной емкости без перемешивания;
- установление закономерностей седиментации, разделения фосфоритной суспензии на две фракции и выгрузки осадков в процессе перемешивания в турбулентном потоке жидкости в вертикальном реакторе, разработка методики выгрузки осадков суспензии экспериментально и рассчитанных по математической модели, а также определение оптимальных технологических параметров реактора;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки фосфоритной руды месторождения Каратаг и технологий получения аммонийзамещенных фосфорных удобрений;
- агрохимическая оценка свойств получаемого фосфоритного концентрата.

Наиболее существенные результаты, представленные к защите и научная новизна диссертационной работы:

- установлены седиментационные характеристики дисперсного состава фосфоритной муки сырья месторождения Каратаг;
- составлены модели процессов седиментации фосфоритного сырья в вертикальном реакторе в турбулентном режиме взвешенного потока жидкости и твердых частиц в зависимости от дисперсного состава, массовой концентрации частиц фосфорита и гидродинамических параметров реактора;

- предложен способ разделения полидисперсной системы на две фракции в процессе непрерывного перемешивания в вертикальном реакторе;

- установлены оптимальные значения технологических параметров реактора для процессов седиментации, разделения на две фракции и выгрузки осадков фосфоритной суспензии в зависимости от концентрации частиц;

- разработана принципиальная технологическая схема и технология получения аммонийзамещенных фосфорных удобрений из фосфоритной муки.

Практическая ценность исследования состоит в том, что на основе разработанной технологии можно переработать низкосортные фосфоритные руды Таджикистана с лучшим экономическим и экологическим эффектом. Данная технология и принцип моделирования перемешивания, разделения и выгрузки осадка при непрерывном перемешивании в вертикальном реакторе могут быть использованы для турбулентного движения потока частиц, их сепарации в других гетерогенных системах твердое вещество - жидкость.

На защиту выносятся:

- результаты седиментационного анализа полидисперсной фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе без- и с перемешиванием в турбулентном взвешенном потоке жидкости;

- результаты теоретических расчетов модели и эксперимента по перемешиванию, разделению на две фракции и выгрузки осадков фосфоритной суспензии при непрерывном перемешивании в вертикальном реакторе;

- методы получения разновидностей аммофосфатов из фосфоритной руды месторождения Каратаг.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, разработан принцип моделирования процессов седиментации фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе в турбулентном режиме взвешенного потока жидкости и твердых частиц, проведены расчетные работы и интерпретация полученных данных, сформулированы выводы. Все экспериментальные данные,

включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: I Республиканской научно-практической конференции горно-металлургического института Таджикистана (Чкаловск 2007), Республиканской научной конференции «Химия: исследование, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2010), IV международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2010), Республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе 2011), V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в Высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011), Республиканской конференции «Координационная химия и её значение в развитии народного хозяйства» с международным участием (Душанбе, 2011), Традиционных апрелевских конференциях преподавательского состава и студентов ТНУ (Душанбе, 2009, 2010 и 2011), II Республиканской научно-практической конференции «Координационные соединения в растворах и твердом состоянии: синтез, исследование и применение» (с международным участием) (Душанбе, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в том числе монография (в печати), 4 патента, 4 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ и 7 тезисов докладов международных и республиканских научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы из 123 наименований, изложена на 118 страницах, включает 20 рисунков, 17 таблиц.

Работа выполнена в лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физической химии» НИИ Таджикского

национального университета, а также в Научно-исследовательском институте промышленности Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан согласно раздела «Исследование, получение и применение фосфорсодержащих минеральных удобрений на основе природных ресурсов Таджикистана» комплексной темы « Исследование и разработка технологии промышленного использования природных полезных ископаемых Таджикистана» (государственная регистрация - № 0107ТД675).

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие свойства фосфора и его соединений

Открытый в 1669г. Х. Брандтом фосфор является одним из самых распространенных элементов в природе. Название этого элемента происходит от греческого *phosphoros*, что означает «светоносный». В земной коре фосфор в своей массовой доле составляет 0,08 %, а ангидрид фосфора - P_2O_5 – 0,25 %. Наибольшие концентрации ангидрида фосфора отмечены в магматических щелочных породах (до 1 %), основных – 0,4 %, и немного меньше – в кислых (0,23%) и осадочных породах (0,04-0,1) % [7-9]. В природе фосфор встречается в основном в составе двух минералов: апатита - $[Ca_5(PO_4)_3X]$, где X - F , Cl , OH , и фосфорита - $Ca_3(PO_4)_2$, имеющем различные примеси. Фосфор входит также в состав таких минералов, как кальцийфторапатит и гидроксилapatит. Аллотропные модификации фосфора имеют различные свойства: белый фосфор в виде кристалла из молекул P_4 , температура плавления $44,1^\circ C$, ядовит и легко загорает. При нагреве белый фосфор превращается в красный фосфор, представляющий собой смешение модификаций с различными длинами молекул. Наибольшая устойчивость присуща черному фосфору, по виду, напоминающему графит. Фосфор считается химически активным, степень его активности связана с его аллотропной модификацией, наибольшей активностью отличается белый фосфор (состав молекулы - P_4), наименьшей – черный (P). Черный и красный фосфор в сероуглероде не растворяются, не ядовиты и неогнеопасны [8-10].

Образование соединений фосфора (III) и (V) зависит от избытка или недостатка содержания фосфора. Он входит в реакцию с кислородом, серой, галогенами, однако с водородом не имеет взаимодействий. Промышленное производство фосфора основано на извлечении его из фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ путем проведения реакции восстановления коксом с присутствием кварцевого песка SiO_2 . Получаемый при этом белый фосфор имеет желтый цвет, что связано с присутствием примесей [11].

В жизнедеятельности растений и животных важнейшими компонентами являются соединения фосфора. Круговорот фосфора в природе связан с обменом веществ в растениях и животных. Запасы фосфора в почве следует все время восполнять путем добавления фосфорсодержащих удобрений, так как растения из нее получают фосфор. Фосфорсодержащие минеральные удобрения производят из фосфата кальция [12].

1.2. Характеристика главных фосфоритовых руд

В природе насчитано более 200 наименований минералов фосфора, более 95 % существуют в виде апатита $Ca_5[PO_4]_3X$, X - фтор, реже хлор или OH -. Название минерала произошло от греческого *apate* («обманываю»), так как внешне похож на берилл и турмалин. Разновидностью апатита в горных породах считают в основном фтор- и фторгидроксилапатит. Характерными для коры выветривания и не литифицированных осадков является фтор-карбонатапатит (франколит или штаффеллит) и карбонат-гидроксилапатит (даллит).

В теоретическом плане содержание ангидрида фосфора во фторапатите равно 42,3%, фтора– 3,8%, также в небольшом количестве содержатся анионы OH и CO_3^{-2} , а также изоморфные примеси: *Na*, *Mg*, *Fe*, *Al*, *Sr*, *B* и др. Разновидности апатита в своем большинстве нерастворимы в воде, в то же время легко растворимы в кислотах, и это является их важной особенностью [13]. Различные микрокристаллические скопления фосфатов, содержат в своем составе такие минералы, как кварц, глауконит, кальцит, глинистые минералы.

Фосфориты имеют обширное распространение в осадочных горных породах. Некоторое количество фосфора в фосфоритах зачастую имеет замещение углеродом, и с этим связано проявление разных свойств минерала. По своему содержанию фосфата фосфориты близки к фторапатиту, франколиту, курскиту, гидроксил-апатиту, карбонат-апатиту. Обычно в природных фосфоритах содержание ангидрида фосфора находится в пределах не более 35% [13,14]. Следовательно, апатитовые и фосфоритовые минералы

являются главными разновидностями фосфатного сырья, где, в первых имеется кристаллический агрегат, образуемый апатитом, во вторых – фосфаты кальция находятся в скрытом виде или в виде микрокристаллических образований, формированные фосфатами кальция из группы апатита. Особенности между апатитами и фосфоритами заключаются ещё в том, что апатит имеет природу происхождения от результатов извержений и относится к метаморфическим породам (эндогенные процессы), а месторождения фосфоритов связаны с осадочными породами (вследствие экзогенных процессов) [16].

Большие скопления гуанопродуктов, выделенных морскими птицами (острова и прибрежные районы низких широт), имеют наибольшую долю в общих объемах запасов фосфатного сырья. Содержание азота и ангидрида фосфора в свежих экскрементах составляет 22 и 4 процентов, соответственно. При быстром разложении экскремента содержание фосфата увеличивается, а азота уменьшается. В нынешнее время гуано имеет в составе 10-12% ангидрида фосфора, а после щелочной обработки – 20-32%. Апатитовые руды можно легко обогащать, поэтому считаются более ценным сырьем, по отношению к фосфоритовым, тем не менее, в мировом масштабе наибольший объем добычи фосфатного сырья относится к фосфоритовым (90%) [17]. Далее более детально рассмотрим эти две разновидности фосфорных руд.

Кристаллы апатита по виду призматические с пирамидальными плоскостями, их можно встретить как кристаллические массы, а также в виде масс округленных зерен кристаллов, плотных волокнистых, называемые фосфоритами. Кристаллизация апатита происходит в гемидрическом пирамидальном отделении гексагональной системы. В течение многих лет создавали смеси из апатита с аквамарином и плавиковым шпатом. Твердость апатита меньше, чем полевого шпата, не обладает цветом или имеет окраску зеленого, синего, фиолетового, красного, серого цветов, блестит как стекло и прозрачен [15]. Химический состав апатита состоит из извести фосфорнокислой с примесями хлористого и фтористого кальция. Кроме того, в химический состав входят фосфорная кислота (42%), известь (в пределах 50%),

хлор (до 6%), фтор (около 3%). Определенные разновидности апатита при нагреве производят цветное свечение. Края апатита медленно и с трудом сплавляются перед паяльной трубкой. Почти все вулканические горные породы в той или иной степени содержат примеси апатита в виде кристаллов призматической формы. В друзах гранитов с турмалином и лепидолитом, залежах оловянных руд можно встретить также эти кристаллы апатита [15].

Классификация апатитов с учетом минерального состава следующая:

- силикатно-оксидные:
- силикатные;
- карбонатно-силикатные;
- карбонатные;
- гидросиликатно-гидрооксидные.

С точки зрения содержания ангидрида фосфора апатиты подразделяются на богатые (более 16%), средние (8-16%), бедные (4-8%) и убогие (до 4%). В рудах апатит-нефелиновых месторождений со сфеном, эгирином и титаномагнетитом ангидрид фосфора содержится в среднем в пределах 14-17% [15]. Минеральный состав апатитов является также критерием разделения апатита по возможности обогащения: легко-, удовлетворительно и труднообогатимые. В концентрате легкообогатимого апатита содержится более 90% ангидрида фосфора, удовлетворительно обогатимого апатита – 70-90%, труднообогатимого – менее 70%. Труднее обогащаются карбонатные и гидросиликатно-гидрооксидные руды [19], легче -силикатные (apatит-нефелиновые) руды. Месторождения апатита, соответствующие геолого-промышленному освоению, и где наиболее всего производится добыча этого сырья и находится большая часть запасов, считаются апатит-нефелиновые, апатит-редкометалльно-магнетитовые и апатит-франколит - редкометальные.

Более половины состава горных пород фосфорита составляют минералы из группы апатита с содержанием ангидрида фосфора больше 18%, представляющие аморфные или микрокристаллические минералы. Обычно на практике фосфоритами считают руды с содержанием пятиоксида фосфора от 5

до 18%. Согласно Бушинского [15] фосфориты подразделяются на 5 разновидностей: фторапатит, карбонатапатит, гидроксилapatит, франколит и курскит. Казаков А.В. [23] полагает, что состав фосфатного вещества в вышеприведенных группах включает в себя фторапатит высокой дисперсности, а на химический состав влияют различные минеральные примеси.

По другим критериям фосфориты подразделяются на следующие виды [20,21]:

по структуре: массивные, желваковые (конкреционные), кавернозные, шлаковидные, зернистые, галечные;

по цвету: черные, серые, белые, зеленые, красные и желтые;

по текстуре: слоистые и натечные.

по морфологии и петрографии: пластовые (мелкозернистые), зернистые, скопления фосфатных раковин и скелетов морских живых обитателей, желваковые, костяные брекчии, залежи гуано-фосфатов, фосфатизированные известняки, мергели, мел и фосфоритовые галечники.

по условиям образования: морские и континентальные. В свою очередь морские фосфориты имеют следующие разновидности: пластовые или микрозернистые, зернистые, желваковые, ракушечные. Континентальные – породы коры выветривания и органогенные (гуано).

Наличие в составе фосфоритов в большей или меньшей степени таких компонентов, как карбонаты, *Ca*, *Mg* и *Fe* [18] минералов глинистого вида, пирита, гидроокислов железа, кварца, халцедона, лантаноидов цериевой группы, *Y*, *Pb*, *Sr*, органических соединений можно считать постоянной. В мировом масштабе пластовые и зернистые фосфориты составляют большую часть запасов фосфора промышленного назначения. Пластовыми фосфоритами является плотная однородная порода с изломом по виду раковистым, состоящая из округлых фосфатных зерен и оолитов с кремнистым, фосфатным или карбонатным цементом.

Зернистые или по-другому платформенные фосфориты – это карбонатная или терригенная осадочная горная порода, состоящая из многочисленных фосфатных стяжений и органических остатков (фосфатизированные обломки ихтиофауны, рептилий, моллюсков), которые сцементированы карбонатным, кремнистым и глинистым материалом [21].

1.3. Характеристика фосфоритных месторождений Таджикистана

С каждым годом сельское хозяйство Таджикистана требует все большего количества минеральных удобрений, в особенности фосфорных, которые, как известно, ввозятся в республику за многие сотни километров. Вместе с тем, на территории страны несколько месторождений фосфоритов, которые в результате детального изучения и разработки рентабельных способов переработки сырья могли бы послужить базой обеспечения сельского хозяйства дешевыми минеральными удобрениями не только в стране, но и за её пределами.

Потенциал фосфоритов в Республике Таджикистан рассредоточен в трёх местах, Зеравшан-Гиссар, Центральный и Южный Таджикистан. Первые сведения о наличии фосфоритов на территории Таджикистана относятся к 20-м годам прошлого столетия, когда на территории Туркестана начали работать экспедиции Геологического комитета СССР. Этому предшествовало детальное и продолжительное изучение геологии Туркестана. Здесь следует отметить работы А. Д. Архангельского [26], который положил начало подразделению палеогеновых отложений (1916 г.), а наличие «темных фосфоритных желваков в свите темных глин» палеогена Гиссарского хребта впервые было отмечено М. С. Швецовым [27]. В 1929 году поисковой партией Научно-исследовательского института по удобрениям под руководством Б. М. Здорика [28] изучались верхне-меловые и палеогеновые отложения Прикафирниганских хребтов к югу от Гиссарской долины (Баба-Таг, Карши-Тау, Северный и Южный Ранган, Кара-Тау и др.). В результате исследований выяснилось, что открытые М. С. Швецовым фосфориты являются стратиграфически выдержанными. Б. М.

Здориком же был указан ряд пунктов, где по предварительным данным можно было рассчитывать на фосфориты промышленной концентрации, а в 1931 году им было открыто Каратагское месторождение фосфоритов в отложениях палеогена. Одновременно в 1931 году по заданию Научно-исследовательского института промышленности Таджикистана и по заданию «Средазразведки» (в 1932 году) Б. М. Здорик производил поисковые работы и дал положительную оценку перспективности этого месторождения фосфоритов [28], указав на легкую их обогатимость путем промывки и дробления. Касаясь вопроса о генезисе каратагских фосфоритов, он считал, что их образование связано с резкой сменой физико-географических условий морского бассейна. Кроме того, Б. М. Здориком были обнаружены и исследованы залежи фосфоритов в сузакском ярусе палеогена в Курган-Тюбинском районе. Исследование фосфоритных месторождений в Таджикистане продолжались, результаты работ были опубликованы в статьях Б. М. Здорика [28, 29], А. А. Шугина [30] и Г. И. Бушинского [31, 32]. Например, А. А. Шугин писал: «Каратагское месторождение фосфоритов представляет ценный объект для постановки предварительной и детальной разведки, которая должна окончательно выявить народнохозяйственное значение этого месторождения. Очень многое сделала для изучения геологии (в том числе для изучения фосфоритовых месторождений Средней Азии) организованная в начале 30-х годов Таджикско - Памирская экспедиция при Совнаркомом Союза ССР.

Осенью 1932 г. Каратагское месторождение фосфоритов посетила специально созданная комиссия Академии наук СССР, возглавляемая академиком А. Е. Ферсманом, которая также положительно оценила это месторождение. В том же году начались разведка каратагских фосфоритов и поисковые работы по южному склону Гиссарского хребта, в результате чего было выяснено геологическое строение фосфоритовых слоев, выделен один промышленный фосфоритовый пласт, изучены условия его залегания, дана качественная и количественная характеристики фосфоритов собственного месторождения и более удаленных пунктов. Детальное описание фосфоритовой

пачки южного склона Гиссарского хребта — строение, фациальное изменение, генезис палеогеновых отложений даны в работе Б. А. Петрушевского и Н. С. Зайцева [33]. В этой работе, изучая сделанные в различных местах разрезы и сопоставляя их с разрезами соседних районов, исследователи достаточно четко определили границу между верхним мелом и палеогеном. В результате микроскопического и макроскопического изучения фосфатизированных пород они пришли к выводу, что фосфориты приурочены к совершенно определенным породам, т.е. к карбонатно тонко обломочным, изменения которых, даже незначительные, приводят к заметному обеднению фосфоритами. Однако химические анализы, произведенные этими исследователями, показали, что фосфоритизация палеогеновых отложений Гиссарского хребта весьма ничтожна и лишь изредка достигает промышленных концентраций. Б. А. Петрушевским и Н. С. Зайцевым была отвергнута биолитовая гипотеза образования фосфоритов этого района. Они при этом исходили из того, что фосфоритовая толща нижнего и начала среднего эоцена имеет весьма постепенный литолого-палеонтологический переход, исключающий всякую возможность резких изменений режима бассейна. Изучая литолого-стратиграфическое положение месторождения, они пришли к выводу, что каратагские «фосфориты представляют собой химический осадок, выпадавший в неглубоком теплом море нормальной солености, с нормальным газовым режимом, насыщенным карбонатными и кремнистыми солями при спокойном состоянии воды у дна бассейна, при незначительном привносе тонкого и однородного пластического материала». Таким образом, Каратагское месторождение фосфоритов в настоящее время является одним из наиболее детально изученных в геологическом отношении месторождений Таджикистана. Однако, ввиду своей незначительности по запасам и низкого содержания P_2O_5 , оно не смогло стать базой производства фосфоритовых удобрений. В 1932 г. впервые были произведены опыты по переработке фосфоритных руд этого месторождения на опытном заводе НИУ г. Москвы [5], которые показали, что выход концентратов при методе сухого рассева до 50% с

содержанием в них P_2O_5 в величину 20,88%, а при мокром расसेве выход повышался до 56,2%, а содержание P_2O_5 - до 22,95%. В 1936 году Научным институтом по удобрениям и инсектофенгисидам (НИУИФ) производились работы по добыче (66,9 т) и переработке фосфоритов месторождения Каратаг (уч. Каратаг). Содержание P_2O_5 в полученной фосфоритной муке находилось в пределах 21,2- 22,41%. В 1953-54гг [5] (Гридасов, 1955) на месторождениях Каратагской группы (уч. Каратаг, Б.Яхдон, Камбар) и Ходжачильдиёр в полевых условиях было 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%.

Фосфориты Исфаринского района, которые также находятся в сузакском ярусе палеогеновых отложений и имеют большое сходство с каратагскими фосфоритами и описаны в работе К. С. Андрианова [34]. Исфаринское и Зиддинское месторождения фосфоритов имеют трудности в географическом и экономическом промышленном освоении площади, небольшую мощность фосфоритовых пластов и низкий процент ангидрида фосфора в руде. Месторождение Рават состоит из трёх фосфоритовых пластов, которые протягиваются на значительное расстояние. Содержание ангидрида фосфора в фосфоритах этого месторождения составляет 6,2 %.

Проведенные в последующем периоде геологами Таджикистана геологические и разведочные работы внесли некоторые уточнения в запасах фосфоритов [5]: в западной части Хатлонской области в Шаартузе месторождения Тюнтауский, Бабатагский и Кызымчекский (200-300 тыс.т), а так же в Аруктау, Кулало, Чалтау, Тереклитау и Южный Каратау (1-1,5 млн.т). Прогнозная оценка запасов фосфоритовых руд на южном склоне Гиссарского хребта – 22 млн .т., на севере страны месторождения Рават с прогнозными ресурсами около 30 млн. т. Минеральной базой для производства фосфорных удобрений остальной части Согдийской области могут стать

потенциальные месторождения северных склонов Туркестанского хребта (Конизак, Исфара и др.) с прогнозными ресурсами не менее 0,5 млн.т. Позднее были открыты ряд фосфоритовых месторождений на Севере Таджикистана (Исфаринский район), Прикафирниганских (Баба-таг, Карши-Тау), Заалайском и Привахшских хребтах, верховьях р. Варзоб, озере Искандер-Куль.

С точки зрения перспективности наиболее интересным и очень значительным является Раватское месторождение [37] на южном склоне Туркестанского хребта. Это месторождение основано на отложениях алайского яруса палеогена и отличается от указанных выше, как по условиям залегания, так и по типу фосфоритовой руды. Фосфориты этого месторождения представлены фосфатизированными ракушняками, обломками фосфатизированных ракушняков и мелкими фосфоритовыми зернами (они находятся в составе кварцевых песчаников зеленовато-серого цвета) и тремя фосфоритовыми пластами, которые протягиваются на значительное расстояние. Среднее содержание P_2O_5 и качество этого сырья соответствуют требованиям промышленности. Кроме того, это месторождение находится в весьма благоприятных географических и экономических условиях, что является важным фактором для промышленной оценки указанного выше месторождения.

Историческое формирование и происхождение фосфоритов в пределах Республики Таджикистан обусловлено 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. Всего разведано и в разной степени изучено на территории Таджикистана более 30 месторождений и проявлений фосфоритов [37].

К числу первых предприятий, производящей сыро-молотую фосфорсодержащую муку в Республике Таджикистан относится ПОО «Прогресс-3», организованное в 2000 году при финансировании Филиалом Корпорации «Аникон Консалтинг ЛТД» [35]. Сырьевой базой служил участок

М. Ягдон Каратагского месторождения с предварительно оцененными запасами руды в 104 тысяч тонн. За год (2000 г.) было произведено и доставлено на поля колхозов Турсунзадевского, Шахринавского, Кабодионского и Шаартузского районов 9,9 тыс.т. фосфомуки с содержанием P_2O_5 9-12%. Среднее содержание лимоннорастворимого фосфора в нем составляло 7,5-9 %. Опыты применения фосфомуки по весеннему внесению в почву хозяйств показали хорошие результаты [36]. В колхозе им. А. Мирзоева Турсунзадевского района на зерновых культурах и хлопчатнике получен прирост урожая на 20-30 %. На опытно-селекционном участке Института физиологии растений и генетики АН РТ в комплексе с азотными и калийными удобрениями внесение фосфомуки до 1 т/га урожайность по сравнению с контрольной без фосфоудобрений возросла на пшенице и кукурузе на 30-40 %, а овощах (томаты, лук, огурцы) до 50 %. Планировались поисковые работы на фосфориты в западной части Хатлонской области с целью создания сырьевой базы для аналогичных малых горнодобывающих предприятий в Шаартузе из 2-3 месторождений (200-300 тыс.т) в Тюнтауской, Бабатагской и Кызымчекской антиформах, а так же в г. Сарбанде (при ВАТЗ) на основе ресурсов антиформ Аруктау, Кулало, Чалтау, Тереклитау и Южного Каратау (1-1,5 млн.т). Эти месторождения должны отвечать экономически обоснованным кондициям для прибыльной открытой разработки. Среднее содержание P_2O_5 не менее 5-7 %, благоприятно для карьерной добычи. Часть средств одновременно с эксплуатацией объектов должна быть направлена на воспроизводство запасов.

Потребность в фосфорсодержащих удобрениях северных районов Таджикистана могут покрыть малые предприятия по производству фосфомуки и на её основе удобрений на базе Раватского месторождения с прогнозными ресурсами не менее 0,5 млн.т.

1.4. Способы переработки фосфоритных руд и получения минеральных фосфорсодержащих удобрений

Фосфор в составе фосфоритов и апатитов находится в нерастворимом виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, и низок степень его усвоения растениями [13-31]. Чтобы коренным образом улучшить усвоение растениями удобрений применяют методы обогащения и химической переработки фосфоритов. В зависимости от природы фосфоритов, имеющих в составе фосфоритовых руд, а также других элементов, таких как фтор, карбонаты и т.д., для их переработки применяются различные способы: флотация [38-42], магнитная сепарация [43-48], термическая обработка [49-53], механоактивационные [54-56] и механохимические [57-59], химические (использование кислот, щелочей) [60-69] и т.д.

Метод флотации базируется на принципе разной смачиваемости частиц жидкостью (в основном водой) и выборочном прилипанию к поверхности раздела, чаще всего, жидкость-газ. В качестве реагентов в этом методе используют химические вещества (как правило, ПАВ), добавляемые в пульпу с целью создания условий выборочного разделения минералов. В случае фосфоритов в качестве реагентов используются флотореагенты в виде анионных собирателей (коллекторов) – химические соединения, имеющих в своем составе гидроксильную группу, или производные этих соединений – называемые оксигидрильные реагенты. Список таких реагентов составляют алифатические кислоты, моноалкильсульфаты, сульфосукцинаты, алкан- и алкиларилсульфонаты, алкилгидроксамовые и алкиларилфосфоновые кислоты и их соли и др. [38-42]. При применении этого метода чтобы обогащать сырьё необходимо, чтобы размеры частиц апатита были не менее 40 мкм. Метод флотации [38, 42] получил наибольшее распространение в Казахстане и России для обогащения карбонатных- и магнийсодержащих руд, однако близость флотационных свойств фосфата и вмещающих пород, тонкая вкрапленность и малая эффективность применяемых флотореагентов не позволяет достичь высоких показателей по качеству и снижению потерь.

Магнитная сепарация основана на магнитных свойствах металлических примесей и применяется нередко в сочетании с другими способами обогащения для выделения железосодержащих минералов в фосфоритных рудах.

