

На правах рукописи



БОБОНАЗАРОВ МАХМАДИ

**ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2016

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

Научный руководитель: **Рахимова Мубаширхон**
доктор химических наук, профессор
кафедры физической и коллоидной химии
Таджикского национального университета

Официальные оппоненты: **Юнусов Музафар Мамаджанович**,
доктор химических наук, профессор кафедры
экологии Горно-металлургического института
Таджикистана;
Самихов Шонавруз Рахимович, кандидат
технических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории обогащения руд
Института химии им. В.И. Никитина АН
Республики Таджикистан.

Ведущая организация: Душанбинский филиал Национального
исследовательского технологического
университета «Московского института стали и
сплавов», кафедра «Естественно-научные
дисциплины

Защита состоится «13» июля 2016 г. в 10.00 на заседании
Диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул.
Айни, 299/2. E-mail: ru
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института
химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан ____ 2016 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Дж.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: 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 его дефицит, прогнозируется применение в перспективе более низкосортных фосфоритов. Поэтому, проблема широкого использования бедных фосфоритов становится весьма актуальной в глобальном масштабе, и особенно, в странах СНГ.

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 применяется 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. Каратагские фосфориты являются сравнительно более концентрированными и значатся в числе перспективных. Принято специальное постановление Правительства Республики Таджикистан от 14.08.97, № 338, о необходимости проведении исследований по изучению эффективности применения местных фосфоритов.

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

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

- определение гранулометрического, химико - минералогического составов и технологических свойств фосфоритной руды;
- установление закономерностей седиментации, разделения фосфоритной суспензии на две фракции и выгрузки осадков в процессе перемешивания в жидкости в вертикальном реакторе, разработка методики

выгрузки осадков суспензии по математической модели и определение оптимальных технологических параметров реактора;

- изучение физико-химических и технологических аспектов кислотного разложения фосфоритов, получения из них минеральных удобрений, в том числе аммонийзамещенных фосфорных удобрений;

- разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки фосфоритов Таджикистана;

- агрохимическая оценка свойств получаемого фосфоритного концентрата.

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

- определен химический, минералогический и гранулометрический составы фосфоритов Каратага;

- на основе моделей, рассчитанных по методам физико-химической гидродинамики, экспериментально определены седиментационные характеристики дисперсного состава фосфоритной муки в вертикальной емкости с перемешиванием в потоке жидкости, оптимальные значения технологических параметров реактора для процессов седиментации, разделения на две фракции и выгрузки осадков фосфоритной суспензии;

- установлены оптимальные физико-химические и технологические параметры сернокислотного и возможность азотнокислотного разложений фосфоритов для получения фосфорсодержащих минеральных удобрений, разработаны технологии получения фосфорсодержащих, в том числе аммонийзамещенных фосфорных удобрений из фосфоритной муки.

- разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки фосфоритов Таджикистана.

Практическая ценность исследования состоит в том, что на основе предложенных способов и разработанной технологии можно переработать фосфоритные руды Таджикистана с целью получения минеральных удобрений. Принцип моделирования перемешивания полидисперсной фосфоритной суспензии, разделения и выгрузки осадка при непрерывном перемешивании в вертикальном реакторе могут быть использованы для описания турбулентного движения потока частиц, их сепарации в других гетерогенных системах твердое вещество - жидкость. Экономический эффект от внедрения технологии переработки фосфоритных руд Таджикистана для получения фосфоритной муки, как минеральное удобрение, составляет 1500тыс. сомони в год. Новизна технологических решений подтверждена и

рекомендована к внедрению актом комиссии ГНУ «Научно-исследовательский институт промышленности» Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан от 15 октября 2015г., патентами РТ ТД №№ 281, 629, 630 и 631.

На защиту выносятся:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств фосфоритной муки;

- результаты седиментационного анализа полидисперсной фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе с перемешиванием в потоке жидкости, моделирования процессов разделения ее на две фракции и выгрузки осадков при непрерывном перемешивании в нем;

- результаты физико-химических исследований процесса кислотного разложения концентрата фосфоритной муки и получения из них минеральных удобрений.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, разработан принцип моделирования процессов седиментации фосфоритной суспензии в жидкости в вертикальном реакторе, принято непосредственное участие в экспериментах по кислотному разложению и получению фосфорсодержащих минеральных удобрений, 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

апрельских конференциях преподавательского состава и студентов ТНУ (Душанбе, 2009, 2010, 2011, 2015), II Республиканской научно-практической конференции (с международным участием) «Координационные соединения в растворах и твердом состоянии: синтез, исследование и применение» (Душанбе, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 4 патента, 4 статьи в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации, 7 тезисов докладов международных и республиканских научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 142 наименования, изложена на 123 страницах, включает 21 рисунка, 20 таблиц, приложения 1,2.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность научного исследования, сформулированы цель работы, её научная новизна, практическая значимость, изложены положения, которые выносятся на защиту и перечислены научные конференции, на которых проходила апробация основных результатов исследования.