Для обогащения фосфорсодержащих руд Донецкой и Волынской областей Украины и получения концентратов из руд с низким содержанием фосфора (4,9 – 5,9 %) использовалась термообработка [50-53]. При таком обогащении руду с низким содержанием фосфоритов обрабатывают до 1540°K. В этом случае, фосфор в конденсированной фазе преимущественно имеет вид трикальцийфосфата, что в дальнейшем способствует переработке фосфоритов на сложные удобрения (суперфосфат, аммофос и др.).

Методы механоактивационной и механохимической переработки минерального сырья относятся к числу перспективных методов. При применении механической активации кристаллическая структура минералов претерпевает необратимые деформации под действием высоких сдвиговых давлений, увеличивается дефектность структуры. Модификация фосфатов с применением механической активации приобретает все большее применение [58, 59]. Деформация кристаллической решетки фосфата, появляющаяся при обработке в дробилках и мельницах, способствует аморфизации ее структуры, а это, в свою очередь, приводит к активации минерала фосфата, и как следствие, увеличение растворимости природных фосфатов в слабых кислотах. Для улучшения механической активации и повышения лимоннорастворимых форм фосфата (главный показатель усвояемости фосфора растениями) [60] в процессе активации используются различные соли, в числе которых сульфат натрия, сульфат и нитрат аммония, хлориды калия и аммония, бурые углы и т.д. Фосфатные руды, содержащие карбонатные минералы (кальцит, доломит) рекомендуется активировать в истирающем режиме мельницы. При большом содержании в рудах кремнийсодержащихся минералов из-за большой их твердости рекомендуется провести обработку в ударном режиме.

Химические методы переработки фосфоритных руд используют при приемлемом содержании в составе исходного сырья фосфорного ангидрида и

сопутствующих примесей. Труднорастворимые и плохо усваиваемые растениями природные фосфаты обрабатываются различными кислотами, спекаются со щелочными и другими соединениями. Эти методы применяются в основном для получения минеральных удобрений: суперфосфатов, фосфорной кислоты, преципитата, аммофоса и др.

Все способы получения фосфорсодержащих соединений можно разделить на две большие группы. Первая группа – прямая обработка фосфатного сырья с непосредственным получением готовых продуктов: фосфоритной муки, простого суперфосфата, обесфторенных и плавленых магнезиальных фосфатов, щелочных термофосфатов. Для этих целей первый завод для переработки фосфоритов был построен в Англии 1843г. Вторая группа – непрямая переработка с промежуточным выделением фосфора и фосфорной кислоты (производство двойного суперфосфата, аммофоса, преципитата, нитрофоски, хлорофосфатов, технических фосфорных солей кальция, натрия, аммония, полимерных и железо-марганцевых фосфатов [65-78]).

Такие элементы, как азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера, железо являются основным питательным источником растений в минеральных удобрениях. Наиболее дешевым, экологически безвредным и длительным последствием среди фосфорсодержащих минеральных удобрений считается тонкоизмельченный фосфорит, а также производные его при обогащении [71-75], в составе которых фосфор находится в виде трикальцийфосфата $Ca_3(PO_4)_2$. Из-за этого фосфоритная мука труднорастворима и неусвояема многими растениями. Растворимость и усвояемость фосфоритной муки еще зависит от типа почвы: при использовании ее в кислую почву (неизвестковую) она принимает приемлемую форму для усвоения растениями. Эффективность и ценность такой фосфоритной муки во многом зависит от тонкости помола, а также от природы фосфорита, из которого она произведена.

Фосфориты в аморфном виде являются более растворимыми и неплохо усвояемыми со стороны растений [72-73], чем кристаллического происхождения, которые трудно разлагаются кислотами и не приемлемы для

применения как удобрение. Неподобающие физические свойства фосфоритной муки не позволяют ее широкое использование в народном хозяйстве. Одним из способов уменьшения ее потерь и увеличения агрономической и экономической эффективности является грануляция. Использование в процессе грануляции азота и калия способствует улучшению физических свойств фосфоритной муки, применению ее как сложные комбинированные удобрения. Другими способами улучшения усвояемости фосфоритной муки являются уменьшение тонкости помола, использование для обработки почвы наряду с кислыми удобрениями, как $(NH_4)_2SO_4$ или навозом. При получении навозных или торфяных компостов также можно использовать фосфоритную муку. Смеси фосфоритной муки с другими разновидностями удобрений: сульфатом аммония, аммиачной селитрой, хлористым калием позволяют производить комплексные минеральные удобрения.

К другому виду фосфорсодержащих удобрений относится простой суперфосфат, который производится из таких компонентов, как серная кислота [76] и фосфат кальция. Основным и хорошо растворимым в воде элементом суперфосфата является дигидрофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$. Критерием качества простого суперфосфата является наличие в нем фосфора в пересчете на усвояемого ангидрида фосфора P_2O_5 (от 14 до 21%). Простой суперфосфат производится по следующим видам:

1. Порошкообразные: а) нейтрализованный; б) ненейтрализованный. В нейтрализованном суперфосфате свободная кислотность нейтрализуется карбонатом или фосфатами кальция.

2. Гранулированные (размеры зерен 1-4 мм)

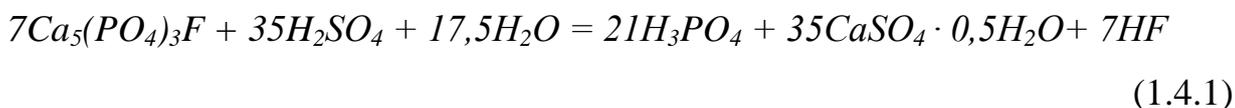
3. Аммонизированные (нейтрализованные аммиаком).

В промышленности применяются следующие способы производства суперфосфата: непрерывный, периодический и полупериодический. При непрерывном способе стадии получения суперфосфата преимущественно проводятся в аппаратах непрерывного действия, при периодическом способе – фосфатная мука и серная кислота перемешиваются в смесителях, а разложение

фосфата осуществляется в аппаратах периодического действия (в камерах-вагонах Бескова, цилиндрических камерах Венка или горизонтально вращающемся автоклаве при температуре более 150°C, при полупериодическом – производится непрерывное перемешивание фосфата и серной кислоты с дальнейшим «вызреванием» суперфосфата в вагонах Бескова или Фербиса [76]. Из перечисленных способов производства суперфосфата наиболее совершенным и выгодным считается непрерывный способ, чем периодический и полупериодический, поэтому имеет более широкое применение.

В процессе производства суперфосфата входящий в состав природных фосфатов водонерастворимый $Ca_3(PO_4)_2$ в виде кальцийфторапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ преобразуется в водорастворимые кислые соли, в основном в монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$, иногда – в дикальцийфосфат $CaHPO_4$.

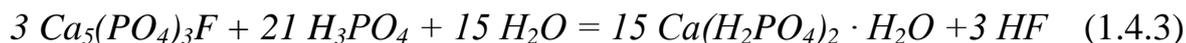
В результате реакции серной кислоты и фторапатита образуются фосфорная кислота и сульфат кальция:



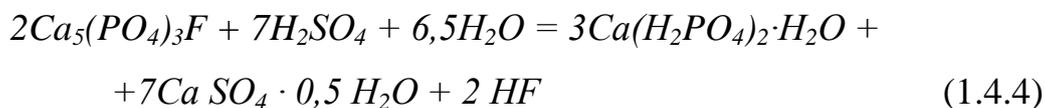
Обусловленное тем, что при обычном производстве происходит идущая строго слева направо обменная реакция



Выделяемая фосфорная кислота после израсходования серной кислоты продолжает входить в реакцию с фторапатитом. При этом образуется монокальцийфосфат с одновременным процессом кристаллизации $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ из фосфорно-кислого раствора:



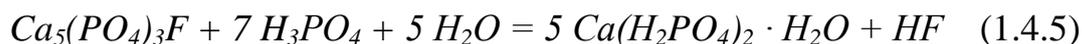
Конечная реакция разложения апатита с серной кислотой выглядит следующим образом:



Образовавшаяся реакционная масса твердеет постепенно по мере кристаллизации сульфата кальция. Это связано с тем, что в результате этой реакции из микрокристаллов образуется структурная сетка, которая захватывает большие объемы жидкой фазы. В составе суперфосфата имеется до 50% сульфата кальция, который является балластом.

Двойной суперфосфат внешне подобен простому суперфосфату, однако в его составе содержится в два раза больше основного показателя качества-ангидрида фосфора P_2O_5 . В составе двойного суперфосфата в зависимости от исходного сырья может содержаться ангидрида фосфора P_2O_5 : 45-51% общего, 42-48% - усвояемого, 38-47% - водорастворимого и 1,5-7% - свободного P_2O_5 . В двойном суперфосфате содержание цитратнорастворимого ангидрида фосфора зависит в основном от состава фосфата. Он отличается от преципитата ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) тем, что имеет два кислотных остатка и, получаемый дигидрофосфат кальция хорошо растворим в воде. В преципитате гидрофосфат кальция плохо растворим в воде, и содержит нерастворимый в воде сульфат кальция, от которого можно освободиться фильтрованием.

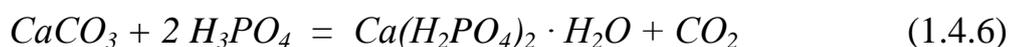
Реакция взаимодействия фторапатита и фосфорной кислоты выглядит следующим образом:



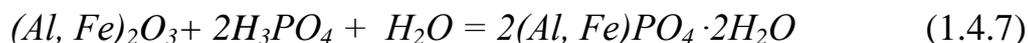
откуда фторапатит входит в реакцию с кремневой кислотой, образующейся по итогам разложения кислоторастворимых силикатов. В результате выделяются кремнефтористоводородная кислота и 4-х фтористый кремний. При этом кислота превращается в вид малорастворимых кремнефторидов кальция, натрия и калия.

Происходит частичное выделение в газообразном виде 4-х фтористого кремния.

Имеет место разложение карбонатов также с помощью фосфорной кислоты:



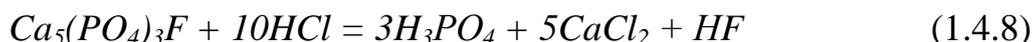
Примесь серной кислоты, имеющаяся в фосфорной кислоте, превращается в сульфат кальция. Примеси минералов, в составе которых имеются окислы железа и алюминия, при взаимодействии с фосфорной кислотой приводят к образованию средних фосфатов полуторных окислов:



Являющимся также фосфорсодержащим удобрением – преципитат [74], содержит высокий процент фосфора, также нерастворим в воде и, наоборот, в кислотах хорошо растворяется, температура плавления 1670°C, по виду бесцветное кристаллическое вещество. Преципитат можно обнаружить в зубной и костной ткани человека и животных. Используется как фосфорсодержащее удобрение и как кормовая добавка.

Фосфорсодержащие удобрения с высокой концентрацией производят на базе суперфосфорной кислоты, получаемой путем смешивания полифосфорных кислот $H_4P_2O_7$, $H_5P_3O_{10}$, $H_6P_4O_{13}$ и др., получаемые в вакууме путем нагрева фосфорной кислоты H_3PO_4 . Дикальцийфосфат может существовать в виде монетита $CaHPO_4$ (трехклинные кристаллы с плотностью 2,89 г/см³) и брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (моноклинные кристаллы с плотностью 2,31 г/см³). В производственных условиях брушит осаждается при 400–500°C как метастабильная фаза, при более высокой температуре выделяется безводная соль. Согласно ГОСТу (ГОСТ1175-41) должен содержать не менее 31 % (1 сорт) и 27 % (2 сорт) цитраторастворимого ангидрида фосфора, и не более 10 % влаги.

Производство преципитата состоит из двух стадий: 1) получение раствора, содержащего фосфорную кислоту; 2) осаждение дикальцийфосфата (преципитирование). Разложение апатита и карбонатов протекают по уравнениям:



Фтористоводородная кислота реагирует с кремневой, образуя H_2SiF_6 . В растворе образуются и другие соединения, хлориды железа и алюминия, хлориды редкоземельных элементов (R):



Нерастворимый остаток состоит из неразложенных минералов фосфатного сырья и из нерастворимых продуктов их разложения (двуокиси кремния).

Разложение фторапатита частично происходит, также, и по уравнению:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HCl = H_3PO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 + 4CaCl_2 + 2HCl + HF \quad (1.4.11)$$

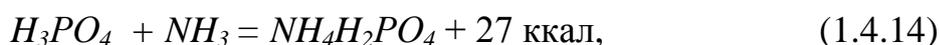
Осаждение дикальцийфосфата идет по суммарному уравнению :



Хлорид кальция не принимает участие в реакциях (1.4.12), (1.4.13) осаждения, но способствует высаливанию дикальцийфосфата.

В составе ряда комплексных удобрений можно встретить фосфор вместе с азотом, например, в составе аммофоса $NH_4H_2PO_4$ и диаммофоса $(NH_4)_2HPO_4$ [69, 71], которые образуются путем нейтрализации аммиаком свободной кислоты суперфосфата, что дает эффект по повышению качества. После аммонизации суперфосфата, которая осуществляется с использованием аммиачных растворов нитрата аммония, мочевины и др., суперфосфат приобретает вид сухого негигроскопического порошка.

Реакция нейтрализации первого иона водорода свободной фосфорной кислоты аммиаком выглядит:



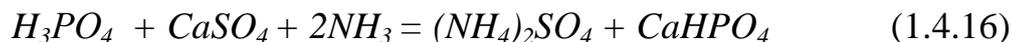
в результате которой температура реакционной смеси увеличивается до 800°C (вследствие выделения тепла), суперфосфат становится немного суше, уменьшается в нем содержание ангидрида фосфора.

Проведение более глубокой аммонизации суперфосфата происходит по следующему равновесному уравнению:



При использовании 0,48 вес. частей аммиака на единицу свободного ангидрида фосфора и 0,24 вес. частей аммиака на единицу ангидрида фосфора

монокальцийфосфата происходит превращение фосфатов аммония согласно реакциям:



При этом происходит большие потери водорастворимого ангидрида фосфора, и незначительные – усвояемого ангидрида фосфора. Если и дальше увеличить расход аммиака на единицу ангидрида фосфора, то это приведет к образованию трикальцийфосфата.

Получение фосфорной кислоты. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – бесцветное кристаллическое вещество, неограниченно растворимое в воде, $T_{пл.}=42^\circ C$. Образует соли – ортофосфаты, гидроортофосфаты и дигидрофосфаты. Если реакцию фосфорита с серной кислотой проводить до конца, то получаем фосфорную кислоту:



В почве происходит естественное снижение фосфора, поэтому необходимо постоянное применение фосфорсодержащих удобрений.

Анализ литературы показал, что для нахождения оптимальных условий технологического процесса получения фосфоритной муки необходимо изучение их физико-химических свойств:

- провести гранулометрический и ситовой анализы исходного фосфоритного сырья, методом седиментационного анализа определить характеристики дисперсного состава фосфоритного сырья, изучить кинетику процесса осаждения фракций твердых частиц;

- изучить процесс гравитационного осаждения фосфоритного сырья в вертикальном реакторе путем перемешивания с жидкостью, разделения и выгрузки фракций частиц фосфорита + 180 мкм, определить кинетику процесса выгрузки;

- осуществить синтез полученной фосфоритной муки с отходами предприятий «Таджикхимпром» (серная кислота) и «Таджиказот» (аммиачная вода) с целью получения многозамещенных фосфатов кальция;

- провести испытания полученной фосфоритной муки на рост, развитие и урожайность хлопчатника в вегетационных условиях.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика фосфоритного сырья месторождения Каратаг

Как было указано в разделе 1.3 месторождение зернистых фосфоритов Каратага в настоящее время является одним из наиболее детально изученных в геологическом отношении месторождений Таджикистана. Среднее содержание P_2O_5 по фосфоритной руде месторождения колеблется в пределах 10,91 (Б. Яхдон) и 12,96% (Камбар), что относится к низкосортным фосфоритам по классу. С точки зрения пользы для почвы и растений положительной особенностью зернистых фосфоритов этого месторождения является содержание в его составе K_2O и ряда микроэлементов (*B, Mn, Mo, Co, Zn, Ag* и др.) [5]. Усредненная проба отмытых зерен муки фосфоритов месторождения Каратаг содержит (, %): SiO_2 -38,2-50,4; CaO – 39,1-44,2; $(Fe_2O_3 + Al_2O_3)$ -2,6; $(K_2O + Na_2O)$ -1,5. Оксиды SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 определяли согласно [58], а K_2O и Na_2O – методом фотометрии пламени на спектрофотометре.

По стандарту [80] измельченная фосфоритная мука должна не менее чем на 80 % проходить через сито с отверстиями 0,18 мм. Этим же стандартом определены нормы минерального и химического составов фосфоритной муки (таблица 2.1.1.). Химический состав фосфоритов зависит от наличия в нем различных примесей. Принято выделять фосфориты на высший сорт (не менее 25% ангидрида фосфора), 1-й сорт (не менее 22% ангидрида фосфора) и 2-й сорт (не менее 19%) ангидрида фосфора [81].

Фосфоритная мука содержит 19-30 % доступной фосфорной кислоты. При обработке в энергонапряженных мельницах происходит деформация кристаллической решетки природных фосфатов, которая приводит к аморфизации структуры, что способствует увеличению активности фосфатных минералов [54]. При этом повышается растворимость природных фосфатов в слабых, имитирующих гуминовые, кислотах. Эффективность фосфоритной муки увеличивается с повышением тонины помола, при этом увеличивается доля усвояемого растениями P_2O_5 по отношению к общему P_2O_5 . Чем тоньше

частицы, тем больше их поверхность и соприкосновение с почвой и лучше происходит разложение фосфоритной муки под действием почвенной кислотности до усвояемых растениями соединений. Частицы менее 0,075 мм по своему действию равноценны суперфосфату, а частицы крупнее 0,1 мм в первый год практически не влияют на урожай. При размере частиц мельче 0,05—0,04 мм эффективность фосфоритной муки повышается по сравнению с обычным помолом не только на кислых, но и известковых почвах [82].

Гранулометрический состав исходного зернистого фосфоритного сырья месторождения Каратаг (после дробления и грохочения) находится в классе крупности 0,010 - 2 мм.

Таблица 2.1.1 - Нормы минерального и химического состава фосфоритной муки

№ п/п	Наименование минералов и компонентов	Содержание компонентов, %
Минеральный состав		
1	Фосфат	64
2	Глауконит и гидрослюды	22
3	Кварц	7
4	Кальцит	0,7
5	Сидерит	2
6	Пирит и гидроокислы <i>Fe</i>	3,5
7	Гипс и другие сульфаты	0,7
8	Прочие	0,1
Химический состав		
9	P_2O_5	20±0,5
10	CaO	34,8

Продолжение таблицы 2.1.1

11	MgO	1,4
12	Fe_2O_3	до 5
13	Al_2O_3	2,4
14	F	2,3
15	CO_2	4
16	$K_2O + Na_2O$	2
17	SiO_2	16
18	SO_2	3,8

Источник: ГОСТ 5716-74

Определение содержания фосфорного ангидрида в фосфоритном сырье

Массовая доля фосфорного ангидрида в исходном сырье определялась согласно стандарту [79,81]. В основу этого метода лежит процесс осаждения фосфора в виде фосфоромолибдата аммония. Масса осаждения рассчитывается по эквивалентному количеству израсходованной щелочи. Берется во внимание то, что объем раствора щелочи концентрации 0,324 моль/дм³ равный 1 см³ эквивалентен 1 мг ангидрида фосфора в фосфоромолибдате аммония. Проба фосфоритной муки после сушки помещается в колбу объема 250 см³ и смачивается водой. В эту колбу в объеме 10 см³ добавляется раствор азотной 10%-ной кислоты, нагревается при медленном огне в течение 5 мин. Вслед за этим производится разбавление и охлаждение содержимого колбы. К нему добавляют раствор азотнокислого аммония и молибденовую жидкость (молибденовую жидкость получают путем растворения 150 г тонко растертого молибдата аммония в 1 л горячей воды (60-70°C). К раствору добавляется концентрированный аммиак малыми порциями до просветления) в объемах 15 см³ и 40 см³, соответственно. Затем в течение 20 мин. содержимое посуды с осадком встряхивается и на 15-20 мин оставляется для полного осаждения и

фильтруется. Проводится промывка колбы и образовавшегося осадка дистиллированной холодной водой до получения pH 5,5-7. Вслед за этим использованный фильтр с осадком помещается в исходную колбу с добавлением воды в объеме 40-50 см³. Добавляемая вода не должна содержать углекислый газ. Затем имеющийся осадок растворяется в гидроокиси натрия, с избыточным прибавлением (3-5 см³). Фильтр разделяется на мелкие куски с помощью стеклянной палочки, которая ополаскивается водой перед удалением. Проводится титрование полученного избытка гидроокиси натрия с помощью раствора серной кислоты и добавлением 2-3 капель фенолфталеина. Производится вычисление массовой доли фосфата в пересчете на массовую долю ангидрида фосфора P_2O_5 . В качестве данных принимается среднее арифметическое число по двум параллельным определениям. При этом абсолютное расхождение между этими определениями не должно превышать 0,3 %, с доверительной вероятностью $P=0,95$. Суммарная погрешность результата анализа в абсолютном виде не должно превышать $\pm 0,2\%$. Вычисление массовой доли P_2O_5 в исходной фосфоритной муке произведено по фракциям (табл. 2.1.2) согласно вышеуказанной методике.

Ситовой весовой анализ показал, что исходное сырьё по размерам частиц имеет следующие весовые соотношения (таблица 2.1.2).

Таблица 2.1.2 - Результаты ситового анализа и определения содержания фосфорного ангидрида в фосфоритной муке

Фракции, мм	Массовая доля фракций, %	Содержание P_2O_5 в пробах, %			
		1	2	3	среднее
- 0,25	100	19,4	22,1	20,3	20,6
- 0,18	76-82	18,1	20,7	18,8	19,2
- 0,100	44-49	17,2	19,8	17,9	18,3
-0,063	15-18	16,4	17,3	16,7	16,8

Определение плотности фосфоритного сырья

Важным свойством с точки зрения информативности среди других свойств сыпучих материалов является плотность [84]. При получении сыпучего материала путем измельчения, кристаллизации кажущаяся плотность имеет совпадение с истинной плотностью (плотность при отсутствии пустот). Следовательно, исходное фосфоритное сырье, измельченное до размеров зерен крупности 2 мм, надо полагать, что не имеет пустот, и без кипячения и просушки можно измерить его истинную плотность.

Для измерения истинной плотности фосфоритного измельченного зернистого сырья выбран объемно-весовой [85] метод, а в качестве иммерсионной жидкости – дистиллированная вода, которая имеет хорошую смачиваемость. По этому методу объем твердого тела неправильной формы или сыпучего твердого вещества определяют методом вытеснения, т.е. путем измерения приращения объема жидкости вызываемого полным погружением в нее испытуемого вещества. Частное от деления массы материала на вытесненный им объем жидкости равно искомой плотности частиц материала:

$$\rho = \frac{G}{V_2 - V_1}, \quad (2.1.3)$$

где G – масса материала, V_1 – первоначальный объем жидкости в цилиндре, V_2 – объем жидкости после полного погружения в ней испытуемого вещества.

Навески зернистого фосфоритного сырья взвешивали по 1 г на электронных аналитических весах марки FA 1004N, с точностью до 10^{-4} г, а в качестве сосуда использовали измерительные цилиндры со шкалой 10 мл.

Таким образом, после многократных измерений определенное среднее значение плотности фосфоритного сырья (таблица 2.1.3) равно 2800 кг/м^3 , что входит в диапазон значений плотности фосфоритной муки [86].

Таблица 2.1.3 - Результаты измерений плотности фосфоритов

Пробы	Вес навески, $10^{-3} \cdot \text{кг}$	Объем V_1 , $10^{-3} \cdot \text{м}^3$	Объем V_2 , $10^{-3} \cdot \text{м}^3$	Объем вытесн. жидкости, $10^{-3} \cdot \text{м}^3$	Расчетная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
1	1,0968	8	8,4	0,4	2742
2	1,0887	9	9,4	0,4	2722
3	1,6805	8	8,6	0,6	2801
4	1,6812	8	8,6	0,6	2802
5	1,0012	8,85	9,2	0,35	2861
6	1,0987	9	9,4	0,4	2747
7	1,0013	8,5	8,85	0,35	2861
8	1,0018	9	9,35	0,35	2862
Среднее					2799,75

2.2. Определение основных параметров фосфоритной полидисперсной суспензии

С точки зрения классификации по межфазному взаимодействию дисперсную систему: дисперсная фаза (фосфорит) - дисперсионная среда (вода) можно отнести к гидрофобным системам [97], где самопроизвольного диспергирования не происходит, но гидрофилизированы в той или иной степени. Это взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой слабое и приводит к образованию сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы.

Испытуемым образцом было измельченное фосфоритное сырье крупностью до 2 мм. Ситовой и седиментационный анализы показали, что после просеивания через сито 0,25 мм, средняя доля твердых частиц с размером более 0,18 мм составляет 20 %, менее 0,18 мм – около 80 % (таблица 2.1.2).

Учитывая полидисперсный характер фосфоритного сырья, определим средний размер частиц [100,104] по формуле

$$d_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^k \varphi_i d_i, \quad (2.2.1)$$

где d_i – максимальный размер частиц i -й фракции, м; φ_i – доля частиц данной фракции; k – число фракций. Согласно (2.2.1) и с учетом данных по фракциям (таблица 2.1.2) расчетный средний размер частиц фосфоритной муки крупности -250мкм составляет 140 мкм.

При этом суспензия рассматривается как квазигомогенная система, вязкость которой равна вязкости жидкой фазы, а средняя плотность рассчитывается по уравнениям:

$$\rho_{\text{ср}} = (1 - \varphi_{\text{ср}})\rho + \varphi_{\text{ср}}\rho_{\text{ч}}, \quad (2.2.2)$$

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{1}{\left(\frac{1-x_{\text{ср}}}{\rho} + \frac{x_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ч}}}\right)}, \quad (2.2.3)$$

где ρ , $\rho_{\text{ч}}$ – плотность жидкости и частиц твердой фазы, кг/м³; $\varphi_{\text{ср}}$, $x_{\text{ср}}$ – средняя объемная и массовая доля частиц твердой фазы. Изложенный подход к расчетам и приведенные зависимости в [103], которыми воспользуемся далее при моделировании процесса перемешивания высококонцентрированной суспензии фосфорита, проверены экспериментально при объемных концентрациях дисперсной фазы до 20 % и массовых – до 40 %. Исходя из уравнений (2.2.2) и (2.2.3), объемная концентрация дисперсной фазы определяется следующей зависимостью:

$$\varphi_{\text{ср}} = \frac{x_{\text{ср}}\rho_{\text{ср}}}{\rho}. \quad (2.2.4)$$

Отношение твердой и жидкой фаз выражается [103] как:

$$(T:Ж) = \frac{x}{1-x}. \quad (2.2.5)$$

При плотности фосфорита $\rho_{\text{ч}} = 2800$ кг/м³, плотности жидкости $\rho = 1000$ кг/м³, комнатной температуре и выбранной массовой концентрации $x_{\text{ср}} = 35$ %, среднее значение плотности твердых частиц в суспензии $\rho_{\text{ср}} = 1290,3$ кг/м³, средняя объемная концентрация твердых частиц $\varphi_{\text{ср}} = 0,16$ и отношение (Т:Ж) = 1: 1,86.

2.3. Седиментационный анализ дисперсных частиц фосфоритной муки месторождения Каратаг

В системах с размером частиц от 1 до 100 мкм широко используется седиментационный метод анализа [90, 92-95], основанный на определении скорости осаждения (или всплывания) частиц в жидкой среде. Изучение процесса седиментации твердых частиц фосфорита в области минимальных размеров фракций позволяет определить такие параметры дисперсной системы, как минимальный размер (максимальный размер известен по результатам просеивания через фильтр) частиц, степень полидисперсности, которые с учетом совокупности всего диапазона фракций полидисперсной системы необходимы в дальнейшем для определения характера распределения концентраций частиц в вертикальном реакторе промывки, перемешивания и разделения суспензии по фракциям.

При движении частицы под действием седиментационной силы с определенной скоростью появляется сила трения, направленная противоположно скорости движения частицы. Эта сила трения определяется с помощью уравнения [93]

$$F_{\text{тр}} = \zeta s \frac{\rho_o W^2}{2}$$

где ζ - коэффициент сопротивления среды, s – площадь поперечного сечения частицы, m^2 , ρ_o - плотность дисперсионной среды, kg/m^3 , W – скорость оседания частицы, m/c^2 .

Различные режимы обтекания частицы зависят от параметров частицы и среды, а также скорости движения частицы. Если плотность дисперсионной среды меньше плотности частиц дисперсной фазы, то происходит осаждение частиц. При этом образуются два слоя – жидкость и осадок. Обычно это происходит в суспензиях [92-97,99-101]. Коэффициент сопротивления ζ в каждом режиме имеет определенную зависимость от числа Рейнольдса

$$Re = \frac{Wd\rho_o}{\mu}$$

где d – диаметр частицы, м; μ - динамическая вязкость среды, Па.с.

Стоксом [93] теоретически получена следующая формула для скорости осаждения U (м/с) шарообразной частицы:

$$W_{oc} = \frac{d^2(\rho - \rho_o)g}{18\mu} \quad (2.3.1)$$

Коэффициент сопротивления среды ζ движению частиц [92,101,104] в зависимости от критерия Рейнольдса вычисляется по формулам:

- при ламинарном режиме (область действия закона Стокса), т.е. когда $Re \leq 2$:

$$\zeta = \frac{24}{Re}$$

-при переходном режиме, когда $Re = 2-500$:

$$\zeta = \frac{18,5}{Re^{0,6}}$$

-при турбулентном (автомодельном) режиме $\sim 2 \cdot 10^5 > Re > \sim 500$:

$$\zeta = 0,44 = const$$

Для определения радиуса частиц пользуются формулой [92]:

$$r = \sqrt{\frac{9\mu \cdot W}{2(\rho - \rho_o)g}} = k\sqrt{W} \quad , \quad (2.3.2)$$

где k – постоянная закона Стокса:

$$k = \sqrt{\frac{9\mu}{2(\rho - \rho_o)g}} = const \quad , \quad (2.3.3)$$

В уравнениях (2.3.2) и (2.3.3) приняты следующие обозначения: r -радиус частицы; μ - коэффициент вязкости (для воды $1,14 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²); ρ - плотность частиц (для фосфоритной муки $2800 \cdot$ кг/м³); ρ_o - плотность жидкости (для воды 1000 кг/м³); g -ускорение свободного падения, м/с². Высоту, пройденную

частицей за время t (с), выразим через H (м). При этом скорость осаждения частиц определяется:

$$W = \frac{H}{\tau} \quad (2.3.3)$$

$$r = k \sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad (2.3.4)$$

Уравнение (2.3.4) лежит в основе [92] седиментационного анализа размеров грубодисперсных частиц и этот метод, будучи одним из видов дисперсионного анализа, имеет огромное практическое значение, поскольку дисперсность определяет производственные показатели многих промышленных и природных материалов.

При испытаниях процесса осаждения и измерениях скорости осаждения частиц в жидкости применяются седиментометры. Наиболее простым и точным является седиментометр Н.А. Фигуровского, который был использован в данной работе. Последовательность выполнения седиментационного анализа следующая:

1. Определяется масса чашечки в воде.
2. С этой целью на крючок коромысла весов подвешивается чашка и опускается в не замоченную суспензию. Это выполняется при закрытом арретире и неприкосновения чашки к стенкам сосуда. Арретир приводится в положение «открыто», в этом случае наблюдается отклонение нижней контрольной стрелки в левую сторону. Пользуясь поворотом рычага можно добиться совмещения стрелки с риской шкалы.
3. Измеряется промежуток между поверхностью жидкости и дна чашки H .
4. Арретир переводится в положение «закрыто», убирается чашечка с крючка коромысла.
5. Суспензию измельчают, переносят в чашечку с водой и перемешивают.
6. Измеряют изменение веса осадка во времени.

Из фосфоритной муки отбирали пробы по 4 г и добавляли в стакан с 800 мл воды. Таким образом, готовили суспензию фосфоритной муки. Затем

взвешивали массу пустой чашечки в воде. Расстояние от поверхности жидкости до дна чашечки $H=0,1$ м. Перемешивали суспензию и измеряли изменение веса чашечки с суспензией во времени (таблица 2.3.1).

Таблица 2.3.1 - Результаты изучения процесса осаждения фосфоритного сырья

№, п/п	Масса осадка, г	Продолжит. процесса осаждения t , сек	Скорость оседания частиц, W , м/сек	$\sqrt{\frac{H}{t}}$
1	20	12	0,00833	0,091
2	29	24	0,00417	0,065
3	37	42	0,00238	0,049
4	41	54	0,00185	0,043
5	45	65	0,00154	0,039
6	52	96	0,00104	0,032
7	57	125	0,00080	0,028
8	60	155	0,00065	0,025
9	67	225	0,00044	0,021
10	71	275	0,00036	0,019
11	72	335	0,00030	0,017
12	72	395	0,00025	0,016

По уравнениям (2.3.2 и 2.3.3) были рассчитаны константа k ($k = 0,0005393$) и скорость оседания частиц W . Расчеты по результатам седиментационного анализа произведены с учетом двух постоянных величин: массы пустой чашечки $m = 20$ г и высоты расположения дна чашечки от поверхности суспензии $H=0,1$ м. Несмотря на свои положительные стороны, при построении кривой распределения частиц в суспензиях в зависимости от их размеров, точность метода графического дифференцирования недостаточна, поэтому для улучшения точности результатов воспользовались аналитическим методом Н.Н. Цюрупы [93]. В этом методе (вне зависимости от используемой в

эксперименте техники) для определения кривой накопления осадка применяется уравнение

$$Q = Q_m \frac{t}{t + t_o}, \quad (2.3.5)$$

где Q – количество выпавшего осадка к моменту t (% массы); Q_m – имеющее значения в промежутке 100-145%; t_o – время, в течение которого осаждается половина осадка. Это исходит из того, что при $t = t_o$ по уравнению (2.3.5) получаем $Q = Q_m/2$. С учетом величины t_m вычисляется радиус наиболее крупных частиц r_{max} . Общая масса частиц, оседавшая к произвольному моменту времени t_x :

$$Q = Q_o + q, \quad (2.3.6)$$

где Q_o, q – количество полностью осевшей фракции и частично осевшей фракции (в % по массе) в момент времени t_x (рисунок 2.3.1) только из нижних слоев суспензии. Скорость осаждения данной фракции выражается как dQ/dt при t_x и доля частично осевших частиц для этого момента времени выглядит как $(dQ/dt) t_x$.

Полностью осажденное количество частиц выражается:

$$Q = Q_o + (dQ/dt)t_x. \quad (2.3.7)$$

Последнее уравнение есть уравнение касательной линии к точке M_1 на кинетической кривой седиментации; Отрезок OL_1 представляет собой Q_o , т.е. означает долю фракции осевших частиц с радиусом r_x к моменту времени t_x . Таким же образом можно рассуждать и о касательных, проводимых к произвольной точке на кривой седиментации в любом моменте времени.

Применение уравнения Стокса для седиментации в условиях гравитации (таблица 2.3.1) позволяет легко вычислять размер целиком осевших частиц в произвольный момент времени t_i .

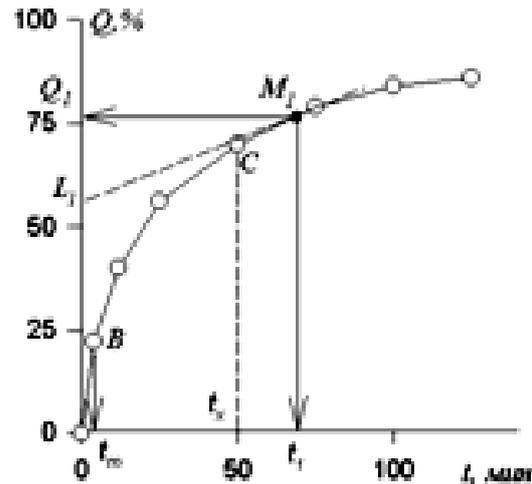


Рисунок 2.3.1 - Кинетическая кривая седиментации полидисперсной суспензии .
 Источник: Справочник химика 21 века. Химия и химическая технология.
 с.21. URL: <http://chem21.info/info/1426578/>(дата обращения 21.01.2014).

Точки на кривой соответствуют долям (%) в общей массе полностью осажденной к выбранному времени той фракции, у которой радиусы частиц равны или больше r_i . Q выражается в процентах, P_k и P - масса полностью выпавших частиц и выпавших за время t . По итогам эксперимента результаты вычисления получают в единицах массы:

$$Q = 100P/P_k, \quad (2.3.8)$$

Наибольший радиус r_{max} вычисляется вслед за определением времени полного осаждения первой фракции t_m , применяя уравнение Стокса. Значения Q_m и t_0 определяют по линейному уравнению

$$\frac{t}{Q} = \frac{t_0}{Q_m} + \frac{t}{Q_m}. \quad (2.3.9)$$

В таблице 2.3.2 приведены расчеты массы, радиусов и других параметров по формулам 2.3.4 - 2.3.9. По данным таблицы 2.3.2 построим кинетическую кривую седиментации частиц фосфорита (рисунок 2.3.2), интегральную (рисунок 2.3.3) и дифференциальную (рисунок 2.3.4), диаграммы кривых распределения частиц фосфорита в суспензии по их размерам.

Таблица 2.3.2 - Массовая доля осадка и радиусы частиц фосфорита

Время, с	Q,%	$r \cdot 10^{-6}$, м	t/Q , с	$Q/r \cdot 10^{-6}$, м^{-1}	Δr , м	ΔQ ,%	$\Delta Q/\Delta r$, м^{-1}
12	27,78	49,23	0,4	0,6	14,42	12,50	0,87
24	40,28	34,81	0,6	1,2	8,50	11,22	1,32
42	50,00	26,31	0,8	2,0	3,11	6,00	1,93
54	55,56	23,21	0,9	2,5	2,05	4,81	2,34
65	61,11	21,15	1,0	2,9	3,75	9,92	2,65
96	70,83	17,40	1,3	4,1	2,15	6,27	2,91
125	77,78	15,25	1,6	5,1	1,56	5,50	3,54
155	84,72	13,70	1,8	6,1	2,33	9,14	3,92
215	94,44	11,37	2,4	8,2	1,09	5,47	5,04
275	98,61	10,28	2,8	9,6	0,97	1,39	1,44
335	100,00	9,32	3,4	10,7	0,74		
395	100,00	8,58	4,0	11,7			

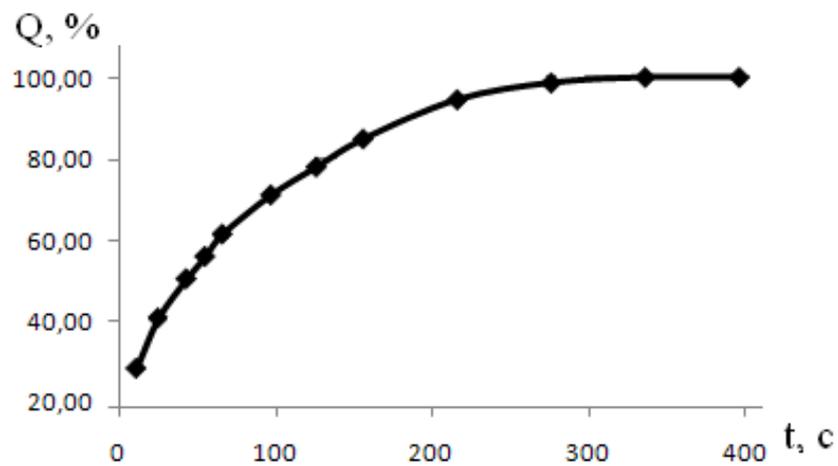


Рисунок 2.3.2 - Зависимость степени седиментации твердых частиц фосфорита месторождения Каратаг от продолжительности процесса

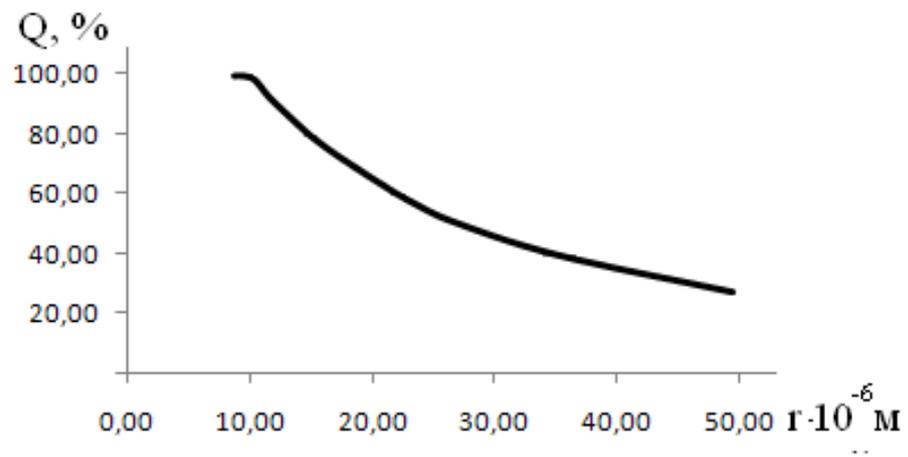


Рисунок 2.3.3 - Интегральная кривая распределения частиц в суспензии фосфорита по размерам.

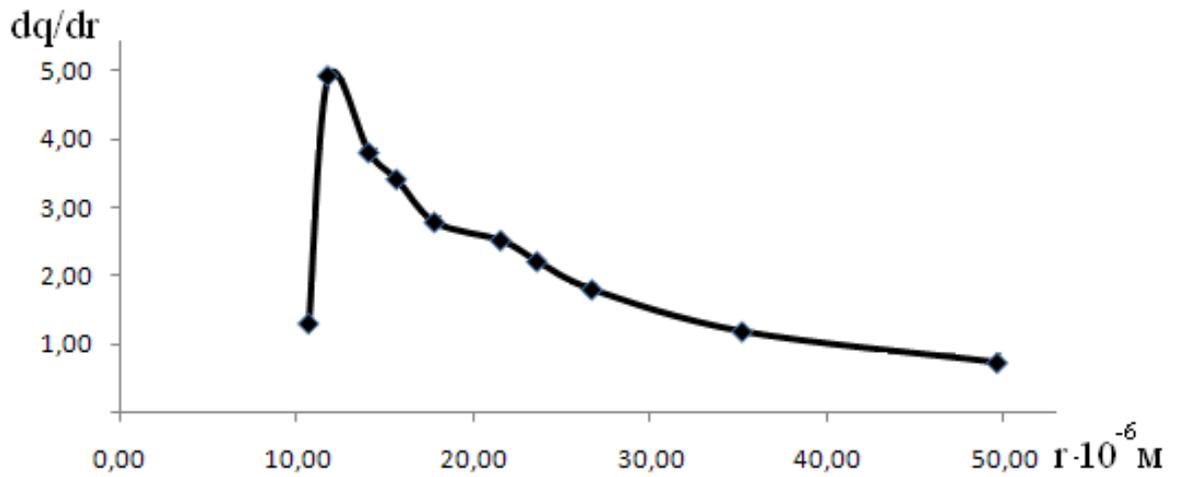


Рисунок.2.3.4 - Дифференциальная кривая распределения частиц в суспензии фосфорита по размерам

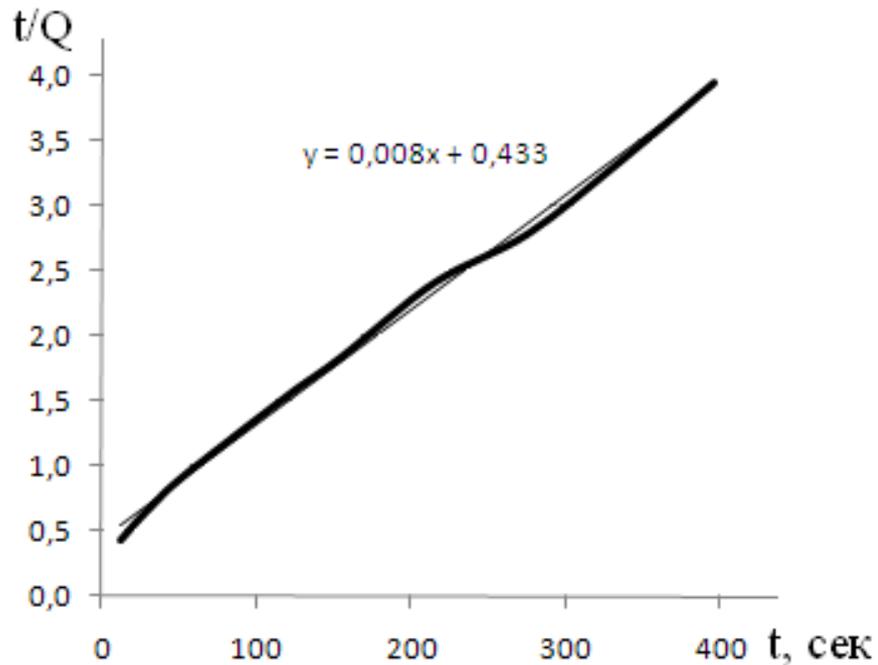


Рисунок 2.3.5 - Линейная кинетическая кривая седиментации фосфорита

Дифференциальная кривая распределения частиц фосфорита по размерам имеет максимумы в небольшом интервале вблизи радиуса 10 мкм и это распределение не соответствует нормальному закону. По всей вероятности, полученная кривая представляет собой сумму нормальных кривых распределения составляющих компонентов с совмещенными максимумами, и правая часть связана с распределением фосфоритовых зерен, а левая – частиц примесных минералов [98]. Построена также кинетическая кривая (рисунок 2.3.5), имеющая линейный вид. Построена также кинетическая кривая седиментации (рисунок 2.3.5), имеющая линейный вид. Тангенс угла наклона прямой линии тренда на линейной кинетической кривой в соответствии с уравнением (2.3.9) равен: $1/Q_m=0,008$, т.е. коэффициенту при x уравнения $y = 0,008x + 0,433$ (рисунок 2.3.5), отсюда $Q_m=125$, что входит в пределы его значений. Находим по рисунку 2.3.5 и значение t_o/Q_m : $t_o/Q_m=0,433$, а время осаждения половины осадка t_o равно 54 сек, откуда размер частиц, полностью осевших к моменту времени половинного осаждения $r_o=23 \cdot 10^{-6}$ м.

Минимальный радиус частиц определяется по формуле $r_{\min} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_{\text{ж}}} - 1}$ и равен $8 \cdot 10^{-6}$ м, а максимальный $r_{\max} = 3r_0$, т.е. $69 \cdot 10^{-6}$ м. Наиболее вероятный радиус частиц r_n , соответствующий максимальному значению дифференциальной функции распределения $r_n = r_0/2,24 = 10 \cdot 10^{-6}$ м. Степень полидисперсности суспензии определяется по следующей

$$\sigma = \frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{3}{\sqrt{0,1\sqrt{Q_{\text{ж}}} - 1}} \quad \text{и } \sigma = 8,6.$$

зависимости:

Тангенс угла наклона прямой линии тренда на линейной кинетической кривой позволяет более точно определить массу половины осажденных частиц время осаждения половины осадка, и по ним минимальные и максимальные радиусы частиц суспензии, а также степень полидисперсности, по сравнению с весовым методом и проведения касательных к кинетической кривой.

2.4. Седиментация фосфоритной полидисперсной суспензии в вертикальном реакторе без перемешивания

Рассмотрим процесс оседания частиц фосфорита в вертикальной емкости, заполненной жидкостью. Движение твердой частицы будет свободным или нет, зависит от разности между силой тяжести частицы и архимедовой силы в условиях гравитации [102]

$$F = (\rho - \rho_0)gV = m(1 - \rho_0/\rho)g \quad (2.4.1)$$

где ρ и ρ_0 плотности частицы и дисперсионной среды; V – объем частицы; m – масса частицы; g – ускорение свободного падения. При $\rho > \rho_0$ частица движется вниз (седиментация), а при $\rho < \rho_0$ – вверх (флотация). Следует отметить, что сила F независима от формы частицы и ее положения в пространстве. На частицу также действует сила сопротивления со стороны жидкости. Критериальная форма описания процесса оседания частицы, имеющей шарообразный вид, в неподвижной среде возможна с применением критерий подобия Архимеда A_r , Лященко L_y и Рейнольдса Re [102 - 109]. В условиях, когда мешалка остановлена, а концентрация (объемная) твердых частиц ниже

30% [105], происходит свободное движение (оседание) твердых частиц и этот режим осаждения можно назвать ламинарным ($Re \leq 0,2$).

Наибольший диаметр частиц, оседание которых происходит по закону Стокса, с учетом критерия Рейнольдса при $Re = 2$ (предельное значение в ламинарном режиме) определяется по формуле

$$d_{max} = 1,56 \sqrt[3]{\frac{\mu^2}{\rho_o(\rho - \rho_o)}} \quad (2.4.2)$$

Закон Стокса имеет предел применимости: при определенных минимальных размерах частиц он не срабатывает и этот предел по критерию Рейнольдса $Re \approx 10^{-4}$. При данном значении критерия Рейнольдса становится ощутимым влияние теплового движения молекул среды на скорость оседания мелких частиц. При этом размеры диаметров осаждающихся частиц соизмеримы со средней длиной пробега молекул дисперсионной среды. В этих условиях скорость оседания частиц приобретает значения меньше, чем по расчету согласно уравнению (2.3.1)

Диаметры (форма частиц принята как шарообразная) частиц фосфорита (после обработки в дробилке и просеивания сквозь сито 250 мкм) имеют диапазон размеров 0-250 мкм, плотность фосфорита -2800 кг/м³, вязкость жидкости $\mu = 0,00114$ Па·сек. Минимальный размер частиц фосфорита, осаждающихся по закону Стокса, определен по результатам седиментационного анализа и равен 16мкм, а максимальный – по формуле (2.4.2) равен 140 мкм, что соответствует данным седиментационного анализа (п.2.3).

W_{oc} – приведенный расчет скорости свободного оседания частиц, когда между осаждающимися твердыми частицами отсутствует взаимовлияние на движение друг друга. В условиях, когда массовая средняя концентрация твердых частиц имеет значения больше 30% жидкой среды осаждение частиц происходит в стесненных условиях, т.е. между частицами происходит соударения и трение, и W_{cm} – скорость стесненного осаждения меньше, чем W_{oc} .

Учеными выведены различные уравнения эмпирического характера применительно к расчетам скорости оседания частиц в условиях стесненного движения, однако на практике обычно значение скорости приравнивают к половине значения скорости оседания частиц в условиях свободного гравитационного движения [105]. Учет коэффициент формы частицы $\varphi < 1$ включает в себя умножение его на скорость свободного оседания, вычисленная по формуле (2.3.1).

В производственных условиях [105] процедура оседания твердых частиц в жидкостях нередко осуществляется в небольших объемах и значительной концентрации дисперсной фазы, т.е. когда осаждение происходит в стесненных условиях. Когда система однородна, то при осаждении частиц происходит повышение концентрации их в емкости сверху вниз. Над поверхностью осадка наблюдается зона сгущенной суспензии, где происходит оседание частиц в стесненных условиях. Такому осаждению частиц присущи взаимные трения и соударения. Наблюдается процесс торможения крупных частиц со стороны более мелких, а крупные частицы забирают с собой мелкие частицы и движение последних происходит с увеличением ускорения. При этом возникает процесс выравнивания скоростей твердых частиц разных размеров и эти скорости различны по высоте аппарата.

По мере достижения днища аппарата происходит замедленное уплотнение осадка, связанное с понижением скорости частиц. Это замедление является следствием тормозящего влияния жидкости, которая вытесняется оседающими частицами от днища аппарата в сторону, обратной движению частиц. Естественно, на старте процесса происходит осаждение частиц наибольших размеров, которые способствуют более сильному противоположному движению жидкости. Постепенно при снижении концентрации крупных частиц тормозящий эффект жидкости уменьшается, при этом скорость образования осадка увеличивается до того времени, когда между движущейся силой (весом) частиц и силой сопротивления дисперсионной среды установится динамическое равновесие. Далее процесс осаждения частиц

различных размеров имеет одинаковую скорость. В конце процесса происходит замедление скорости образования осадка, связанное с тем, что в нем частицы располагаются рядом друг с другом и из-за этого затрудняется движение жидкости вверх. Иными словами, процес сооседания частиц, приводящий возникновению градиента концентрации, компенсируется встречной диффузией [105].

Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во времени еосновных параметров: дисперсности и равномерного распределения дисперсной фазыв среде. Нарушение седиментационной устойчивости дисперсной фазы (разделение фаз) по отношению к силе тяжести может быть вызвано седиментацией частиц, приводящей к оседанию (или всплыванию) дисперсной фазы. Грубодисперсные системы, каковой является рассматриваемая система, седиментационно неустойчивы и оседают, так как частицы их тяжелы и практически не могут осуществлять теплового (броуновского) движения.