В первой главе дается литературный обзор по теме, приведены характеристика фосфоритовых руд Таджикистана, рассмотрены способы переработки фосфоритов и получения минеральных удобрений, обоснован выбор способа переработки фосфоритов – измельчения, промывки и разделения на фракции в жидкости, кислотное разложение.

Во второй главе излагаются результаты гранулометрического, геологического и физико-химического анализов свойств фосфоритов, их седиментационных характеристик в реакторе с перемешиванием в жидкости и разделения на фракции.

Содержание P_2O_5 по фосфоритной руде Каратагской группы (Каратаг, Большой Яхдон, Малый Яхдон, Камбар, Хочильдиёр) колеблется в пределах от 6 до 16 %. Гранулометрический состав исходного измельченного фосфоритной руды Каратага находился в классе крупности 0,010 - 2 мм.

Ситовый анализ проб фосфорита показал, что дисперсные фракции фосфорита менее 0,25 мм по отношению к этому размеру составляют: фракция -0,18 (76-82 %); -0,16 (60-65 %); -0,100 (44-49 %); -0,063 (15-18 %).

Анализ минералогического состава пробы фосфоритной муки показал, что она состоит из фракций, %: легкой (99), электромагнитной (0,02) и тяжелой немагнитной (0,62). Легкая фракция состоит из, %: апатита (каллофанит) (40), кварца (25), глауконита (20), кальцита (карбонат кальция) (10), и фторапатита (зуб акулы) и др. (5). Тяжёлая немагнитная фракция состоит из, %: апатита (каллофанит) (60), апатита (20), циркона (5), флюорита (20), рутила (5). Электромагнитная фракция состоит из, %: апатита (каллофанит) (30), лейкоксена (15), турмалина (10), граната (5), апатита (5), ильменита (25), гематита (5), окисленного пирита (5). Химический состав фосфоритов в зависимости от гранулометрических размеров частиц сухого и мытого концентрата технологической пробы с этого участка представлен в таблице 1 а, б.

С использованием методов седиментационного анализа изучены дисперсные частицы фосфорита размером до 100 мкм. Обработаны результаты измерений и изучения процесса осаждения сырья (табл. 2), а также расчеты количества осадка, массы, радиусов и других параметров (табл. 3) частиц фосфорита в воде по соответствующим формулам. По данным таблиц 2, 3 построены интегральная и дифференциальная кинетические кривые седиментации фосфорита (рис. 1), кривые распределения частиц в суспензии, а также линейная форма кинетической кривой (рис. 2). В приведенных графиках, таблицах и формулах: r - радиус частиц (м), W - скорость осаждения частиц (м/с), H - расстояние от поверхности воды до дна чашечки, 0,1 м, t - время осаждения частиц (с), Q - осадок (%), Q_m - постоянная.

Тангенс угла наклона прямой линии тренда на кинетической кривой (рис. 3) равен: $1/Q_m=0,008$, отсюда $Q_m=125$, что входит в пределы его значений. По этому же рисунку находим и значение $t_0/Q_m=0,435$, а время осаждения половины осадка t_0 равно 54 сек, откуда - размер частиц, полностью осевших к моменту времени половинного осаждения составляет $r_0=21 \cdot 10^{-6}$ м.

Таблица 1

Химический состав фосфоритов в зависимости от гранулометрических размеров частиц, (%):

а) сухая фосфоритная мука

№ п/п	Проба, фракц.	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F	SO ₃	K ₂ O+ Na ₂ O	H ₂ O	п.п.п.
1	(+0,25-2)	22,80	16,28	1,78	0,84	2,91	32,03	1,73	0,60	0,32	0,23	20,31
2	(+0,18-0,25)	19,40	16,02	1,31	0,41	2,34	32,27	1,51	0,46	1,15	0,31	24,15
3	(-0,18)	18,06	15,75	1,04	0,38	1,87	35,30	1,03	0,43	1,31	0,38	23,36
4	(-0,16)	17,90	16,37	0,80	0,83	2,23	34,10	0,85	0,38	1,60	0,28	24,52
5	(-0,063)	16,20	15,84	0,50	1,31	1,96	31,84	0,81	0,35	2,35	0,55	26,56

б) мытый концентрат фосфоритной муки

№ п/п	Проба, фракц.	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	F	SO ₃	K ₂ O+ Na ₂ O	H ₂ O	п.п.п.
1	(+0,25-2)	27,04	11,45	0,96	1,21	2,46	33,13	1,51	0,71	2,30	0,43	18,28
2	(+0,18-0,25)	26,80	11,00	1,50	1,69	2,37	34,43	1,31	0,56	1,70	0,65	17,40
3	(-0,18)	26,30	10,78	1,40	1,14	2,13	33,91	1,12	0,38	1,47	1,90	18,19
4	(-0,16)	25,10	11,02	1,30	0,91	1,94	34,05	0,77	0,31	2,07	1,86	19,56
5	(-0,063)	21,60	10,46	1,18	1,16	2,08	33,55	0,81	0,33	2,41	2,84	21,17