Существуют сложности по приданию значений поправочного коэффициента, который мог бы учитывать взаимовлияние одновременно оседающих частиц различных размеров и до сей поры отсутствуют признанных надежно данных [105]. Также присвоены опытные данные расчетам по воздействию дисперсионной среды на скорость образования осадка, когда осаждающиеся частицы отклоняются от вертикального направления движения.

Таблица 2.4.1 - Скорости свободного и стесненного осаждения твердых частиц фосфорита в вертикальной емкости с жидкостью

$d, 10^{-6}$ м	скорость свободного осаждения, $W_{св}$, м/сек	скорость стесненного осаждения, $W_{ст}$, м/сек
16	0,0002	0,0001
100	0,0086	0,0042
140	0,0168	0,0084

С гидродинамической точки зрения [105,106] стесненное осаждение аналогично определенному состоянию взвешенного (псевдооживленного) слоя твердых частиц и условие равномерного осаждения частиц в неподвижной среде идентично условию витания частиц в восходящем потоке. Следовательно, закономерности стесненного осаждения удобно изучать при движении восходящего потока дисперсионной среды через слой взвешенных в нем частиц.

Расчеты геометрических параметров реактора для осуществления седиментации в процессе перемешивания фосфоритной суспензии

Для проведения процесса перемешивания, гравитационного осаждения и разделения фракций фосфоритного сырья выбран цилиндрический вертикальный реактор с конусным дном (рисунок 2.4.1).

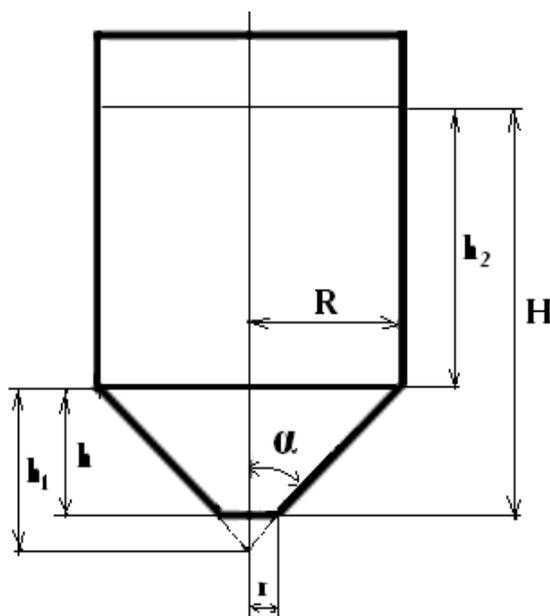


Рисунок 2.4.1 - Геометрическая схема реактора. H - высота реактора от днища до верхнего уровня суспензии, h – высота конусной части (усеченный конус), h_1 – высота конусной части до вершины конуса, h_2 – высота цилиндрической части реактора, R - радиус цилиндра, r - радиус усеченной части конуса, 2α - угол при вершине конуса.

Общий объем суспензии в реакторе состоит из суммы объемов конусной и цилиндрической частей – $V = V_{ц} + V_{к}$. Угол при вершине конуса в

соответствии с ГОСТ 12620-78 (работающие аппараты с давлением не выше 0,07 МПа (0,7 кгс/см²)) выбран равным 90°. Объем конусной части реактора равен разности между объемами конуса с радиусом R и высотой h₁ и конуса с радиусом r и высотой h₁ - h.

$$V_{\text{к}} = \frac{1}{3} \pi R^2 h_1 - \frac{1}{3} \pi r^2 (h_1 - h) \quad (2.4.7)$$

Выражая высоты: $h_1 = \frac{R}{\text{tg} \alpha}$, при $\alpha = 45^\circ$ получаем:

$$V_{\text{к}} = \frac{1}{3} \pi (R^3 - r^3). \quad (2.4.8)$$

Объем цилиндрической части реактора после нескольких преобразований равен:

$$V_{\text{ц}} = \pi R^2 (H - R + r). \quad (2.4.9)$$

Таким образом, общий объем равен:

$$V = \frac{1}{3} \pi (R^3 - r^3) + \pi R^2 (H - R + r) \quad (2.4.10)$$

При известном объеме V содержимого реактора – суспензии и известных геометрических размерах реактора высоту суспензии H можно определить по следующей формуле:

$$H = \frac{V - \frac{1}{3} \pi (R^3 - r^3) + \pi R^2 (R - r)}{\pi R^2} \quad (2.4.11)$$

В целях моделирования процесса обогащения фосфоритного сырья в реакторе с небольшими геометрическими размерами и создания лабораторной установки выбираем реактор цилиндрической формы с коническим днищем следующих размеров: $R = 0,09$ м, $r = 0,015$ м, $\alpha = 45^\circ$, объем жидкости $V_{\text{ж}} = 4$ л, мешалка лопастная, однорядная с диаметром $d_{\text{м}} = 0,12$ м и наклонными лопастями (45°), которая создает поток перемешиваемой жидкости, имеющий значительную аксиальную составляющую. Высота жидкости в реакторе при объеме $V_{\text{ж}} = 4$ л составляет 0,202 м.

При $\rho_{cp} = 1290 \text{ кг/м}^3$ объем реактора с суспензией составляет 4,8 л ($0,00477 \text{ м}^3$), вес исходного сырья – 2,154 кг, вес суспензии 6,154 кг, высота уровня суспензии в реакторе $H = 0,233 \text{ м}$.

2.5. Моделирование процесса перемешивания фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе

Для достижения промышленного уровня переработки фосфорита месторождения Каратаг предлагается осуществлять перемешивание и разделение фракций твердых частиц измельченного исходного сырья крупностью 0,25 мкм в вертикальном реакторе с жидкостью (вода), нахождение оптимальных гидродинамических параметров перемешивания, сепарации суспензии по фракциям частиц, необходимых размеров реактора с мешалкой, что является достаточным, экономически и экологически наиболее приемлемым способом. С этой целью были востребованы методы физико-химической гидродинамики, изучающей механизм и количественные закономерности процессов переноса вещества, энергии и импульса через межфазную границу в гетерогенных системах [91].

Двухфазные турбулентные течения представляют собой один из наиболее интенсивно развивающихся разделов механики и теплообмена. Значительное место в этой области занимают вопросы моделирования статике и динамики движения неоднородной твердой фазы в вихревых турбулентных течениях.

При изучении свойств многофазных смесей почти всегда предполагается [88, 105], что размеры молекул намного меньше размеров частиц, капель, пузырьков и пор в пористых средах. По другому – это называется гипотезой сплошности, которая дает возможность применению уравнений сплошной среды для изучения процессов в таких смесях. При этом руководствуются законами сохранения массы, количества движения и энергии для каждой фазы многофазной системы.

Разделение минерального россыпного сырья в больших объемах в обычных условиях на фракции требуемых малых размеров диаметра зёрен

(менее 0,2 мм) весьма затруднительно. Поэтому сначала сырьё пропускается через сито чуть большего размера, к примеру, 0,25 мм, затем помещается в цилиндрический с коническим дном вертикальный реактор с жидкостью. Обычно перемешивание [102] применяется в целях подготовки суспензий, смесей, гомогенизации растворов, усиления тепловых и массообменных процессов, реакций биохимического характера. В промышленности процесс перемешивания с использованием мешалки производится и для получения равномерного распределения твердых частиц в объеме суспензии. В основном механическое перемешивание применяется с использованием мешалок вида: рамная, лопастная, пропеллерная, турбинная, специальные мешалки, открытая, закрытая.

В работе [105], исследуя параметры и характеристики потока, сопротивления реактора, специфики подъема твердых частиц со дна реактора в зависимости от концентрации частиц при перемешивании твердых частиц в аппаратах с жидкостью, выявлено, что присутствие твердых концентраций в диапазоне значений объемной доли твердой фазы - 0,1- 0,7 существенно не влияет на характер распределения скорости потока в радиальном направлении. Отсюда сделан вывод о том, что методы расчета затрат мощности на перемешивание и окружной скорости для гомогенных сред вполне применимы и для расчетов суспензий с более высокой концентрацией твердых частиц.

В процессе перемешивания в реакторе вследствие взаимодействия мешалки с жидкостью появляются двухфазные дисперсные турбулентные течения. При определенной скорости вращения мешалки, соответствующих размеров и положений геометрических элементов реактора происходит суспендирование первоначального осадка на днище реактора, т.е., образования взвешенного (псевдооживленного) состояния частиц по высоте реактора. Моделирование движения частиц в подобной системе с использованием соответствующих уравнений Эйлера и Лагранжа требует значительное время и использование суперкомпьютера. Эту задачу можно решить путем применения полуэмпирических критериальных уравнений типа [102- 105]:

$$E_u = f(F_{rM}, Re_M, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots) \quad (2.5.1)$$

где: E_u – критерий Эйлера, Fr_M – критерий Фруда, Re_M – критерий Рейнольдса, Γ_1, Γ_2 – симплексы геометрического подобия.

В этих выражениях:

$$E_u = \frac{\Delta P}{\rho w^2}; Re = \frac{wd\rho}{\mu}; Fr = \frac{w^2}{gd}, \quad (2.5.2)$$

где: ΔP – перепад давления, Па; ρ – плотность жидкости (взвеси), кг/м³; w – средняя скорость движения потока, м/с; d – диаметр, определяющий линейный размер, м; μ – динамический коэффициент вязкости жидкости, Па·с.

При перемешивании в реакторах с мешалками главными определяющими параметрами [105] принимаются число оборотов мешалки и величина потребляемой мощности. В этом случае, числа гидродинамического подобия имеют вид:

$$Eu_M = \frac{N}{\rho n^2 d^5}; Re_{ц} = \frac{nd^2 \rho}{\mu}; Fr_{ц} = \frac{n^2 d}{g}, \quad (2.5.3)$$

где: n – частота вращения, об/с; N – мощность на валу мешалки, Вт; Eu_M – модифицированное число мощности; $Re_{ц}$ – центробежное число Рейнольдса; $Fr_{ц}$ – центробежное число Фруда.

Подъем частиц со дна реактора и возникновение взвешенного состояния главным образом зависит от аксиальной (вертикальной) составляющей вектора скорости потока, которая создается мешалкой. Это возможно в случае, когда скорость осаждения твердых частиц меньше или равна аксиальной составляющей скорости потока, которая увеличивается по мере возрастания числа оборотов мешалки. Наблюдается картина снижения концентрации твердой фазы у днища и повышения в верхней части реактора. Для получения равномерного распределения концентрации суспензии в вертикальных реакторах (аппаратах) при перемешивании в турбулентных режимах [102-105] устанавливаются внутренние неподвижные устройства (отражательные перегородки, трубы, змеевики и т.д.). В данной работе не требуется жестких требований к режиму равномерного распределения

концентрации суспензии по высоте реактора, и поэтому нет необходимости во внутренних устройствах реактора (перегородок), приводящих к увеличению затрат мощности. Основным условием при этом является расчет параметров реактора с образованием осадка на дне реактора фракций суспензии с размерами частиц более 180 мкм. Суммарное сопротивление внутренних устройств ($R_{вн}$) в таких аппаратах без внутренних устройств имеет соотношение $R_{вн} \leq 0,1DH$, где D – диаметр аппарата, H – высота заполнения аппарата рабочей средой без перемешивания.

В соответствии с диффузионно-циркуляционной моделью [102,105] в случае отсутствия в аппарате внутренних устройств и при $R_{вн} \leq 0,1DH$ в аппарате выделяются две concentricкие зоны I и II (рисунок 2.5.1):

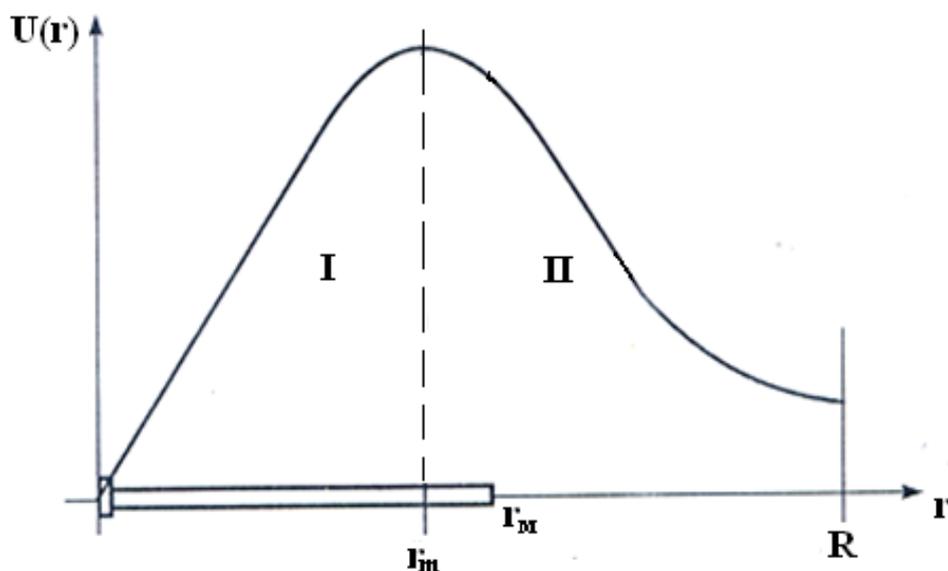


Рисунок 2.5.1 - Профиль окружной скорости перемешиваемой суспензии в реакторе: $U(r)$ – окружная скорость перемешиваемой суспензии;

r – текущий радиус, r_m – радиус максимума окружной скорости;

r_m – радиус мешалки; R – радиус реактора. Источник: Карпушкин С.В.

Расчеты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов: Учебное пособие -Тамбов: Тамбовский государственный технологический университет. - 2009. с. 6.

- центральная, для $0 \leq r \leq r_m$ (r_m – радиус раздела зон, определяется по соответствующему графику в зависимости от значений параметра профиля окружной скорости ψ_1).

В пределах данной зоны происходит взаимный обмен моментом импульса слоев среды и: другими слоями среды, лопастей мешалки, днищем реактора.

- периферийная, для $r_m \leq r \leq R$. На периферии в зоне II происходит взаимное влияние моментами импульса слоев перемешиваемой среды, среды и корпуса реактора. Главной движущей силой перемешивания в этих зонах является турбулентная диффузия, а обмена между ними – циркуляция, через границу диффузией можно пренебречь. В этих условиях благодаря высокой окружной скорости расположение концентрации твердых частиц в указанных зонах становится осесимметричным, и при присутствии циркуляции турбулентной диффузией можно пренебречь. При использовании реакторов без внутренних устройств уравнения профиля окружной скорости для рассматриваемых зон выглядят следующим образом:

$$\bar{u}_1(\bar{r}) = \bar{r}(\psi_1 \bar{r}^3 + \psi_2 \bar{r}^2 + 1) \quad \text{при } 0 \leq \bar{r} \leq 1 \quad (2.5.4)$$

$$\bar{u}_2(\bar{r}) = (1 + \psi_1 + \psi_2) / \bar{r} \quad \text{при } 1 < \bar{r} \leq \bar{R} \quad (2.5.5)$$

$$\psi_2 = -0,5 - 1,25 \psi_1 \quad \text{при } \bar{R} \geq 1,5 \quad (2.5.6)$$

где $\bar{r} = r/r_m$, $\bar{R} = R/r_m$. ψ_1 и ψ_2 являются параметрами окружной скорости. Для мешалок с горизонтальными лопастями определяющей [105] при $G_D \geq 1,5$ является периферийная зона. Поэтому вычисление окружной скорости производится по уравнению (2.5.5) во второй зоне с учетом зависимости (2.5.6). Средняя окружная скорость перемешиваемой среды u_{cp} является функцией параметров ψ_1 и ψ_2 : при $G_D = \bar{R} \geq 1,5$ для мешалок с горизонтальными лопастями:

$$u_{\text{ср}} = \frac{1+0,4\psi_1+0,5\psi_2+2\cdot(1+\psi_1+\psi_2)\ln G_D}{2G_D} \quad (2.5.7)$$

Турбулентный перенос в осевом и радиальном направлении реактора. Наличие интенсивного тангенциального течения потока перемешиваемой среды позволяет считать распределение концентраций в каждой из зон осесимметричным, и турбулентной диффузией в окружном направлении можно пренебречь [102].

Следовательно, определяющими факторами интенсивности процесса перемешивания являются:

- скорость турбулентной диффузии в осевом и радиальном направлениях;
- циркуляционный расход q потока перемешиваемой среды между зонами (рис.2.8).

Показателем интенсивности турбулентной диффузии является коэффициент турбулентного переноса $D_T = I \left| \frac{du(r)}{dr} \right|$ [110], где путь перемешивания (может быть равным радиусу реактора), $\left| \frac{du(r)}{dr} \right|$ - градиент (в абсолютном выражении) окружной скорости вращающегося потока на радиусе r .

Всегда присутствует максимум профиля окружной скорости вращающегося потока перемешиваемой среды, который соответствует нулевому значению градиента скорости. Другими словами, в объеме реактора имеется цилиндрическая поверхность, на которой коэффициент турбулентного переноса D_T приобретает нулевое значение. Коэффициент турбулентного переноса D_T ($\text{м}^2/\text{с}$) По осевым направлениям для обеих зон реактора без внутренних устройств циркуляционный расход перемешиваемой среды при G_d 1,5 рассчитывается по полуэмпирическим формулам [105]:

$$D_{Tl} = \alpha_o^2 \omega_m r_m^2 \bar{\Gamma}_m^2 (1,6\psi_1 \bar{\Gamma}_m^3 + 1,5\psi_2 \bar{\Gamma}_m^2 + 1), \quad (2.5.8)$$

$$D_{T2} = \alpha_o^2 \omega_m r_m^2 \cdot \frac{(G_D - \overline{r_m})^2}{G_D^2 - r_m^2} \times$$

$$\times (1,6\psi_1 \cdot (\overline{r_m^5} - 1) + 1,5\psi_2 \cdot (\overline{r_m^4} - 1) + (\overline{r_m^2} - 1) + 2\ln G_D)(1 + \psi_1 + \psi_2), \quad (2.5.9)$$

где α_o – эмпирический коэффициент, значение которого в аппаратах объемом до $2,5 \text{ м}^3$ с мешалками разнообразных типов составляет $0,45 \pm 0,05$ и эта величина при турбулентном режиме сохраняется постоянной в широком диапазоне значений центробежного критерия Рейнольдса, ω_m – угловая скорость мешалки, $\overline{r_m} = r_m / r_m$. Индекс «O» при α означает перенос в осевом направлении.

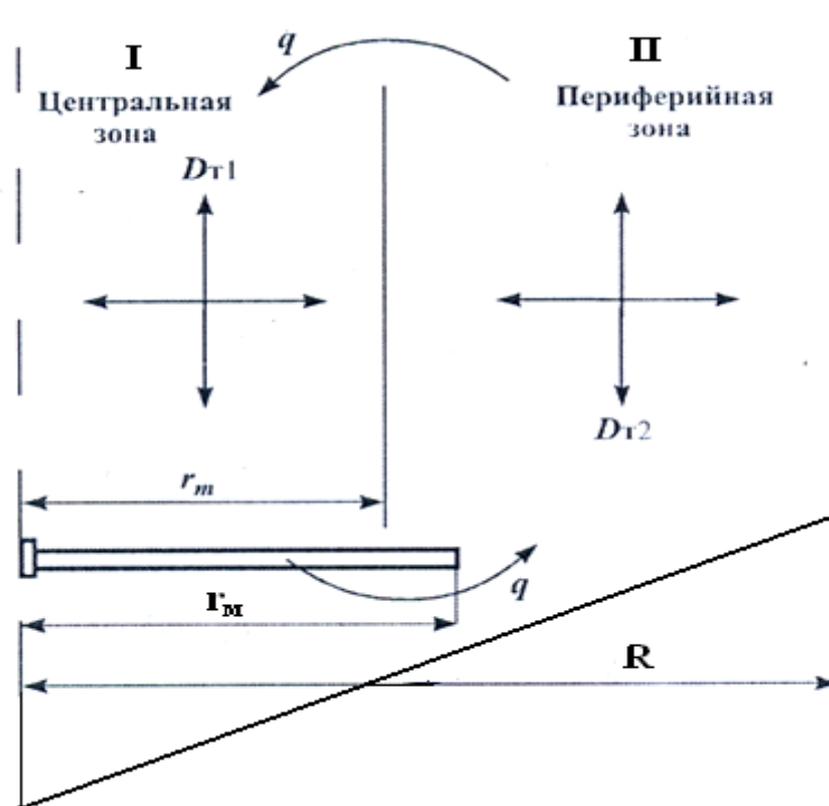


Рисунок 2.5.2 - Схема диффузионно-циркуляционной модели переноса в реакторе при $R_{BH} \leq 0,1DH$. Источник: Карпушкин С.В. Расчеты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов: Учебное пособие - Тамбов: Тамбовский государственный технологический университет. - 2009. с. 11.

Циркуляционный расход q ($\text{м}^3/\text{с}$) перемешиваемой среды между двумя зонами описывается уравнением:

$$q = k_q n d_m^3, \quad (2.5.10)$$

где k_q - коэффициент расхода и

$$k_q = \varphi_q \exp [6,9(1 + \psi_1 + \psi_2)], \quad (2.5.11)$$

где коэффициент φ_q для мешалок с наклонными лопастями составляет 0,0028.

Потребляемая мощность на перемешивание в реакторе.

Согласно [110] связь между условиями перемешивания и затратами мощности имеет вид

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_m^5, \quad (2.5.12)$$

где $K_N = CK_I \zeta_m z_m$ – критерий мощности. Для наиболее изученных конструктивных вариантов в литературе [102,105] приводятся экспериментальные кривые зависимости K_N от $Re_q = nd^2\rho/\mu$. Коэффициент C зависит от значений сопротивлений внутренних устройств реактора ($R_{вн}$) и имеет значения:

$$C = \begin{cases} 3,87, R_{вн} \leq 0,1DH \\ 4, R_{вн} > 0,1DH \end{cases}, \quad (2.5.13)$$

где H – высота реактора с жидкостью. K_I – коэффициент мощности (устанавливает связь её значения с характеристиками окружного течения в реакторе), ζ_m - коэффициент сопротивления мешалки (для лопастных мешалок равен 0,88), z_m – число мешалок на валу. Вид зависимостей для вычисления коэффициента мощности K_I зависит от критерия гидродинамического подобия G_D , типа мешалки и суммарного гидравлического сопротивления внутренних устройств реактора $R_{вн}$. При $G_D > 1,5$ для мешалок с горизонтальными лопастями [103]:

$$K_I = \begin{cases} 0,1\psi_1^2 + 0,222\psi_1\psi_2 + 0,125\psi_2^2, R_{\text{вн}} \leq 0,1DH; \\ 0,25 - 0,67u_{\text{ср}} + 0,5u_{\text{ср}}^2, R_{\text{вн}} > 0,1DH; \end{cases} \quad (2.5.14)$$

Однако, в большинстве случаев промышленные аппараты отличаются от упрощенных лабораторных установок и даже небольшие конструктивные отличия (например, изменение соотношения высоты и диаметра аппарата, установка в аппарате неподвижных внутренних устройств, изменение размеров или числа лопастей мешалки) могут приводить к значительным отклонениям мощности от расчетной. В связи с этим предпочтительнее использовать метод расчета, основанный на непосредственном учете взаимодействия между мешалкой и потоком перемешиваемой среды [105].

2.6. Моделирование процесса седиментации фосфоритной суспензии при непрерывном перемешивании в вертикальном реакторе, расчеты оптимальных технологических параметров перемешивания и разделения суспензии на две фракции

Определение и расчеты технологических параметров реактора для разделения фосфоритной суспензии и образования осадка фракции твердых частиц размеров более 180 мкм на днище реактора осуществлены следующим образом.

Минимально допустимый уровень интенсивности перемешивания в системе жидкость - твердая фаза [105] соответствует условиям, когда возможен подъем твердых частиц с днища аппарата или предотвращается образование осадка. Для частиц, не обладающих склонностью к слипанию, эти два случая практически совпадают.

Отрыв частиц с днища может происходить только в том случае, если подъемная сила $F_{\text{под}}$, приложенная к лежащей на дне частицы при воздействии на нее потока жидкости, превышает силу тяжести [105]:

$$F_{\text{под}} \geq V_{\text{ч}}(\rho_{\text{ч}} - \rho)g,$$

где $V_{\text{ч}}$ – объем частицы, м³; g – ускорение свободного падения, м/сек².

Поскольку вертикальная составляющая средней скорости потока вблизи дна обращается в нуль, источником возникновения подъемной силы могут служить только горизонтальная составляющая скорости потока или турбулентные пульсации давления вблизи дна. Вопрос о том, какой из этих факторов имеет решающее значение, пока не может считаться окончательно выясненным даже для наиболее простых случаев одномерного течения в плоских каналах [105], и основой методики расчета переноса взвешенных частиц потоками в трубах и каналах служат эмпирические формулы. Для водных суспензий широкое распространение получила, например формула Шамова, которая в несколько преобразованном виде представляется как соотношение между «незаиливающей» скоростью потока $u_{\text{нз}}$ (скорость, при которой обеспечивается подъем частиц) и скоростью осаждения частиц:

$$u_{\text{нз}} = 5,3w_{\text{ос}}H^{0,22}, \quad (2.6.1)$$

где $w_{\text{ос}}$ - скорость осаждения частиц, м/с; H - глубина (высота) потока жидкости, м. Для аппаратов без отражательных перегородок условие незаиливания дна на радиусе r можно записать в следующем виде:

$$u_{\text{нз}}(r) \geq 5,3w_{\text{ос}}H^{0,22} \quad (2.6.2)$$

При соотношении радиусов реактора и мешалки $G_D \geq 1,5$ осадок дольше всего задерживается в периферийной части дна, и с учетом уравнения профиля скорости для этой зоны (2.5.5) и формулы (2.6.1) определено [111] минимальное значение окружной скорости лопастей мешалки, достаточное для полного подъема частиц с дна:

$$(\omega_M r_M)_{\text{нз}} = \frac{5,3w_{\text{ос}}H^{0,22}G_D}{\psi_1 + \psi_2 + 1} \quad (2.6.3)$$

Уравнение (2.6.1) находится в хорошем соответствии с опытными данными [111] и область его применения ограничена суспензиями, в которых жидкость по физическим свойствам близка к воде, а частицы не имеют

склонности к слипанию. Расчеты по уравнению (2.6.1), а также имеющиеся экспериментальные и эксплуатационные данные показывают, что мощность, необходимая для предотвращения образования осадка на днище реактора, обычно понижается с увеличением диаметра мешалки и уменьшением ее коэффициента сопротивления ζ_m . Такой характер зависимости сохраняется только до $G_D \approx 1,8 \div 2$. При дальнейшем увеличении диаметра мешалки и снижении ее угловой скорости наблюдается оседание частиц в центральной части днища реактора. Уменьшение высоты установки мешалки над днищем способствует подъему частиц. Чрезмерное приближение мешалки к днищу приводит к увеличению мощности. Поэтому высота размещения мешалки над днищем в большинстве случаев выбирается для $G_D \geq 1,5$ в пределах $(0,5 \div 1)d_m$.

Скорость осаждения частиц w_{oc} , необходимая для расчетов по уравнению (2.6.1) может быть вычислена по известным уравнениям, в частности для крупных частиц неправильной формы:

$$w_{oc} = 1,15 \cdot \sqrt{d_{\text{ч}} g \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}} \quad (2.6.4)$$

В таблице 2.6.1. приведены значения скорости стесненного осаждения частиц фосфорита характерных размеров на высоте 0,202 м реактора, вычисленные по формуле (2.6.4) .

Как видно из таблицы, мешалку можно включить после истечения 3-5 сек после опускания фосфоритного сырья в реактор, т.е., после осаждения большей части частиц фосфорита размеров менее 250 мкм.

Применительно к реакторам без внутренних устройств, закономерности распределения частиц по высоте целесообразно рассматривать [105] только для периферийной зоны. При невысоких значениях концентрации суспензии (объемное содержание частиц до 20 %) и отсутствии значительной радиальной

Таблица 2.6.1- Значения скоростей стесненного осаждения частиц фосфорита

Диаметр частиц, $\cdot 10^{-6}$ м	63	100	140	180	250
Скорость осаждения, м/сек	0,0383	0,0483	0,0571	0,0648	0,0764
Время осаждения, сек	5,2	4,1	3,5	3,1	2,6

неоднородности процесс переноса частиц в осевом направлении можно описать уравнением [105]:

$$x(w_{oc} - w_2) + D_2 \frac{dx}{dh} = 0, \quad (2.6.5)$$

где x = концентрация частиц, г/л; w_2 - скорость восходящего потока в периферийной зоне, м/с; D_2 - осредненное значение коэффициента турбулентной диффузии в осевом направлении для периферийной зона, m^2/c , h - текущая высота от дна реактора.

При граничном условии $x = x_0$ и $h=0$ решение уравнения (2.6.5) имеет вид:

$$\frac{x}{x_0} = \exp(-Pe_M z), \quad (2.6.6)$$

где $z = h/H$, Pe_M - модифицированный критерий Пекле, определяемый по уравнению:

$$Pe_M = (w_{oc} - w_2)H/D_2 \quad (2.6.7)$$

Соотношение между средним значением и локальной концентрацией на высоте h :

$$\frac{x}{x_{\text{ср}}} = \frac{Pe_M \exp(-Pe_M z)}{1 - \exp(-Pe_M)} , \quad (2.6.8)$$

где $x_{\text{ср}}$ = заданное среднее значение концентрации в полном объеме реактора.

Уравнения (2.6.6) и (2.6.8) позволяют проводить расчеты распределения концентраций взвешенных частиц в реакторах с мешалками различных конструкций. Пределы их использования соответствуют области применимости методов расчета параметров турбулентного переноса.

Осредненное значение коэффициента турбулентной диффузии D_2 , используемое при расчетах, находится по уравнениям (2.6.7) и (2.6.8). Скорость восходящего потока жидкости w_2 определяется как:

$$w_2 = q / [\pi(R^2 - r_m^2)] \quad (2.6.9)$$

Значение циркуляционного расхода q вычисляется по уравнению (2.6.9).

Следует отметить, что в большинстве случаев скорость циркуляционного потока в периферийной зоне реакторов без перегородок (внутренних устройств) существенно меньше скорости осаждения частиц и наличие восходящего потока может не учитываться.

Модифицированный критерий Пекле в виде (2.6.7) отражает отношение скорости осаждения частиц по заданной высоте к турбулентной диффузии и при его значениях больше 0,5 [106] может происходить осаждение некоторой части частиц на днище реактора.

С учетом вышеизложенного, для расчета оптимальных гидродинамических параметров реактора для суспендирования фракции твердых частиц фосфорита размеров < 180 мкм и образования осадка (разделения) более крупных частиц ≥ 180 мкм в реакторе предполагаем следующие условия:

1. При выключенной мешалке вначале в объем жидкости в реакторе опускается измельченное фосфоритное сырье, мешалка включается

после образования осадка большей части твердых частиц фосфорита на днище реактора;

2. Для образования взвешенного состояния (суспендирования) фракции твердых частиц фосфорита должны быть < 180 мкм:
 - Параметры профиля окружной скорости перемешивания должны соответствовать соотношению (2.6.1);
 - При найденных значениях параметров профиля окружной скорости скорость вращения мешалки должна отвечать соотношению (2.6.3);
 При решении уравнений (2.6.1) и (2.6.3) значения скорости осаждения определяются по максимальному размеру частиц данной фракции, т.е., 180 мкм.
3. Снимается требование к равномерности распределения части фосфорита по высоте реактора, т.е. значения модифицированного критерия Пекле $Pe_M \gg 0,5$. При этом соотношение локальной максимальной концентрации твердых частиц на днище к средней: $x_{\max}/x_{\text{ср}} \gg 1$.

С учетом изложенных выше условий:

1. Определено и выбрано: конструкция реактора с диаметром $D=0,18$ м, без внутренних устройств; мешалка двухлопастная однорядная ($z_M=1$) с диаметром 0,12 м и углом наклона лопастей 45° , коэффициентом сопротивления $\zeta_M=0,88$, значение коэффициента $G_D=1,5$; объем жидкости (вода) в реакторе $V_{жс}=4$ л, плотность жидкости $\rho_{жс}=1000$ кг/м³, динамический коэффициент вязкости жидкости $\mu=0,0114$ Па·с; средняя массовая концентрация фосфорита в жидкости $x_{ср}=0,35$; плотность фосфорита $\rho_{\phi}=2800$ кг/м³, высота размещения мешалки над уровнем днища реактора $h_M=0,1$ м; начальная скорость вращения мешалки $n=2$ с⁻¹, эмпирический коэффициент турбулентного переноса $\alpha_o=0,45$;
2. Вычислено: вес образца фосфорита 2,154 кг, вес фосфоритной суспензии 6,154 кг; высота уровня суспензии в реакторе $H=0,233$ м;

средняя объемная концентрация фосфорита $\varphi_{cp} = 0,16$; средняя плотность фосфоритной суспензии $\rho_{cp} = 1290,3 \text{ кг/м}^3$; отношение (Т:Ж) = 1:1,86; радиус максимума окружной скорости с абсолютным значением $r_m = 0,0426$ м и относительным значением $r_m^- = 0,71$, среднее значение окружной скорости $u_{cp} = 0,3139$ м/с.

При этих условиях путем подбора значений параметров профиля окружной скорости ψ_1 и ψ_2 в пределах $-2 \div 2$ найдены их значения для выполнения условия по уравнению (2.6.1) (таблица 2.6.2), (рисунок 2.6.2).

Таблица 2.6.2 - Вычисленные значения окружной скорости перемешиваемого потока суспензии фосфорита u_{1l} и u_{2l} в периферийной зоне реактора

Диаметр частиц, $d_c, \cdot 10^{-6}$ м	Скорость осаждения частиц, м/с	u_{1l} , м/с
63	0,0383	0,1475
100	0,0483	0,1858
140	0,0571	0,2198
150	0,0592	0,2276
160	0,0611	0,2350
175	0,0639	0,2458
180	0,0648	0,2493
185	0,0657	0,2527
190	0,0666	0,2561
200	0,0683	0,2628
210	0,07	0,2692
220	0,0716	0,2756
230	0,0733	0,2818
240	0,0748	0,2878
250	0,0764	0,2938

Параметры профиля окружной скорости оказались равны: $\psi_1 = 0,5$ и $\psi_2 = -1,125$. В указанной таблице: u_{11} - окружная скорость, вычисленная по формуле в периферийной зоне реактора (правая часть уравнения (2.4.8) в зависимости от значений скорости осаждения w_{oc} и высоты уровня заполнения суспензией фосфорита H , а u_{12} – левая часть этого уравнения равная 0,2500 м/с.

Как видно из рисунка 2.6.2, при значениях параметров профиля окружной скорости: $\psi_1 = 0,5$ и $\psi_2 = -1,125$ для фракции твердых частиц суспензии фосфорита размеров < 180 мкм $u_{12} \geq u_{11}$. т.е. соблюдается соотношение (2.6.2). Для выполнения условия 2 вычисляем значение окружной скорости u_{21} (левая часть уравнения (2.6.3), создаваемой лопастями мешалки, в зависимости от частоты вращения мешалки n , об/с: 2; 2,5; 2,65; и 3, соответственно, u_{21} : 0,7536 м/с; 0,9420 м/с; 0,9985 м/с; 1,1304 м/с.

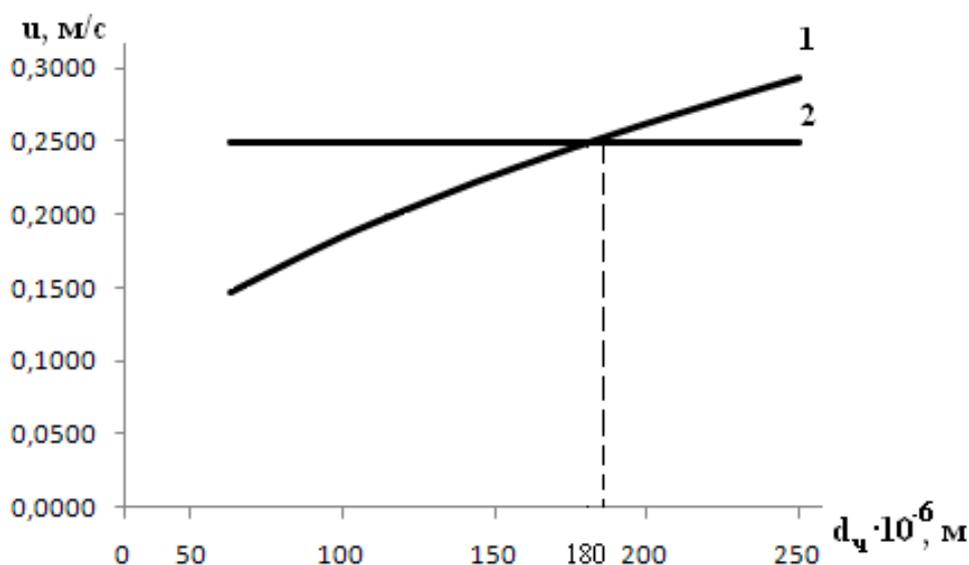


Рисунок 2.6.2 - Зависимость окружной скорости потока от диаметра частиц фосфорита и параметров ψ_1 и ψ_2 : (1): u_{11} , (2): u_{12} .

Заметно, что с увеличением числа оборотов мешалки размеры частиц, попадающих во взвешенное состояние, увеличиваются, и подбором значений числа оборотов мешалки, практически, равенство обеих сторон уравнения

(2.6.3) достигается при частоте вращения мешалки $n = 2,65$ об/с для фракции размеров частиц менее 180 мкм (таблица 2.6.3, рисунок 2.6.3).

Оценка процесса разделения фосфоритной суспензии на фракции частиц размеров менее 180 мкм с точки зрения критерия Пекле состояла в следующем: вес фракции, средняя доля которых равна 20 % (п.2.2), при весе исходного сырья 2,154 кг составляет 0,43 кг. Объем осадка при плотности фосфорита 2800 кг/м³ и насыпной плотности фосфорита 1560 кг/м³ равен $24 \cdot 10^{-5}$ м³. При размерах конструкции реактора, определенных в п. 2.3, высота осадка составляла 0,047 м (доля от общей высоты $H - 0,2$), радиус верха осадка – 0,0615 м.

Таблица 2.6.3 - Вычисленные значения периферийной окружной скорости перемешиваемого потока фосфоритной суспензии u_{22}

Диаметр частиц, $d_p, \cdot 10^{-6}$ м	Скорость осаждения частиц, м/с	u_{22} , м/с
63	0,0383	0,5899
100	0,0483	0,7432
140	0,0571	0,8794
150	0,0592	0,9102
160	0,0611	0,9401
175	0,0639	0,9832
180	0,0648	0,9971
185	0,0657	1,0109
190	0,0666	1,0244
200	0,0683	1,0510
210	0,07	1,0770
220	0,0716	1,1023
230	0,0733	1,1271
240	0,0748	1,1513
250	0,0764	1,1751

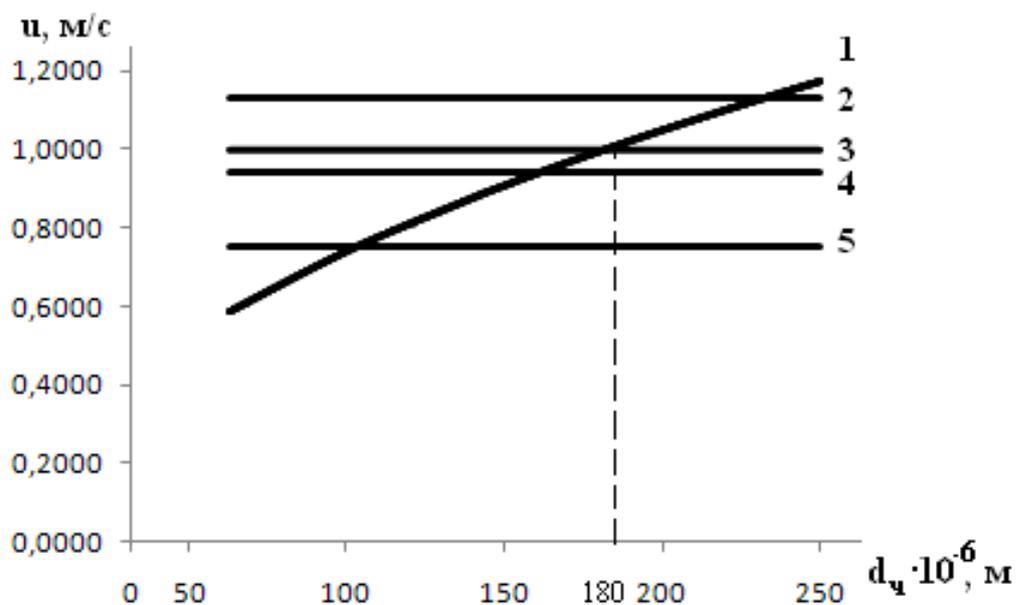


Рисунок 2.6.3 - Диаграмма сопоставления значений периферийной окружной скорости перемешиваемого потока u_{22} (1) со значениями окружной скорости u_{21} (2-5), создаваемой лопастями мешалки, в зависимости от размеров частиц фосфорита и при частоте вращения мешалки, об/с:

(2): 3; (3): 2,65; (4): 2,5; и (5): 2.

При предельной объемной доли частиц в осадке 0,6 средняя плотность осадка $\rho_{\text{ср.ос}}$ составила 2080 кг/м^3 , а средняя доля массовой концентрации частиц осадка $x_{\text{ср.ос}} = 0,8076$. В соответствии с уравнением (2.6.7) для среднего размера частиц (140 мкм) суспензии модифицированное число Пекле $Pe_m = 3,94$, т.е. намного больше 0,5. По уравнению (2.6.6) при граничном условии $x = x_0$ и $h = 0$ находим $x_{\text{ср.ос}} / x_{\text{ср}} = 2,31$.

Соотношение между локальной концентрацией частиц и их средней концентрацией $x/x_{\text{ср}}$ в полном объеме реактора вычисляем по формуле (2.6.7), что составляет по высотам: $h = 0$: $x/x_{\text{ср}} = 4,02$; $h = 0,047 \text{ м}$: $x/x_{\text{ср}} = 3,34$; $h = H$: $x/x_{\text{ср}} = 0,08$. Еще раз следует подчеркнуть, что в данном случае не требуется достижения равномерного распределения концентрации частиц в реакторе, что является обычной в большинстве задач суспендирования.

Одним из основных принципов расчета аппарата с механическим перемешивающим устройством является условие равновесия всех

приложенных к системе сил и моментов при установившемся режиме [100]. При вращательном движении жидкости относительно оси реактора без внутренних устройств условие равновесия моментов выражается в форме равенства крутящего момента, приложенного к жидкости при движении лопастей мешалки, и момента сопротивления корпуса реактора [102,105]:

$$M_{кр} - M_{корп} = 0 \quad (2.6.10)$$

где $M_{кр} = z_M \zeta \cdot K_1$, $M_{кр}$ – крутящий момент, Н·м; $M_{корп} = M_{ст} + M_{дн}$, $M_{корп}$ – момент сопротивления корпуса, Н·м; $M_{ст}$ и $M_{дн}$ – момент сопротивления на стенках и днище корпуса реактора.

Момент сил гидравлического сопротивления на цилиндрической стенке реактора определяется как

$$M_{ст} = 2\pi HR^2\tau, \quad (2.6.11)$$

где H – высота заполнения аппарата, м; R – радиус реактора, м; τ – касательное напряжение, Па. Величина τ выражается через окружную скорость потока $\tau = c_f \rho \frac{u^2}{2}$, где c_f – коэффициент гидравлического сопротивления корпуса реактора и не зависит от типа мешалки, а является функцией только критерия Рейнольдса и соотношения радиусов реактора и мешалки. При значениях критерия Рейнольдса $Re = 1500 \div 2000000$ эта зависимость аппроксимируется выражением

$$c_f = \lambda_k Re^{-0.25}, \quad (2.6.12)$$

где λ_k – коэффициент сопротивления корпуса реактора:

$$\lambda_k = G_D / (20,35G_D - 19,1), \text{ при } 1,05 \leq G_D \leq 2.$$

Область высоких окружных скоростей сосредоточена в центральной части реактора и создаваемые этими скоростями высокие касательные напряжения приложены на малых радиусах и приводят к сравнительно небольшим моментам. При отношении высоты заполнения реактора к его радиусу порядка единицы и более момент сопротивления днища не превышает $\frac{1}{4}$ общего момента сопротивления и выражается

$$M_{\text{дн}} \approx \frac{\pi}{4} \rho c_f R^3 u_{\text{ср}}^2 \quad (2.6.13)$$

С учетом этого и ряда других преобразований [102,105] получено выражение для момента сопротивления корпуса реактора без внутренних устройств

$$M_{\text{корп}} = \frac{\pi \lambda_k \gamma}{2,2 Re_{\text{ц}}^{0,25}} G_D^{2,75} u_{\text{ср}}^{1,75}, \quad (2.6.14)$$

где $\gamma = l \frac{H}{R} + p$ - параметр высоты заполнения реактора, $l = 4$, при $R_{\text{вн}} \leq 0,1DH$; $p = 1$, если поверхность среды свободна, то $u_{\text{ср}}$ определяется по формуле (2.5.7).

Приравнивая в соответствии с (2.6.10) полученные выражения для крутящего момента и момента сопротивления корпуса, в [112] найдено:

$$E = \frac{\gamma}{z_m \zeta_m Re_{\text{ц}}^{0,25}} = 2,4 \frac{0,1\psi_1^2 + 0,222\psi_1\psi_2 + 0,125\psi_2^2}{\lambda_k G_D [1 + 0,4\psi_1 + 0,5\psi_2 + 2(1 + \psi_1 + \psi_2) \ln G_D]^{1,75}} \quad (2.6.15)$$

После нескольких преобразований получено равенство:

$$z_m \zeta_m (0,1\psi_1^2 + 0,222\psi_1\psi_2 + 0,125\psi_2^2) = \frac{2\pi}{15} \frac{\lambda_k}{Re_{\text{ц}}^{0,25}} \gamma G_D [1 + 0,4\psi_1 + 0,5\psi_2 + 2(1 + \psi_1 + \psi_2) \ln G_D]^{1,75} \quad (2.6.16)$$

При правильности расчетов всех параметров уравнения (2.6.15) разность между правой и левой частями уравнения (2.6.16) не должна превышать 0,05 $z_m \zeta_m K_1$ [105]. Обозначим левую часть равенства (2.6.16) через E_1 , а правую – через E_2 , и тогда получаем неравенство:

$$E_2 - E_1 \leq 0,05 z_m \zeta_m K_1 \quad (2.6.17)$$

При $z_m=1$, $\zeta_m=0,88$, диаметре мешалки $d_m=0,12$ м, плотности фосфорита 2800 кг/м^3 , средней плотности суспензии $1290,3 \text{ кг/м}^3$, $\psi_1=0,5$ и $\psi_2 = -1,125$; $\gamma = 11,356$; $\lambda_k = 0,1313$; $K_l = 0,0583$; $0,05 \cdot z_m \zeta_m K_1 = 0,00874$ и разных значений числа оборотов мешалки n произведено численное решение равенства (2.6.16) (таблица 2.6.4).

Как видно из таблицы 2.6.4, при выбранных параметрах профиля окружной скорости перемешиваемой суспензии ψ_1 и ψ_2 разность между правой и левой частями уравнения (2.6.16), начиная с $n = 2,5$ об/с, не превышает число 0,00874, т.е. выполняется неравенство (2.6.17) и условие равновесия всех приложенных к системе сил и моментов.

Таблица 2.6.4 - Результаты расчетов крутящего момента и моментов сил сопротивления реактора

№	n, об/с	Re_{ψ}	E	E_1	E_2	$E_2 - E_1$
1	2	32597,6	0,96035	0,05133	0,06272	0,01139
2	2,5	40747,0	0,90824	0,05133	0,05931	0,00798
3	2,65	43191,9	0,89511	0,05133	0,05845	0,00712
4	3	48896,4	0,86777	0,05133	0,05667	0,00534

Изложенная методика расчета проверена экспериментально [105] при значениях $G_D = 1,5 \div 15$; $z_M = 1 \div 4$; $Re_{\psi} = 800 \div 2\,000\,000$ для отношений высоты заполнения аппарата к его диаметру $H/D = 0,6 \div 2,5$, т.е. практически во всем диапазоне, характерном для аппаратов с мешалками. В данной работе значения G_D , z_M , Re_{ψ} и H/D входят в указанные выше диапазоны.

Таблица 2.6.5 - Значения коэффициентов турбулентного переноса, циркуляционного расхода жидкости и мощности мешалки

№, п/п	n, об/с	D_{T2} , $10^{-3} \cdot \text{м}^2/\text{с}$	q , $10^{-5} \cdot \text{м}^3/\text{с}$	N, Вт
1	2	2,50	1,6	0,1738
2	2,5	3,13	2	0,3394
3	2,65	3,32	2,1	0,4042
4	3	3,76	2,4	0,5864

Далее, при заданных условиях и вычисленных вышеприведенных параметров, по формулам (2.5.9) и (2.5.10) рассчитаны значения коэффициентов турбулентного переноса D_{T2} , циркуляционного расхода жидкости q в периферийной зоне реактора и мощности мешалки (таблица 2.6.5).

Следовательно, применяя вышеприведенные расчеты, можно в динамическом режиме осуществить промывку и сепарацию суспензии фосфорита и получить в виде осадка фракции частиц фосфорита > 180 мкм на днище реактора.

2.7. Выгрузка осадков твердых частиц фосфорита в процессе непрерывного перемешивания и кинетика процесса

Исследование эффективности осаждения твердых частиц определенной фракции в режиме перемешивания в открытом реакторе с мешалкой лопастного типа осуществлялось на установке, схема которой приведена на рисунке 2.7.1. Использовался реактор в виде цилиндра с коническим дном. На рисунке: 2- мешалка, 3 – взвешенный вращающийся поток, 4 - осадок взвеси фракции по крупности >180 мкм, 5 – штуцер для выгрузки осадка. По вышеприведенным моделям и рассчитанным оптимальным гидродинамическим параметрам реактора были выбраны объем загружаемого измельченного в дробилке и пропущенного через сито 0,25 мм исходного сырья, мощность мешалки и скорость вращения.

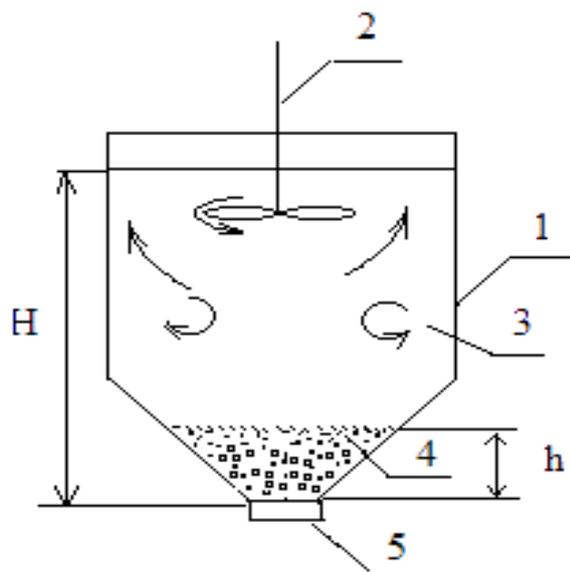


Рисунок 2.7.1 - Схема реактора с мешалкой для перемешивания суспензии фосфорита

высоты мешалки от дна реактора, комнатной температуре. При определенных скоростях вращения мешалки, близких к рассчитанным значениям, на дне емкости образовался осадок твердых частиц фосфорита

Выгрузка жидких продуктов [83, 87], суспензий, эмульсий из аппаратов емкостного типа осуществляется либо через штуцеры в днище аппарата (аппараты с нижним спуском) самотеком или насосом, либо через трубу перекачивания сжатым воздухом или азотом (аппараты с трубой перекачивания).

Скорость выгрузки (промывки) осадка может быть выражена уравнением [87]:

$$W_{\text{выгр}} = \frac{dV_{\text{ос}}}{f dt_{\text{в}}} \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (2.7.1)$$

где $V_{\text{ос}}$ – объем (насыпной) осадка, f - площадь отверстия, $t_{\text{в}}$ - длительность процесса выгрузки. Скорость выгрузки можно рассматривать как кажущуюся линейную скорость прохождения суспензии остатка через отверстие, так как ее размерность:

$$\left[\frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{сек}} \right] = \left[\frac{\text{м}}{\text{сек}} \right]$$

и при этом движение жидкости носит ламинарный характер.

На скорость выгрузки осадка 4 влияют: перепад давления Δp диаметр твердых частиц d_v , вязкость дисперсной среды, степень порозности осадка ε , толщина слоя осадка h , d - диаметр отверстия 5 [87, 89], а также скорость пульсации турбулентного течения на поверхности осадка, геометрическая форма дна реактора.

Время выгрузки определяется из кинетического уравнения

$$\frac{V_{\text{ос}}}{f \cdot t_{\text{в}}} = \frac{\Delta p}{R}, \quad (2.7.2)$$

где $t_{\text{в}}$ время прохождения объема осадка через отверстие, R - общее сопротивление:

$$R = R_{\text{ос}} + R_{\text{к.в}} + R_{\text{дна реак}},$$

где $R_{\text{ос}}$, $R_{\text{к.в}}$, $R_{\text{дна реак}}$ — соответственно сопротивление осадка, отверстия выгрузки и дна реактора [110].

В соответствии с уравнением Гагена-Пуазейля [109-111] скорость фильтрования в начальный момент, отнесенная к 1 м² фильтровальной перегородки, выражается уравнением:

$$W_{\text{нач.}} = B N_n r_k^2 \quad (2.7.3)$$

где $B = \frac{\pi \Delta p}{8 \mu l_k}$, μ - вязкость среды, l_k - длина капилляра.

В данном случае, штуцер выгрузки подобен фильтру с одним каналом, т.е. $n = 1$ и число каналов $N_n = 1$, длина штуцера равна l_k , радиус штуцера - r_k , и скорость выгрузки $W_{\text{выгр}} = W_{\text{нач.}}$.

Учитывая среднее содержание твердых частиц фосфорита размерами более 180 мкм в исходном сырье (таблица 2.2), вычисляем значения объема осадка V_{oc} , м³, высоты осадка h , м, радиуса верха осадка R_{voc} , м (таблица 2.7.1).

Перепад давления в слое осадка определяется по формуле [111-113]:

$$\Delta p = (p - p_{жс})g(1 - \varepsilon_{oc})h_{oc}, \quad (2.7.4)$$

где p - плотность (в нашем случае плотность фосфорита) твердых частиц, $p_{жс}$ - плотность жидкости, h_{oc} - высота слоя осадка, ε_{oc} - порозность осадка (от 50 до 30 % объема), g – ускорение свободного падения. На практике [114] порозность ε не слишком крупных частиц редко превышает 0,7- 0,75.

Время прохождения объема осадка V_{oc} через площадь отверстия штуцера f (таблица 2.7.1) определена как

$$\tau_{выгр} = \frac{V_{oc}/W_{выгр}}{f} \quad (2.7.5)$$

Порозность выражает объем свободного пространства между частицами в единице объема осадка, занятого слоем.

$$\varepsilon = \frac{V_{св}}{V_{сл}},$$

где $V_{св}$. – объем свободного пространства, м³; $V_{сл}$. – объем всего слоя, м³.

Пользуясь уравнениями (2.7.1), (2.7.5) для постоянных значений $\varepsilon = 0,4$; $p_{жс} = 1000$ кг/м³; $p = 2800$ кг/м³, $l = 0,04$ м; $\mu = 0,00114$ Па·с и площади отверстия штуцера $f = 0.000707$ м² (радиус штуцера $r_{ш} = 0.015$ м), веса осадка в пределах 20-25 % от общего веса сырья (соответственно, меняются значения V_{oc} , h и R_{voc}) вычислена время выгрузки осадка для следующих параметров (таблица 2.7.1.).

При моделировании процессов загрузки или выгрузки реагентов пользуются подходящим вариантом уравнения Бернулли [112,113], по которому вычисляют продолжительность этих процессов.

Таблица 2.7.1 - Расчет продолжительности процесса выгрузки осадка по уравнению Гагена – Пуазейля (2.7.3)

$V_{ос}, м^3$	$R_{вос}, м$	$h, м$	$\Delta P, Па$	$W_{выгр}, м/с$	$V_{ос}/W_{выгр}, м^2/с$	$t_{выгр}, с$
0,00035	0,056	0,074	743,6	0,36941	0,00094	1,3
0,00039	0,062	0,078	778,2	0,38659	0,00100	1,6
0,00049	0,064	0,087	864,7	0,42955	0,00114	1,7
0,00062	0,066	0,095	951,2	0,47250	0,00130	1.8

На продолжительность выгрузки влияют:

- начальная высота жидкости в реакторе;
- конструктивная характеристика реактора (форма и площадь поперечного сечения реактора, штуцера);
- свойства жидкости.

Для аппаратов с коническим днищем время выгрузки составляет [110]

$$t = \frac{2F}{5f\gamma\sqrt{2g}} (\sqrt{h_n} - \sqrt{h_k}) \quad (2.7.6)$$

где F - диаметр верхней части осадка, равная в данной работе $R_{вос}$, h_n и h_k – начальная и конечная уровни высоты осадка суспензии в аппарате. f - площадь сечения штуцера, $м^2$; g - ускорение свободного падения, $м/с^2$; γ - коэффициент расхода, для воды $\gamma = 0,82$, для органических веществ $\gamma = 0,6 \div 0,8$.

При $f = 0,000707 м^2$, $\gamma = 0,8$ определенных и расчетных параметрах реактора и процесса перемешивания и осаждения твердых частиц с использованием формул (2.7.5) и (2.7.6) получены следующие данные по времени выгрузки (таблица 2.7.2).

Сопоставление значений продолжительности выгрузки в таблицах 2.7.1 и 2.7.2 и диаграммы (рисунок 2.7.3) показывает разность во времени выгрузки в пределах 1.1 - 1.4 с .

Таблица 2.7.2 - Расчет продолжительности процесса выгрузки осадка по уравнению Бернулли (2.7.6)

h , м	F , м	$t_{\text{выгр}}$, сек
0,074	0,056	2,4
0,078	0,062	2,7
0,087	0,064	2,9
0,095	0,066	3,2

Во время проведения эксперимента при открывании затвора штуцера в нижней части реактора и задержках на 2,2, 2,8, 3,5 и 4,3с выгруженный осадок был высушен и подвергся ситовому анализу, который дал следующие результаты (таблица 2.7.3)

Как видно из диаграммы (рисунок 2.7.5), оптимальным временем выгрузки является $t_{\text{выгр}} = t_{\text{выгр}} = 2,2 - 2,8\text{с}$, когда выгружается более 80 % фракции размеров частиц 0,18 - 0,25 мм.

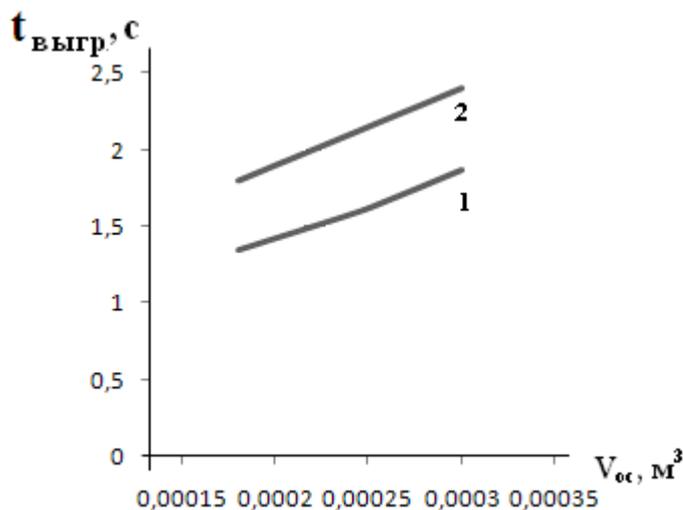


Рис. 2.6.4. Зависимость продолжительности выгрузки от объема осадка, вычисленная по уравнению Гагена-Пуазейля и уравнению Бернулли

Таблица 2.7.3 - Результаты эксперимента по определению фракций в выгруженном осадке суспензии фосфорита по заданному времени выгрузки

время выгрузки, с	размеры фракций, мм			
	-0,25+0,18	- 0,18	- 0,16	- 0,063
2,2	94,3	4,8	2,2	1,3
2,8	81,4	18,1	10,3	2,5
3,5	51,4	46,7	24,9	6,5
4,3	20,1	78,3	35	11,6

При больших объемах реактора, разумеется, время выгрузки будет большей величиной и облегчается задача исполнения конструкции механизма и контроля за временем.

Таким образом, расчеты времени выгрузки по двум теоретическим зависимостям и эксперименту очень близки друг к другу и это позволяет утверждать, что по данному принципу и схеме можно создавать реакторы с большими объемами для промывки и переработки фосфоритов.

Таким образом, расчёты времени выгрузки по двум теоретическим зависимостям и эксперименту очень близки друг к другу, и это позволяет утверждать, что по данному принципу и схеме можно создавать реакторы с большими объёмами для промывки и переработки фосфорита.

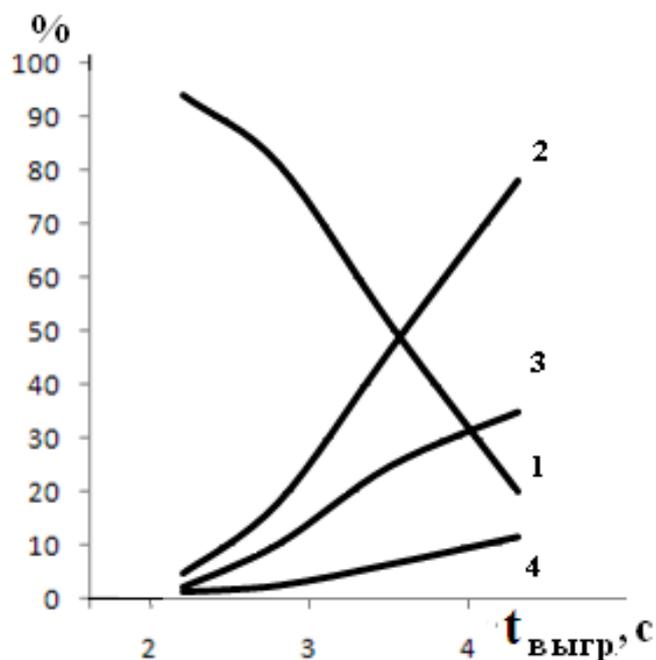


Рисунок 2.7.5 - Выгрузка частиц осадка фосфорита в зависимости от продолжительности процесса: крупности по фракциям:
 (1):- 0,25+ 0,18мм; (2): - 0,18мм; (3): - 0,16 мм; 4: - 0,063 мм.

Материальный баланс процесса разделения и выгрузки фосфоритной суспензии.

Разделению подлежит система [87], состоящая из сплошной фазы (воды) и взвешенных частиц фосфорита (дисперсной фазы). Введем обозначения: $G_c, G_{осн}, G_{ос}$ – количество исходной суспензии, необходимой основной суспензии и получаемого осадка, кг; $x_c, x_{осн}, x_{ос}$ – содержание фракции < 180 мкм в исходной суспензии, основной суспензии и получаемого осадка, массовые доли.

При отсутствии потерь вещества в процессе осаждения и разделения уравнения материального баланса имеют вид:

по общему количеству веществ

$$G_c = G_{осн} + G_{ос} \quad (2.7.7)$$

по дисперсной фракции < 180 мкм:

$$G_c x_c = G_{осн} x_{осн} + G_{ос} x_{ос} \quad (2.7.8)$$

Совместное решение уравнений (2.7.7) и (2.7.8) позволяет определить количество основной суспензии $G_{осн}$ и количество осадка $G_{ос}$, получаемых при заданном содержании фракции < 180 мкм в осадке и основной суспензии:

$$G_{осн} = G_c \frac{x_{ос} - x_c}{x_{ос} - x_{осн}}$$

$$G_{ос} = G_c \frac{x_c - x_{осн}}{x_{ос} - x_{осн}}$$

2.8. Принципиальная технологическая схема переработки фосфоритных руд месторождения Каратаг и технология получения из них полиаммофосфатов кальция

Обобщением исследований, результаты которых приведены в предыдущей главе, стала разработка принципиальной технологической схемы переработки фосфоритной руды. С учетом всех лабораторных опытов и процедур, нами предложен новый способ переработки бедных фосфоритных местных руд, основанный на принципе нерастворимости фосфоритов и различной скорости оседания компонентов руды, созданием соответствующей среды для уменьшения скорости оседания фосфорита по сравнению с другими компонентами руды. Сырьё подвергается дроблению, просеиванию через сито размера 0,25 мм, перемешиванию с водой в реакторе с мешалкой и седиментации фракций > 180 мкм. В качестве промывающего агента использована проточная вода.

С точки зрения гидродинамики процесс перемешивания частиц фосфорита и песка относится к двухфазной гетерогенной системе (твердая фаза-жидкость). Особенность ее в том, что твердая фаза разнородная, полидисперсная, состоит из фракций с разными гидравлическими размерами частиц. Задача состоит в том, чтобы из состава 2 – х видов твердых частиц (песка и фосфорита), имеющих разные фракции, отделить частицы определенного размера.

Из литературы известно, что существуют множество различных способов сепарации твердых частиц гравитационным методом [98-103] гидросепарации и

пневмосепарации, но они все относятся к однородной твердой фазе. Теоретические и экспериментальные исследования процессов гидроклассификации [102] полидисперсных взвесей с твердой фазой в литературе освещены недостаточно, что затрудняет проектирование оборудования.

В исследованиях мы исходили из основ химической технологии [87 - 94] и учитывали два принципа: $Ca_3(PO_4)_2$ в воде практически не растворяется и плотность компонентов, составляющих первичную породу различна. Данные о растворимости и плотности компонентов, участвующих в реакциях образования фосфорита приведены в таблице 2.8.1.

Таблица 2.8.1 - Растворимость и плотность некоторых веществ, являющихся компонентами реакций образования фосфорита

№, п/п	Наименование компонентов	Формула	Плотность	Раств.-ть в воде
01	Фосфат кальция	$Ca_3(PO_4)_2$	3140 кг/см ³	Нераст.
02	Гид. однозамещ. Фосфата Ca	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$		Нераст.
03	Гид. двухзамещ. фосфат Ca	$Ca(HPO_4) \cdot H_2O$		0,02 (20°C)
05	Песок:		2650 кг/м ³	Нераст.
06	Зем. порода		1,3-2,0г/см ³	
07	Карбонат кальция	$CaCO_3$	2,5-2,8 г/см ³	тр.р (20°C)
08	Глина		1,6-2,9г/см ³	
09	Лёд (при 0°C)	H_2O	0,88-0,92 г/см ³	
10	Вода (при 20°C)	H_2O	1,0 г/см ³	
11	Глицерин	$CH(OH)(CH_2OH)_2$	1,26 г/см ³	∞
12	Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1000-1600 кг/м ³	0,241 (0°C) гл.

Разложение основного компонента идет согласно реакции:



и сильно сдвинуто влево, пропускание через кипящий раствор $Ca_3(PO_4)_2$ газообразного CO_2 не приводит к желаемым результатам, т.к. образующийся $CaCO_3$ тут же переходит в $Ca_3(PO)_4$.

На рисунке 2.8.1 представлена общая технологическая схема обогащения фосфоритной муки.

Создана лабораторная установка с реактором объем 50 л. (8-10 кг исходного сырья)(рисунок 2.8.2).

Исходное фосфоритное сырье предварительно измельчается в дробилке и просеивается через сито 0,25 мм и в необходимом объеме помещается в бункере 1. Из емкости 3 в реактор 5 поступает вода. Смесь, достигшая реактора, перемешивается с помощью мешалки 4. После нескольких 3-5 минут перемешивания на несколько секунд (1-2 сек) открывается штуцер 7 и осадок сырья поступает в емкость 8. Затем через этот же штуцер после остановки мешалки суспензия проходит в емкость 9, где происходит осаждение, и верхняя часть воды с примесями и глиной проходит в емкость 10 и далее в емкость 11. На дне каждой емкости по нисходящему происходит осаждение фосфорита, а на последней набирается практически чистый моющий раствор, который с помощью насоса 12 можно обратно использовать для промывки исходного сырья. Выпаривание суспензии фосфорита в емкостях можно производить путем прогрева, а вблизи месторождения – в бассейнах, естественным выветриванием. В приемнике фосфорит можно высушить или разделить декантацией. Такой способ переработки фосфоритов выгоден экономически т.к. не требует больших энергетических затрат. Все работы можно осуществить в полевых условиях.

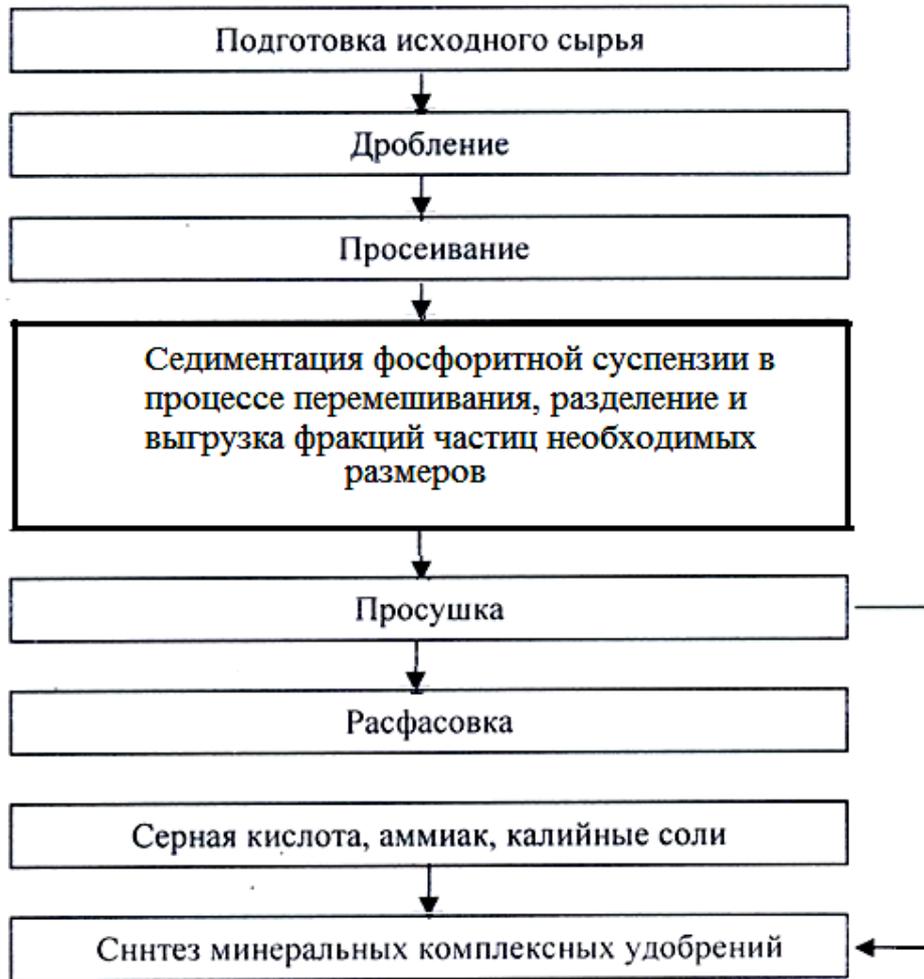


Рисунок 2.8.1 - Принципиальная технологическая схема переработки фосфоритной руды

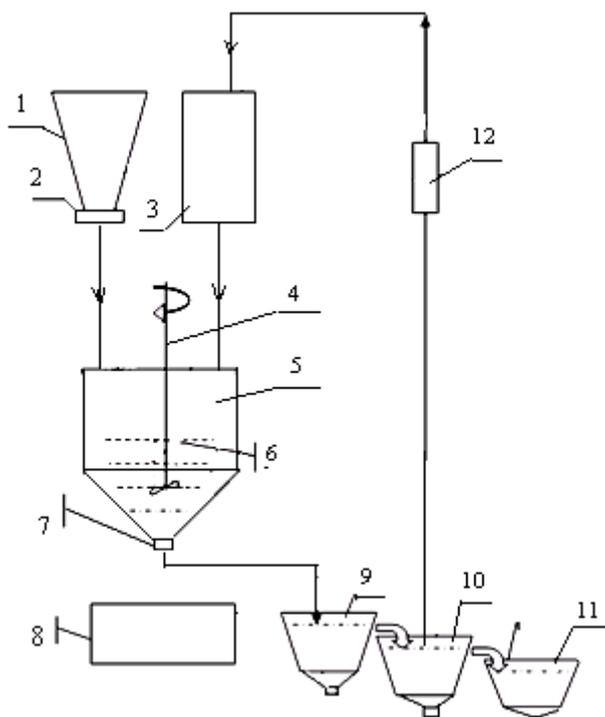


Рисунок 2.8.2 - Принципиальная линия переработки фосфоритной муки Каратагского месторождения: 1-бункер для исходного сырья; 2- затвор для регулирования количества сырья; 3- емкость для промывной воды; 4- мешалка; 5- реактор; 6- взвесь фосфорита с водой; 7-штуцер для выгрузки; 8- емкость для выгрузки осадка; 9, 10- емкости для осажденной фосфоритной муки; 11- емкость для сбора воды с примесями; 12- насос для перекачки повторного использования промывной воды

В условиях Республики Таджикистан для сушки фосфорита от влаги можно воспользоваться солнечной энергией, создавая небольшие чеки. Водный раствор после очистки так же можно использовать как источник микроэлементов, которые при промывании сырого исходного фосфорита вымываются водой.

На основании проведенных и описанных в разделах 2.1-2.4 данных можно заключить, что первым этапом очистки фосфоритов из местного минерального сырья должно быть предварительное дробление, просеивание и промывание исходной руды. Переработанный таким образом фосфорит

содержит от 20 до 28 процентов P_2O_5 , т.е. по этому показателю соответствует стандарту 5716-74 и далее может быть использован для получения минеральных удобрений [115,117].

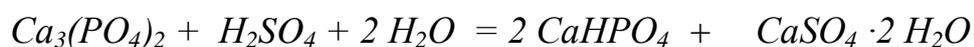
Получение моноаммофосфата кальция - Т₁

Приведенный ниже способ может быть использован в производстве минеральных удобрений типа моноаммофосфата кальция из муки фосфоритов различных месторождений не только Таджикистана. Известен способ получения полифосфатов аммония путем нейтрализации суперфосфорных кислот газообразным аммиаком при атмосферном давлении и температуре до 100 °С [116]. Этот способ имеет несколько недостатков:

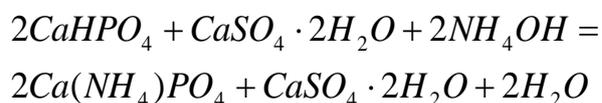
- процесс сложный и длительный;
- конечный продукт быстро затвердевает;
- продукт плохо гранулируется и трудно измельчается.

Известен способ, при котором минеральные добавки применяются в смеси с органическими [116]. В качестве минеральных добавок используют серную кислоту, сульфаты цинка, меди, натрия и аммония, органическими добавками служат гуматы кальция, калия, аммония и нитролигнина. К 100 г 75 % фосфорной кислоты добавляют 1 г гумата аммония и 2 г $CuSO_4$ предварительно нагретой до 130 °С, нейтрализуют газообразным аммиаком (расход аммиака до 150 л/час) в течение 12 минут. Избыток аммиака отводят из реакционного пространства. Полученный сплав заливают в емкость, где идет кристаллизация при температуре 170-180 °С. Гранулируют путем перемешивания. Размер гранул 1,5-2,5 мм. Основным недостатком описанного способа является не только длительность процесса, но и отрицательное влияние на состояние окружающей среды за счет выбросов аммиака, использование большого количества компонентов исходных веществ усложняет процесс и увеличивает содержание различных примесей и количество используемого оборудования. Все вместе взятое, приводит к значительному повышению себестоимости конечного продукта.

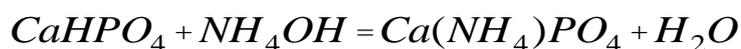
В предложенном нами способе моноаммофосфат кальция можно получить из муки фосфоритов различных месторождений Таджикистана и за его пределами, содержащих 19 и более процентов P_2O_5 и в небольшом проценте примесей: *B, Mn, Mo, Co, Zn* и др., также необходимые для нормального роста и развития всех растений. С этой целью в исходный продукт - фосфоритную муку, содержащую 50г фосфата кальция, наливают 9,89 мл 88,3 % серной кислоты с плотностью 1,81г/мл, что в перерасчете будет равно 15,81г чистой кислоты. При хорошем перемешивании в течение 5-10мин. добавляют 5,81г воды. Реакция идет по следующему уравнению:



В образовавшемся продукте весом 71,45г. являющимся смесью гидрофосфата и сульфата кальция, содержится 43,87г гидрофосфата кальция и 27,58г. дикристаллогидрата сульфата кальция. Затем в эту смесь добавляют 10,64г NH_4OH и перемешивают в течение 10-15мин. Реакция протекает по следующей схеме:



или в сокращенном виде:



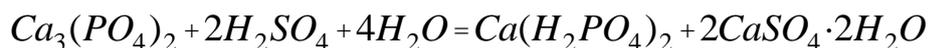
Чтобы получить чистый моноаммофосфат кальция следует отфильтровать сульфат кальция, раствор в течение 20-30 мин. нагревать до температуры 35-40 °С. Полученный монофосфат кальция с содержанием чистых: кальция 26,49 % , фосфора 20,53 % , азота 9,3 % можно не отделять от сульфата кальция, и тогда получится более комплексное фосфорно-серное удобрение состава: $Ca(NH_4)PO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – моноаммофосфат кальция –Т₁ с высоким содержанием чистых: кальция 24,84 % , фосфора 9,63 % , серы 9,94 % и азота 4,35 %.

Получение диаммофосфата кальция – Т (таджикского)

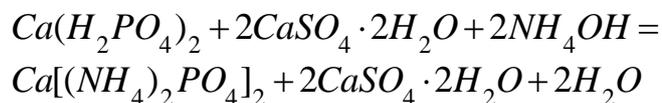
Предложенный способ получения диаммофосфата кальция может быть использован в производстве минеральных удобрений типа дизамещенного фосфата аммония из фосфоритов различных месторождений Таджикистана и за его пределами. Обычно для получения полифосфатов аммония используют нейтрализацию суперфосфорных кислот газообразным аммиаком при атмосферном давлении и температуре до 300 °С [116], но он имеет несколько недостатков, о которых говорилось выше.

Известен способ получения моноаммофосфата кальция, при котором минеральные добавки применяются в смеси с органическими [116]. Исходными компонентами являются серная кислота, сульфаты цинка, меди, натрия и аммония, органические добавки: гуматы кальция, калия, аммония и нитролигнина. К 100 г 75 % фосфорной кислоты добавляют 1 г гумата аммония и 2 г $CuSO_4$ предварительно нагретой до 130 °С. Нейтрализация реакционной смеси идет газообразным аммиаком, но расход аммиака почти в два раза больше и составляет до 150 л/час в течение 20 минут. Избыток аммиака отводят из реакционного пространства. Полученный сплав заливают в емкость, где идет кристаллизация при той же температуре, что и моноаммофосфат кальция - 170-180 °С. Гранулируют при перемешивании, а размер гранул 1,5-2,5 мм. Недостатки указанного способа перечислены выше.

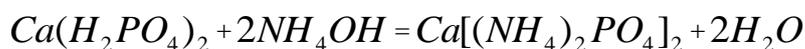
В предложенном способе диаммофосфат кальция можно получить из обогащенных фосфоритов таджикских месторождений, которые содержат от 19 и более процентов P_2O_5 и небольшие количества примеси ряда микроэлементов: *B, Mn, Mo, Co, Zn*. Для этого берут фосфорит, содержащий 50 г фосфата кальция и наливают 19,78 мл 88,3 % серной кислоты с плотностью 1,81 г/мл, что в перерасчете будет равно 31,61 г чистой кислоты. При хорошем перемешивании в течение 5-10 мин. добавляют 23,23 г воды. Полученный продукт весом 92,58 г. является смесью дигидрофосфата (37,74 г) и дикристаллогидрата сульфата кальция (54,84 г) согласно уравнению:



Далее в реакционную смесь добавляют 10,64 г NH_4OH и перемешивают в течение 10-15 мин. Реакция протекает по следующему уравнению:



Если нужен чистый диаммофосфат кальция необходимо осадок сульфата кальция отфильтровать и удалить из сферы реакции, тогда реакция протекает в виде:



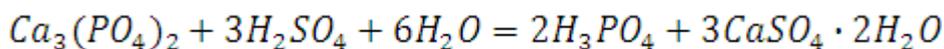
Полученный диаммофосфат кальция, с содержанием кальция 13,6 %, фосфора 10,54 %, азота 9,5 % назвали диаммофосфат –Т₂(таджикский) , который можно не отделять от сульфата кальция, и тогда можно получить комплексное фосфорно-серное удобрение состава: $Ca[(NH_4)_2PO_4] \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – диаммофосфат –Т₂ с содержанием кальция (19 %), а также фосфора (4,9 %), серы (5,05 %) и азота (4,41 %).

Получение триаммофосфата кальция – Т₂

Для производственного получения минерального удобрения типа триаммофосфата кальция могут быть использованы фосфориты Таджикистана. На практике полифосфаты аммония производят путем нейтрализации суперфосфорных кислот газообразным аммиаком при атмосферном давлении и температуре до 300 °С, который имеет существенные недостатки, о которых было уже сказано. Известен метод, при котором минеральные добавки применяются в смеси с органическими [116], описанный подробно выше со всеми недостатками и преимуществом.

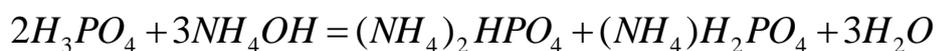
Триаммофосфат кальция можно получить из обогащенных похожих фосфоритов Таджикских месторождений, которые содержат от 19 и более процентов P_2O_5 и в небольшом количестве примеси ряда микроэлементов: *B*, *Mn*, *Mo*, *Co*, *Zn* и др. Для получения триаммофосфата берут фосфорит,

содержащий 50 г фосфата кальция и наливают 29,67 мл 88,3 % серной кислоты с плотностью 1,81 г/мл, что в перерасчете будет равно 47,42 г чистой кислоты. При хорошем перемешивании в течение 15-20 мин. добавляют 17,42 г воды. Температуру поддерживают не выше 50 °С. Полученный продукт весом 102,71 г согласно следующему уравнению является смесью ортофосфорной кислоты и сульфата кальция:



Сульфат кальция нерастворим в воде, поэтому раствор фосфорной кислоты можно легко отделить от соли путем фильтрации.

Затем в фосфорную кислоту доливают 15,96 г гидроксида аммония:



В результате получают смесь моноаммоний фосфата 17,48 г и диаммоний фосфата 21,28 г, всего 38,76 г триаммофосфата –Т₁, который легко кристаллизуется при 45-50 °С в течение 15 мин. и содержит чистых: фосфора 24,31 % и азота 16,47 %. Если не фильтровать сульфат кальция в конце первой стадии, то можно получить комплексное фосфоразотсеросодержащее удобрение $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - триаммофосфат-Т₂ с содержанием чистых: кальция 13,58 %, азота 7,3 %, серы 10,86 % и фосфора 10,52 %.

В полученных многозамещенных фосфатах кальция содержание элементов определялось: монофосфатов - по ГОСТу 24024.9-81 [117]; кальция – по ГОСТу 24596.4-81 [118], фосфора – по ГОСТу 24596.2-81 [119], азота-по ГОСТу 24596.3-81 [120].

Результаты исследований по получению фосфорита предложенным способом позволяют утверждать о том, что этот метод переработки является экономически и экологически выгодным, можно производить фосфоритную муку с высоким содержанием ангидрида фосфора, а при дальнейшей обработке – получить суперфосфат, аммофос и другие, комбинированные и нужные агропромышленному комплексу страны удобрения. Предложенный способ

можно использовать в химической промышленности, химической экологии и производстве минеральных удобрений за пределами страны. В самом Таджикистане на основе предложенного способа можно получить концентраты во всех существующих месторождениях и использовать для получения минеральных удобрений, обеспечения хозяйств агропромышленного комплекса ценными минеральными удобрениями и способствовать получению постоянных высоких урожаев сельхозкультур хорошего качества .

Прямого аналога настоящему способу нет, его техническая задача состоит в упрощении технологического процесса. Все известные способы переработки фосфоритов в зависимости от их минерального состава, примесей и структурно-текстурных особенностей, целей основаны на применение щелочей, кислот, термообработки и т.д. (п.1.4), что значительно повышает себестоимость продукции, способствует возникновению проблем экологического, социального и транспортного характеров. Кроме того, в предложенном способе переработки фосфоритов с низким содержанием P_2O_5 используется достаточно простая схема промывки, которая позволяет получить фосфоритные концентраты и довести содержание фосфорного ангидрида от 19 и более процентов.

ГЛАВА III. АГРОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАТАГ НА ХЛОПЧАТНИКЕ

Несмотря на небольшие запасы фосфоритов месторождений Таджикистана (около 50 млн.т.), имеется необходимость их использования в качестве минеральных удобрений. Принято постановление Правительства Республики Таджикистан от 14.08.97, № 338, о необходимости проведения исследований по изучению эффективности применения местных фосфоритов в качестве удобрений. В этом плане представляется целесообразным получение и проведение испытаний фосфоритной муки месторождений Каратаг и Рават Таджикистана, так как они являются сравнительно более концентрированными и значатся в числе перспективных.

Агрохимические испытания механически активированных фосфатов показали их высокую удобрительную активность [71] и выигришем в урожайности. К числу таких фосфатов относится и полученная в этой работе фосфоритная мука,

3.1. Влияние фосфоритной муки на свойства почвы

Совместно с сотрудниками научно-исследовательского института почвоведения Таджикской академии сельскохозяйственных наук изучено влияние фосфоритной муки и его переработанного варианта на рост развитие, урожайность хлопчатника в вегетационных условиях. Опыты проведены в вегетационных сосудах согласно требованиям соответствующих методик [122,123].

Схема опытов была следующая:

1. Фон (контроль) обычная почва.
2. Фон + ПС (простой суперфосфат)
3. Фон + ФМ (фосфоритная мука)
4. Фон + ФМ (фосфоритная мука)
5. Фон + ФМ (фосфоритная мука)
6. Фон + ПФ (переработанный фосфорит).

Таблица 3.1.1 - Содержание подвижного фосфора и обменного калия в почве
опытных участков

№ п/п	Варианты	Опыт - 1		Опыт - 2	
		P_2O_5 , мг/кг	K_2O , мг/100г	P_2O_5 , мг/кг	K_2O , мг/100г
1	ФОН (контроль)	19,2	21,6	57,0	18,2
2	Фон + ПС 1	26,0	32,4	73,0	19,4
3	Фон + ФМ1	20,1	24,8	64,0	18,8
4	Фон + ФМ2	23,1	23,4	66,0	19,2
5	Фон + ФМ3	22,3	22,2	69,0	19,2
6	Фон + ПФ	27,7	26,0	74,0	21,6

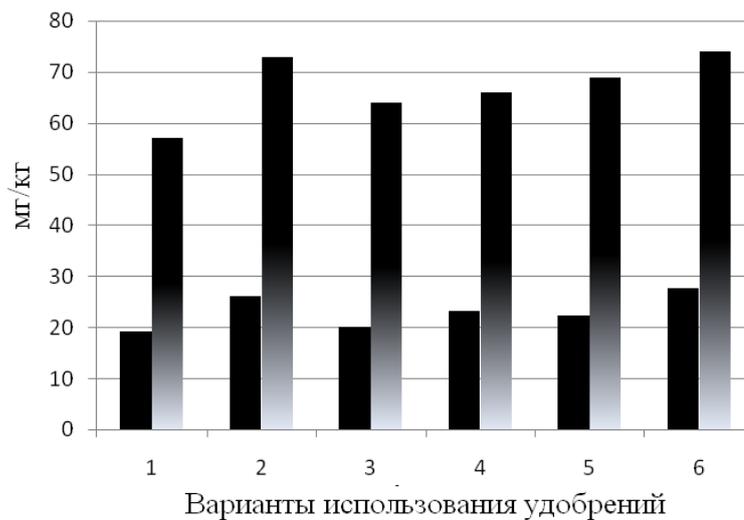


Рисунок 3.1.1 - Влияние фосфоритной муки на изменение подвижного фосфора в почве: варианты использования удобрений: 1- ФОН (контроль); 2 - Фон + ПС 1; 3 - Фон + ФМ1; 4- Фон + ФМ2; 5 - Фон + ФМ3; 6 – Фон + ПФ. ■ - подвижной фосфор P_2O_5 по бедному фону, ▒ - подвижной фосфор P_2O_5 по богатому фону.

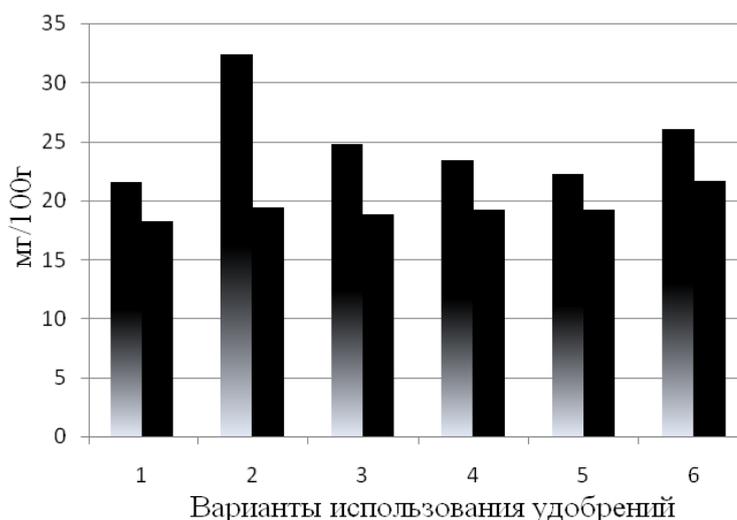


Рисунок 3.1.2 - Влияние фосфоритной муки на изменение усвояемого калия в почве: варианты использования удобрений: 1- ФОН (контроль); 2 - Фон + ПС 1; 3 - Фон + ФМ1; 4- Фон + ФМ2; 5 - Фон + ФМ3; 6 – Фон + ПФ;
 - усвояемый калий K_2O по бедному фону, - усвояемый калий K_2O по богатому фону.

Агрохимическая характеристика использованной серо-бурой почвы составляла: гумуса - 0,7; валового азота – 0,05; валового фосфора - 0,06 % и рН ~ 7,5.

Исследования выявили, что применение фосфоритной муки способствует увеличению подвижного фосфора и усвояемого калия в почве [121], как по бедному (опыт 1), так и богатому фону (опыт 2) (таблица 3.1.1, рисунки 3.1.1, 3.1.2).

Согласно этой таблице и гистограмм в почвах происходит увеличение содержания подвижного фосфора и обменного калия при использовании фосфорсодержащих соединений.

Отмечена тенденция увеличения указанных элементов в почвах при повышении норм внесения фосфоритной муки (ФМ). Максимальное содержание доступного фосфора в почве происходит при использовании простого суперфосфата (ПС) (вариант 2) и большего количества фосфоритной муки (ФМ) (вариант 6).

3.2. Влияние фосфоритной муки на всходы, проростки и урожайность хлопчатника

Для опытов использовалась фосфоритная мука, полученная изложенной в главе 2 технологией, которая содержит от 20 до 35 процентов фосфорного ангидрида. Наблюдения показали, что во 2, 5 и 6 опытных вариантах семена начали прорасти на 1-2 дня раньше контроля, всходы были дружнее. 3, 4 опытные варианты были на уровне контроля. Уход за всеми вариантами был одинаков и проведен согласно соответствующих, необходимых агротехнических приемов. В период появления 2-3 настоящих листков проведены анализы по определению массы, длины проростков, а также количеству настоящих листьев (таблица 3.2.1), (рисунок 3.2.1). Полученные данные показывают, что масса опытных проростков на 0,2 - 0,3 г отличается от контрольных. Длина проростков в опытных вариантах до 2,1 см превышает контроль. Количество настоящих листьев на каждом опытном растении на 0,3-0,4 отличается от контрольных растений. По всем показателям максимальные отклонения от контрольного варианта наблюдается при использовании простого суперфосфата и переработанного фосфорита.

При появлении первых бутонов (коробочек) проведен учет их количества, результаты которых приведены в таблице 3.2.2 и на рисунке 3.2.2. Анализ полученных результатов показывает, что первые бутоны и коробочки появляются в опытных вариантах на 2 дня раньше, количество бутонов превышает контроль на 1,3-1,5 шт./раст., а коробочек - максимум до 3шт./раст., что сказывается и на количестве урожая хлопка-сырца (таблица 3.2.3), (рисунок 3.2.3). С каждого контрольного растения собрано в среднем по 29,5 г хлопка-сырца, а с опытного максимум – 41,0 , что дает прибавку урожая до 11,5 г с каждого растения. Следует отметить, что действие простого суперфосфата и

Таблица 3.2.1 - Влияние фосфоритной муки на массу (m), количество листьев (n) и длину стеблей (l) проростков хлопчатника сорта «108-Ф»

№ п/п	Варианты опыта	Повторности								
		1			2			3		
		m,г ±0,02	n, шт./раст.± 0,1	l,см ±0,2	m,г ±0,02	n, шт./раст.± 0,08	l,см ±0,2	m,г±0,03	шт./раст± 0,1	l,см ±0,2
1	Фон (контроль)	1,2	2,3	13,5	1,4	2,8	15,6	1,2	2,5	15,9
2	Фон + ПС 1	1,4	2,5	17,0	1,7	2,9	17,0	1,5	2,9	18,0
3	Фон + ФМ1	1,3	2,4	14,0	1,4	2,9	15,8	1,3	2,4	15,8
4	Фон + ФМ2	1,3	2,4	14,6	1,5	2,9	15,9	1,4	2,6	16,0
5	Фон + ФМ3	1,4	2,5	15,4	1,6	3,0	16,4	1,5	2,7	16,8
6	Фон + ПФ	1,5	2,6	17,0	1,7	3,1	16,8	1,4	2,9	17,8

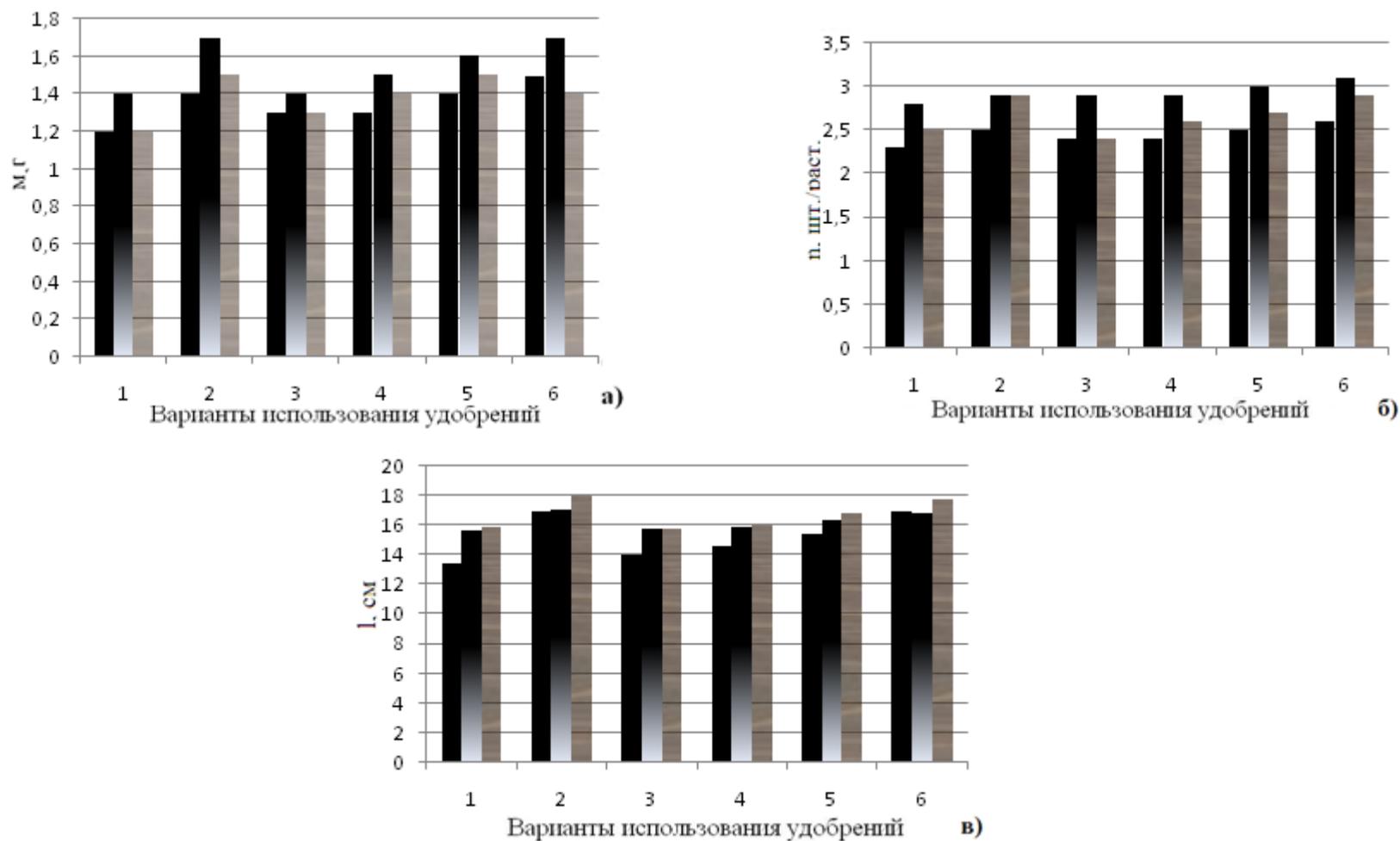


Рисунок 3.2.1 - Влияние фосфоритной муки на изменения массы (а), количества листьев (б) и проростков (в) хлопчатника сорта «108-Ф» при трех повторностях в каждом варианте: ■ - повторность 1, ■ - повторность 2, ■ - повторность 3) и вариантах использования удобрений: 1- ФОН (контроль); 2 - Фон + ПС 1; 3 - Фон + ФМ1; 4- Фон + ФМ2; 5 - Фон + ФМ3; 6 – Фон + ПФ.

Таблица 3.2.2 - Влияние фосфорсодержащих соединений на плодообразование хлопчатника сорта «108-Ф»

№ п/п	Варианты опыта	Среднее количество плодоземелентов, шт./растение									
		Начало опыта ±0,02		1 неделя ±0,04		2 неделя ±0,03		3 неделя ±0,02		4 неделя ±0,03	
		Бутон	Короб.	Бутон	Короб.	Бутон	Короб.	Бутон	Короб.	Бутон	Короб.
1	Фон (контроль)	3,0	-	4,5	-	5,5	1,5	5,8	3,3	5,3	5,3
2	Фон + ПС 1	4,5	1,5	5,8	3,0	7,5	4,5	8,0	6,0	8,5	8,5
3	Фон + ФМ1	2,5	1,2	4,0	2,5	5,4	2,0	6,2	3,2	5,2	5,2
4	Фон + ФМ2	2,8	1,4	4,4	2,5	6,0	2,8	7,0	4,5	6,0	6,4
5	Фон + ФМ3	3,5	2,0	5,0	2,8	6,5	4,0	7,5	5,0	7,8	7,8
6	Фон + ПФ	4,4	2,2	5,6	3,0	7,2	4,3	8,2	6,2	8,4	8,4

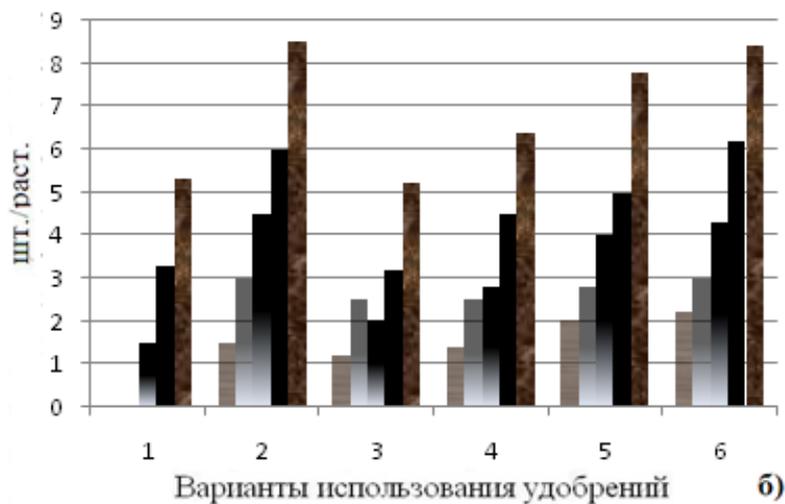
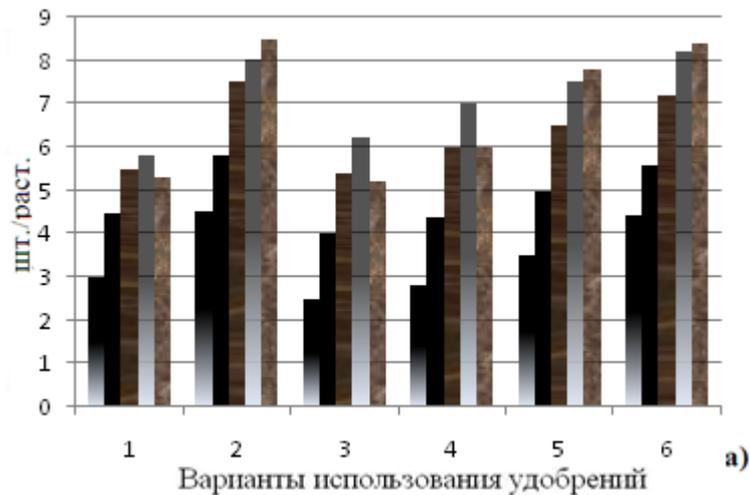


Рисунок 3.2.2 - Влияние фосфоритной муки на рост числа бутонов (а: ■ - начало опыта, ■ - 1 неделя, ■ - 2 неделя, ■ - 3 неделя, ■ - 4 неделя) и коробочек (б: ■ - начало опыта, ■ - 1 неделя, ■ - 2 неделя, ■ - 3 неделя, ■ - 4 неделя) хлопчатника сорта «108-Ф» на начало опыта и следующий месяц: варианты использования удобрений: 1- ФОН (контроль); 2 - Фон + ПС 1; 3 - Фон + ФМ1; 4- Фон + ФМ2; 5 - Фон + ФМ3; 6 – Фон + ПФ.

Таблица 3.2.3 - Результаты использования фосфоритной муки и ее переработанного варианта на урожай хлопка-сырца сорта «108 Ф»

№, п/п	Варианты опыта	Урожай, г/растение					Средн.	Откл. г/рас.
		Повторности						
		I	II	III	IV			
1	Фон (контроль)	29,0	30,2	30,4	28,4	29,5	-	
2	Фон + ПС 1	34,6	36,0	36,4	37,0	36,0	6,5	
3	Фон + ФМ1	28,8	30,4	32,6	32,2	31,0	1,5	
4	Фон + ФМ2	31,9	33,6	30,8	33,3	32,4	2,6	
5	Фон + ФМ3	34,8	35,6	33,8	35,0	34,8	5,0	
6	Фон + ПФ	34,4	35,6	35,5	36,5	35,5	6,0	

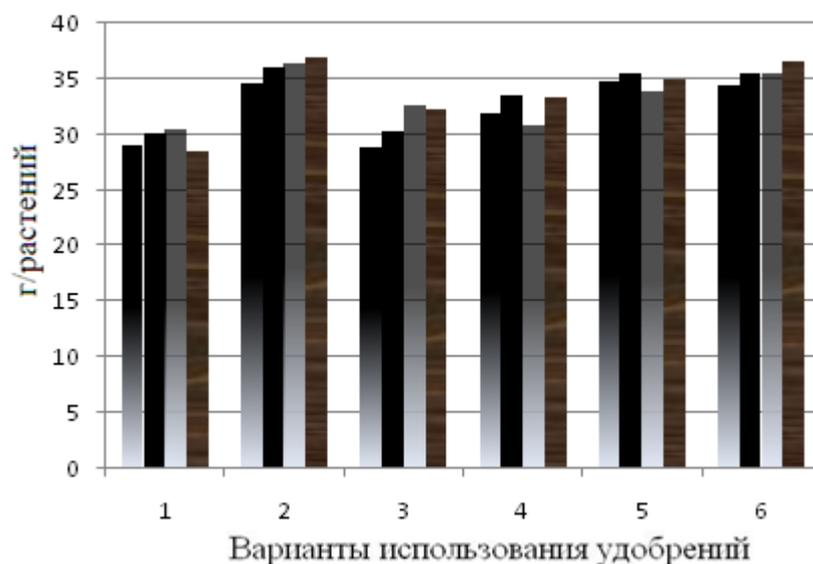


Рисунок 3.2.3 - Влияние различных вариантов применения фосфоритной муки на урожай хлопка-сырца сорта «108 Ф» при четырех повторностях в каждом варианте опыта: варианты использования удобрений: 1- Фон (контроль); 2 - Фон + ПС 1; 3 - Фон + ФМ1; 4- Фон + ФМ2; 5 - Фон + ФМ3; 6 – Фон + ПФ, ■ - повторность I, ■ - повторность II, ■ - повторность III, ■ - повторность IV.

переработанного фосфорита на урожай хлопка-сырца почти одинаковый. По урожаю также прослеживается тенденция увеличения с повышением нормы внесения фосфоритной муки в почву. Переработанный фосфорит дает прибавку урожая 10, 6 г с каждого растения, т.е. на 0,9 г меньше, чем простой суперфосфат. Лабораторно-полевые испытания фосфоритной муки, полученной вышеуказанным способом, показали, что она на 22 процента повышает урожайность хлопка-сырца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от геологического происхождения, содержания минералов и химических элементов в составе фосфоритной руды способы переработки фосфоритов, соответствующего стандарту и приемлемого для промышленного освоения - получения фосфоритной муки и в дальнейшем использования в качестве удобрения или сырья для получения суперфосфата, аммофоса, полифосфатов кальция и аммония и др., т.е. сложных комплексных фосфор-, калийсодержащих удобрений существуют различные способы: механоактивационные, механохимические, химические, гравитационные и среди них для обогащения фосфоритов месторождения Каратаг Республики Таджикистан наиболее достаточным и подходящим способом и с точки зрения экономики и экологии оказался способ, включающий промывку и механическую активацию фосфоритной руды, перемешивания фосфоритной муки в вертикальном реакторе с жидкостью, разделение фосфоритной суспензии на фракций размеров +180мкм и – 180 мкм, выгрузки осадка.

В процессе работы над диссертацией были получены новые научные результаты и **выводы**, которые можно обобщить в виде:

1. На основе изучения физико-химических свойств фосфоритной руды месторождения Каратаг показана возможность её промышленного использования для производства минеральных удобрений.
2. Определены седиментационные характеристики дисперсных частиц фосфоритной суспензии и кинетика процесса седиментации в вертикальной емкости без перемешивания.
3. По результатам моделирования методами физико-химической гидродинамики определены седиментационные свойства фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе в процессе перемешивания, установлены оптимальные технологические условия разделения фосфоритной суспензии на две фракции: +180мкм, -180 мкм. На основе сопоставления результатов теоретических расчетов по двум

подходам и эксперимента установлена кинетика процесса выгрузки осадка фосфоритной муки со дна реактора при непрерывном перемешивании.

4. Разработана технология получения моно-, диа- и триаммофосфата кальция из фосфоритной руды месторождения Каратаг Республики Таджикистан.
5. Установлена эффективность применения местной переработанной фосфоритной муки для повышения посевных качеств семян хлопчатника.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

G – масса материала;

V – объем, м³;

d – диаметр, м;

R, r – радиус, м;

s – площадь, м²;

H, h – высота, м;

ρ – плотность, кг/м³;

μ – динамическая вязкость среды, Па.с;

φ_{cp}, x_{cp} – средняя объемная и массовая доля частиц твердой фазы

$F_{тр}$ – сила трения, Н;

ζ – коэффициент сопротивления среды;

W – скорость осаждения частиц, м/с;

U – скорость потока, м/с;

t – время, с;

Q – количество осадка, %;

σ – степень полидисперсности суспензии;

E_u – критерий Эйлера;

Fr_m – критерий Фруда;

Re – критерий Рейнольдса;

Pe – критерий Пекле;

Γ_1, Γ_2 – симплексы геометрического подобия;

ΔP – перепад давления, Па;

n – частота вращения, об/с;

N – мощность, Вт;

R – сопротивление;

ψ_1, ψ_2 – параметры профиля окружной скорости вращающегося потока;

(Т) – твердое;

(Ж) – жидкое;

G_D – отношение внутреннего диаметра цилиндрического реактора к диаметру мешалки;

D_T – коэффициент турбулентного переноса, м²/с;

q – циркуляционный расход перемешиваемой среды, м³/с;

k_q – коэффициент расхода;

K_N – критерий мощности мешалки;

ζ_m – коэффициент сопротивления мешалки;

z_m – число мешалок на валу;

ω – угловая скорость, с⁻¹;

α_o – эмпирический коэффициент турбулентного переноса;

M – момент сил, Н.м;

c_f – коэффициент гидравлического сопротивления корпуса реактора;

λ_k – коэффициент сопротивления корпуса реактора;

F, f – поперечная площадь, м²;

l – длина, м;

ε – порозность дисперсных материалов;

γ – коэффициент расхода;

ФМ – фосфоритная мука;

ПФ – переработанный фосфорит;

ПС – простой суперфосфат;

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий» им. Х.М. Якубова отдела «Физической химии» НИИ Таджикского национального университета, а также в ГНУ «Научно-исследовательский институт промышленности» Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан

Автор настоящей диссертационной работы бесконечно благодарен покойному Юсупову З. Н., доктору химических наук, профессору, бывшему заведующим кафедрой Физической и коллоидной химии Таджикского национального университета за научное руководство, вклад в выполнение квалификационной работы, а также за воспитание профессиональных навыков.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казак, В.Г. Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья и удобрений. Проблемы фосфатной геологии. / В.Г. Казак, А.И. Ангелов, Ю.А. Киперман // Горный вестник. -1996. - С. 76-80.
2. Парфенов, О.Г. Фосфорсодержащие удобрения и экология. (Аналитический обзор). / О.Г. Парфенов //-Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР. - 1990. - 102с.
3. Белов, В.Н. Достижение и проблемы развития технологии минеральных удобрений. / В.Н. Белов, М.Е. Позин // Журнал прикладной химии. -1988. - Т. 61. - Вып. 8. -С. 1705-1713.
4. Классен, П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений. / П.В. Классен, И.Г. Гришаев //-М.: Химия. -1990. -С. 217-223.
5. Абдурахманов Ф. ТЭО кондиций для подсчета фосфоритов месторождений Каратаг (уч. Камбар, Б. Яхдон, и Ходжачильдиёр). ГУ геологии при Хукумате РТ. -Душанбе.2008г.
6. Фосфатные руды. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Федеральное государственное учреждение «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФГУ ГКЗ)» Российской федерации. Рекомендованы к использованию протоколом Министерства природных ресурсов (МПР) Российской федерации от 03.04.2007 №11-17/0044-пр. –М.: 2007.
7. Некрасов, В.В. Курс общей химии (изд.13-е). /В.В. Некрасов// –М.: ГОСНТИ хим.лит.. - 1960. –С. 381-399.
8. Полинг, Л. Химия (перев. с англ. В.М. Сахарова). /Л. Полинг, П.Полинг//-М.: Мир. -1978. –С. 82, 148, 225-227.
9. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. / Д. Корбридж // -М.: Мир. -1982.-680 с.
10. Везер, В. Фосфор и его соединения. / В. Везер //- М.: Иностранная литература. -1962. - 688 с.

11. Яншин, А.Л. Фосфор и калий в природе. /А.Л. Яншин, М.А. Жарков //- Новосибирск: Горная энциклопедия. - т. 5. – 1991. -334 с.
12. Казак, В.Г. Эколого-геохимическая оценка фосфатного сырья. / В.Г. Казак, А.И. Ангелов //Труды НИУИФ. -1994. - Вып. 263. - С. 109-118.
13. Блисковский, В. З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. / В.З. Блисковский//- М.: Недра. – 1983. – 36 с.
14. Блисковский, В.З. Вещественный состав фосфоритов. / В.З. Блисковский //Новосибирск: Наука. СО АН СССР. -1979. -С. 16-36.
15. Каменев, Е.А. Поиски, разведка и геолого-промышленная оценка апатитовых месторождений хибинского типа (Методические основы)/ Е.А. Каменев //- Л.: Недра.-1987. -188 с.
16. Смирнов, А.И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. / А.И. Смирнов//-М.: Недра. -1972. -С.41-48.
17. Бушинский, Г. И. Фосфаты кальция фосфоритов. /Г.И. Бушинский //В кн. Вопросы геологии агрономических руд, М.: . – 1956. –С. 49-64.
18. Казаков, А. В. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. /А.В. Казаков// Л.: Наука. - 1937. –С. 24-49.
19. Холодов, В. Н. О редких и радиоактивных элементах в . / В.Н. Холодов // Тр. института минералогии геохимии и кристаллохимии редких элементов. М.: -1963. –245 с.
20. Вольфович, С.И. Электронно-микроскопическое исследование природных фосфоритов. / С.И. Вольфович, Л.Б. Гриншпан, А.Б. Шехтер // Доклады АН СССР. -Т. 85. -1952. -№ 1 -С. 137-139.
21. Шумаков, Н.С. Агломерация фосфоритов. / Н.С. Шумаков, А.М. Кунаев// - Алма-Ата: Наука. -1982. -12 с.
22. Шатский, Н. С. Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей. /Н.С. Шатский//В кн. «Доклады Совещания по осадочным породам», в 2 том. -М.: АН СССР .-1955. –С. 7-100.
23. Казаков, А.В. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. / А.В. Казаков // Труды НИУИФ. -1937. - № 139. - С. 1-74.

24. Гиммельфарб, Б.М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. /Б.М. Гиммельфарб// - М.: Недра. - 1965. -308 с.
25. Михайлов, А.С. Геология месторождений фосфоритов, методика их прогнозирования и поисков (отв. ред. А. С. Михайлов). / А. С. Михайлов, Н. А. Красильникова, А. М. Тушина // М.: Недра.- 1980. – 247с.
26. Архангельский, А.Д. Верхнемелевые отложения Туркестана. / А.Д. Архангельский // Труды по геологии (новая серия) вып.151. –Л.: -1916. –С. 58-72.
27. 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.
28. Здорик, Б.М. Таджикостанский фосфоритный район. /Б.М. Здорик //Сб. «Удобрение и урожай».- М. -1930. - №6. –С. 187-205
29. Здорик, Б.М. Геологическое исследование фосфоритовых залежей Курган-Тюбинского района Таджикской ССР /Б.М. Здорик // Тр НИУ. вып 100. – 1932. –269 с.
30. Шугин, А.А. Каратагское месторождение фосфоритов. / А.А. Шугин // Труды НИУ. -вып. 125. -т. III. -ч. 2 -1934. –С. 203-228
31. Бушинский, Г.И. Песчанистые фосфориты Кровлецкого. Саратовского, Актюбинского месторождения и глинистые Фосфориты Средней Азии. / Г.И. Бушинский // Сб. «Агрономические руды СССР». - вып.125. - М.: -1934. –С.75-96
32. Бушинский, Г. И. Древние фосфориты Азии и их генезис. / Г.И. Бушинский // Известия АН СССР. -1954. -№1. -С. 3-12.
33. Петрушевский, Б.А. Каратагские фосфориты / Б.А. Петрушевский, Н.С. Зайцев, Л.И. Ларин // М.: АН СССР. - 1936. –164 с.
34. Андрианов, К. С. Фосфориты Исфаринского района. / К.С. Андрианов //Сб. «Агрономические руды СССР». - т. IV. - М.: -1937. - С.232-251.

35. 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. -117 с.
36. Сангинов, Б.С. Эффективность применения фосфоритов в земледелии. /Б.С. Сангинов, И.Э. Эшонов, М. Султанов, Т.А. Ахмедов [и др.]// Мат. междунаод. конф. – Душанбе: - 2000.-С. 78-84.
37. Джанобилов, М. Краткий обзор и перспективность фосфоритовых месторождений Таджикистана./М. Джанобилов // Сб. работ аспирантов. Сер. естественных наук. Таджикский госуниверситет. - Душанбе: «Ирфон».1965. 173с.
38. Глембоцкий, В.А. Основы физико - химии флотационных процессов. / В.А. Глембоцкий //-М.: Недра. - 1980. -472 с.
39. Богданов, О.С. Теория и технология флотации руд. / О.С.Богданов, И.Й. Максимов, А.К.Поднек [и др.] //-М.: Недра. - 1990. –363с.
40. Зинченко, З.А. Разработка технологии обогащения фосфорсодержащих руд каратагского месторождения/ З.А. Зинченко, М.А. Сатторова, М.С. Исмоилова, И.А.Тюмин// Материалы VI нумановских чтений. Институт химии им. А.И. Никитина АН Республики Таджикистан.–Душанбе. -2009. – С. 215-218.
41. Дерягин, Б.В. Кинетическая теория флотации малых частиц. / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, И.Н. Рулев // Коллоидный журнал. -1982. -Т. 1. -вып. 1. -С. 92-117.
42. Глембоцкий, В.А. Флотационные методы обогащения, 2 изд. / В.А. Глембоцкий, В.И. Классен // - М.: Недр. -1981. –С. 5-29.
43. Петропавловский, И.А. Поведение железосодержащих минералов при обжиге фосфатного сырья. /И.А. Петропавловский, И.А. Спиридонова // Химическая промышленность. -1987. -№7. -С. 400-402.
44. Ревнивцев, В.И. Перспективы развития физических методов обогащения полезных ископаемых. / В.И. Ревнивцев // Новые физические методы

- обогащения полезных ископаемых. Сб. научных трудов. -Л.: ЛГУ. -1989. - С.3-12.
- 45.Ратобыльская, Л.Д. Обогащение фосфатных руд. / Л.Д. Ратобыльская, Н.Н. Бойко, А.О. Кожевников // - М.: Недра. -1979. - 260 с.
- 46.Тихонов, О.Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. / О.Н. Тихонов //-М.: Недра. - 1984. -208 с.
- 47.Годэн, А.М. Основы обогащения полезных ископаемых. Пер. с англ. И.Н.Плаксина, Г.О Ерчиковского, И.З .Марголика. / А.М. Годэн //-М.: Metallurgizdat. - 1946. -535 с.
- 48.Тихонов, О.Н. Теория и практика комплексной переработки полезных ископаемых в странах Азии, Африки и Латинской Америки / О.Н. Тихонов, Ю.П. Назаров //-М.: Недра. -1989. -185с.
- 49.Кулебякин, В.Г. Активация вскрытия минерального сырья. / В.Г. Кулебякин, О.Г. Терехова, В.И. Молчанов, А.М. Жижаев //- Новосибирск: Наука. - 1999. - 264 с.
50. Молчанов, В.И. Физико-химические основы диспергированных материалов. / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов // -М.: Недра. - 1979. - 230 с.
- 51.Фатьянов, А.В. Обогащение тонкодисперсных материалов / А.В.Фатьянов, Л.Г.Никитина // Третий конгресс обогатителей стран СНГ. Материалы конгресса. -М.: Альтекс. – 2001. - 2 ч. –С. 5-97.
- 52.Петропавловский, И.А. Переработка низкосортного фосфатного сырья. / И.А. Петропавловский //Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева . -Вып.145. М.: - 1987. -С.71-73.
- 53.Тихонов, О.Н. Введение в динамику массопереноса процессов обогатительной технологии //-М.: Недра. -1973. -271 с.
- 54.Болдырев, В.В. О механической активации апатита и апатитсодержащих пород./ В.В. Болдырев, А.С.Колосов, М.В.Чайкина, Е.Г. Аввакумов// ДАН СССР. -1977. - Т 233. - № 5. - С. 892-895.

55. Крутиков, В.Ф. Механическая активация фосфоритов. / В.Ф. Крутиков, В.В. Власов // Обогащение руд. -1996. - № 4. - С. 30-34.
56. Ibrahim, S.S. Effect of intensive mechanical stresses on phosphate chemistry as a way to increase its solubility for fertilizer application. / S.S. Ibrahim, A.A. El-Midany, T.R. Boulos // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2010, vol.44, -pp.79-92.
57. Phothig, R. Untersuchungen zur Mechanochemie der Apatite. / R. Phothig, L. Dunkel, R. Paudert // Kristal und Technik. -1978. - Bd. 13. - Н. 7. - pp. 879-885.
58. Чайкина, М.В. Природные фосфаты: структурно-химическая классификация и безотходный механохимический метод переработки. / М.В. Чайкина // Химия в интересах устойчивого развития. -1996. - Т. 4. - № 2. - С. 71-95.
59. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. / В.В. Болдырев //- Новосибирск: Наука. - 1983. - 65 с.
60. Хейнике, Г. Трибохимическое переводение апатитов в растворимую форму./ Г. Хейнике, Р. Паудерт, Х. Харенц [и др.] // Журнал прикладной химии. -1977. - Т. 50. -№ 5. - С. 969-974.
61. Чепелевецкий, М.Л. Кинетика разложения минералов фосфатного комплекса кислотами. Физико-химические исследования в области кислотной переработки фосфатов. / М.Л. Чепелевецкий // JL: ОНТИ. - Химтеориздат. -1937. -С. 10-25;
62. Кармышев, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. / В.Ф. Кармышев// -М.: Химия. 1983. - 304 с.
63. Якубов, Р.Я. Влияние затравки на разложение и кристаллизацию сульфата кальция при получении фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау. / Р.Я. Якубов, А.Я. Винников, Р.Р. Раджабов. //Узбекский химический журнал. - 1984. -№3. -С. 43-46.
64. Пылдме, Ю.Х. Исследование фосфорно-кислотнотермической переработки природных фосфатов. / Ю.Х. Пылдме // Автореф. дис. к.х.н. –Минск. - 1977. -20 с.

65. Андреев, М.В. Технология фосфорных и комплексных удобрений (под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского)/М.В. Андреев, А.А. Бродский, Ю.А. Забелешинский, Е.А. Зорина [и др.]// М.: Химия. - 1987. - 464 с.
66. Кононов, А.В. Основы технологии комплексных удобрений. /А.В. Кононов, В.Н. Стерлин, Л.И. Евдокимова // -М.: Химия. -1988. -319 с.
67. Классен, П.В. Основные процессы технологии минеральных удобрений. / П.В. Классен, И.Г. Гришаев //-М.: Химия. -1990. -С. 217-223.
68. Суетинов, А.А. Разработка и исследование технологии нового фосфорсодержащего удобрения аммофосфата. / А.А. Суетинов, А.А. Новиков, В.С. Стародубцев [и др.] // Химическая промышленность. -1991. - №9. -С. 534-536.
69. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений. / М.Е. Позин //- Л.: Химия. - 1983. - 336 с.
70. Парфенов, О.Г. Фосфорсодержащие удобрения и экология. (Аналитический обзор). / О.Г. Парфенов//-Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР. - 1990. - 102с.
71. Чайкина, М.В. О процессе механической активации апатита/ М.В. Чайкина, М.И. Татаринцева, А.С. Колосов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1983. -№ 12. - Вып. 5. - С. 99-104.
72. Белов, В.Н. Достижение и проблемы развития технологии минеральных удобрений. / В.Н. Белов, М.Е. Позин // Журнал прикладной химии. -1988. - Т. 61. - Вып. 8. -С. 1705-1713.
73. Кочетков, В.Н. Фосфорсодержащие удобрения: Справочник. / В.Н. Кочетков // -М.: Химия. - 1982.-400 с.
74. Удобрения минеральные. ГОСТ-20851. М.: Госстандарт. - 1975. – 119 с.
75. Соколовский, А.А. Краткий справочник по минеральным удобрениям. / А.А. Соколовский, Т.П. Унанянц //- М.: Химия. -1977. - 376 с.
76. Чепелевецкий, М.Л. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. / М.Л. Чепелевецкий, Е.Б. Бруцкус //- М.: Госхимиздат. - 1958. - 272 с.

77. Копылов, В.А. Производство двойного суперфосфата. / В.А. Копылов, Т.И. Завертеева, А.М. Андрейченко, Л.П. Буслакова // - М.: Химия. - 1976. - 192 с.
78. Винник, М.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев // -М.: Химия. -1975. –218с.
79. Мука фосфоритная. ГОСТ 5716-74. –М.: Издательство стандартов, 1994.
80. Справочник химика 21 века. Химия и химическая технология. URL: <http://chem21.info/info/1426578/>(дата обращения 21.01.2014).
81. Фосфор и неорганические соединения фосфора. Метод определения общего P_2O_5 . ГОСТ 24024.8-81. URL: <http://normativ.info/gost/gost23.html> (дата обращения 11.05.2012)
82. Труднорастворимые фосфаты. URL: <http://www.tedas.ru/mineralnyie-udobreniya/trudnorastvorimyye-fosfatyi.html> (дата обращения 15.08.2013)
83. Мухленов, И.П. Основы химической технологии: учебник / И.П. Мухленов. – М.: Высшая школа. - 1991. – 463 с.
84. Мордасов, Д.М., Мордасов М.М. Технические измерения плотности сыпучих материалов: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. -80 с.
85. Кивилис, С.С. Плотномеры/ С.С. Кивилис/–М.: Энергия, 1980. -279с.
86. Характеристики и физико-механические свойства сыпучих материалов. URL:http://www.stroymehnika.ru/article_3.php (дата обращения 14.02.2013)
87. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 9-е. / А.Г. Касаткин // - М.: Химия. - 1970.: - 750с.
88. Синайский, Э.Г. Лапига Е.Я., Зайцев Ю.В. Сепарация многофазных многокомпонентных систем. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. -621с.
89. Денисов, Ю.Н. Основные процессы и аппараты химической технологии. Ч.2: Типовые процессы и аппараты химической технологии: курс лекций/Ю. Денисов Н.А. Орлова, Е.А. Пазников. Алт. гос. техн. ун-т, БТИ.- Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. -156 с.

90. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов.-2-е изд. перераб. и доп. –Л.: Химия. -1984. -386с.
91. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2 изд. / В.Г. Левич/–М.: Гос. изд. физ.-мат. лит.1959.-699с.
92. Ходаков, Г. С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. / Г. С. Ходаков, Ю. П. Юдкин// - М., 1981.-192с.
93. Эмирджанов, Р.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке./ Р.Т. Эмирджанов //–Л.: Химия. -1965.- 544с.
94. Цыренова С.Б., Чебунина Е.И., Балдынова Ф.П. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии: Учебное пособие. - Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. - 210 с.
95. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. 2-03 изд. / С.С. Воюцкий // -М.: Химия. -1975. –С. 68-77.
96. Лященко, П.В. Гравитационные методы обогащения. /П.В. Лященко //– М.: Гостоптехиздат. – 1940. - 430 с.
97. Кизевальтер, Б.В. Теоретические основы гравитационных процессов обогащения. / Б.В. Кизевальтер // -М.: Недра. – 1979. - 295 с.
98. Кувшинникова, О.И. Влияние структуры поверхности частиц низкосортных фосфоритов на кинетику растворения./ О.И. Кувшинникова, П.В. Классен, В.Г. Дубинин [и др.] // Теор. основы хим. технологии. -1990. -Т. 24. -№ 6. -С. 846-852.
99. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодисперсных минералов. / В.И. Молчанов, Г.С. Юсупов / -М.: Недра. - 1981. -160 с.
100. Богданович, А.В. Теоретические основы методы повышения эффективности разделения при гравитационном обогащении руд. / А.В. Богданович // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. –СПб. – 2002 -324 с.
101. Берг, Р.О. Технология гравитационного обогащения. / Р.О. Берг // -М.: Недра. -1990. -574 с.

102. Карпушкин, С.В. Расчеты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов: Учебное пособие / С.В. Карпушкин, М.Н. Краснянский, А.Б. Борисенко.// -Тамбов: Тамбовский государственный технологический университет. - 2009. – 168 с.
103. Pan, Y. Numerical study of a three-dimensional swirling flow in a cylinder. / Y. Pan // M.S. Thesis. Mechanical Engineering, Clemson University. 1992. -p.205.
104. Kemenade, E. Liquid-Phase Separation with the Rotational Particle Separator/ E. v.Kemenade, E.Mondt, T.Hendriks, P.Verbeek //Chem. Eng.Technol. -2003. V. 26, No. 11. –pp.1176-1183.
105. Брагинский, Л.Н. Перемешивание в жидких средах, физические основы и инженерные методы расчета/Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш–Л.: Химия, 1984.-336с.
106. Разумов, И.М. Псевдооживление и пневмотранспорт сыпучих материалов/ И.М. Разумов/–М.: Химия, 1972, -240с.
107. Матвеев, Н.М. Математическое моделирование реальных процессов. / Н.М. Матвеев, А.В. Доценко // -Л: Знание. - 1985. -32 с.
108. Gupta, A. Three-dimensional swirling flow in a cylinder: Experiments and computations/ A.Gupta, R.Kumar//International Journal of Heat and Fluid Flow.-2007. V. 28, -pp.249-261
109. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В двух книгах.- М.: Химия, 1981. -812 с.
110. Жужиков, В.А. Фильтрование, теория и практика разделения суспензии. /В.А. Жужиков//–М.: Химия. 1971. -440с.
111. Кононов А. А. Основы гидравлики: курс лекций. URL: <http://gidrav1.narod.ru/gidrosopr.html> (дата обращения 17.08.2013)
112. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник в 2-х кн. (под ред. В.Г. Айнштейна)/ В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов// –М.: Высшая школа, 2003. -912с.,872с.

113. Robert, K. Physics, Chapter 9: Hydrodynamics (Fluids in Motion) / Semat, Henry and Katz, Robert // University of Nebraska – Lincoln. Robert Katz Publications. 1958. -p.143.
114. Савицкая, Т.В. Математические модели типовых операций и одностадийных периодических процессов: текст лекций (под ред. А.Ф. Егорова)/ Т.В. Савицкая, В.П. Бельков // - М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, - 2005.- 197 с.
115. Дубовицкий, А.М. Технология минеральных удобрений. / А.М. Дубовицкий, А.И. Шерешевский // -М.: Госхимиздат. -1947. –С. 84-109.
116. Кузнецова, А.Е. Способ получения полифосфатов аммония / А.Е. Кузнецова, Б.М. Беглов, О.Д. Рудник [и др.] / А.С. (СССР) 461087 . М. кл. С 05b 13/06. Оpub. в бюлл. № 7. -1992.
117. Фосфор и неорганические соединения фосфора. Метод определения монофосфатов. ГОСТ 24024.9-81. Межгосударственный стандарт.
118. Фосфаты кормовые. Метод определения кальция. ГОСТ 24596.4-81. Межгосударственный стандарт.
119. Фосфаты кормовые. Метод определения фосфора. ГОСТ 24596.2-81. Межгосударственный стандарт.
120. Фосфаты кормовые. Метод определения азота. ГОСТ 24596.3-81. Межгосударственный стандарт.
121. Солиев З.М. Эффективность применения фосфоритов (Исфаринского месторождения) на посевах сельскохозяйственных культур. Автореф. диссерт. на соискание канд. с/х.н. –Душанбе. -2009. -27 с.
122. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта. /Б.А. Доспехов // -М.: Агропромиздат. -1985. – 351 с.
123. Розметов, К.С. Методика вегетационных опытов с хлопчатником в условиях орошения. /К.С. Розметов // Молодой ученый. -2011. -№ 3. –Т. 2. –С. 205-208.