Таблица 2

Результаты изучения процесса осаждения фосфоритной муки

№, п/п	Масса осадка, г	Продолжит. процесса осаждения t , с	Скорость оседания частиц, W , м/с	$\sqrt{\frac{H}{t}}$
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

Таблица 3

Расчеты количества осадка, радиусов частиц фосфорита

t , сек.	Q , %	$r \cdot 10^{-6}$, м	t/Q , с	$Q/r \cdot 10^{-6}$, M^{-1}	Δr , м	ΔQ	$\Delta Q/\Delta r$, M^{-1}
10	27,78	49,46	0,4	0,6	14,49	12,50	0,86
20	40,28	34,97	0,5	1,2	8,54	9,72	1,14
35	50,00	26,44	0,7	1,9	4,32	5,56	1,29
50	55,56	21,10	0,9	2,5	2,72	5,55	2,04
65	61,11	19,40	1,1	3,2	3,35	9,72	2,90
95	70,83	16,05	1,3	4,4	2,06	6,95	3,38
125	77,78	13,99	1,6	5,6	1,43	6,94	4,87
155	84,72	12,56	1,8	6,7	1,90	9,42	4,97
215	94,44	10,67	2,3	8,9	1,24	4,47	3,62
275	98,61	9,43	2,8	10,5	0,89	1,39	1,57
335	100,00	8,55	3,4	11,7	0,68	-	-
395	100,00	7,87	4,0	12,7	-	-	-

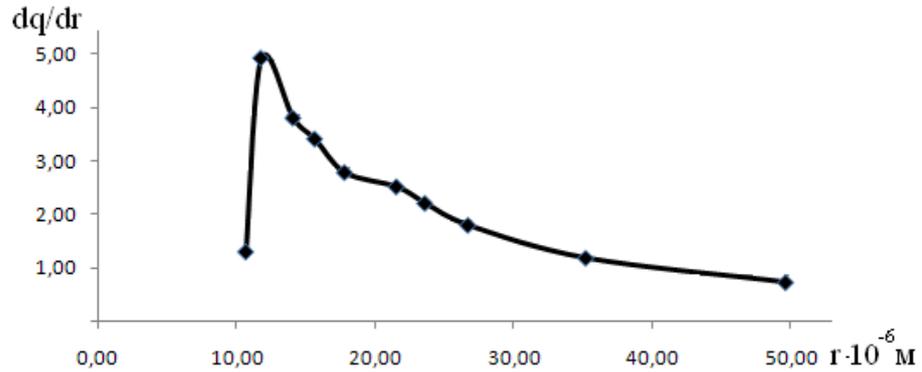


Рисунок 1 - Дифференциальная кривая распределения частиц в суспензии фосфорита по размерам

Минимальный радиус частиц определяется по формуле:

$$r_{\min} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_{\text{ж}}} - 1} \quad (1)$$

и равен $7 \cdot 10^{-6}$ м, а максимальный $r_{\max} = 3r_0$, т.е. $63 \cdot 10^{-6}$ м. Вероятнейший радиус частиц r_n , соответствующий максимальному значению дифференциальной функции распределения $r_n = r_0/2,24 = 9,3 \cdot 10^{-6}$ м. Степень полидисперсности суспензии определяется по следующей зависимости:

$$\sigma = \frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{3}{\sqrt{0,1\sqrt{Q_{\text{ж}}} - 1}} \quad \text{и равна } \sigma = 9.$$

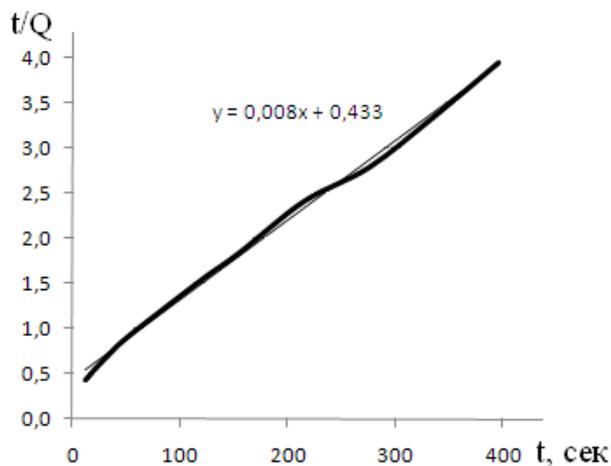


Рисунок 2 - Линейная кинетическая кривая седиментации фосфорита

При теоретическом изучении процесса свободного и стесненного осаждения твердых фосфоритных частиц в вертикальной емкости с жидкостью при условиях: диаметры твердых частиц фосфорита (после измельчения в дробилке и просеивания через сито 0,25мм) имеют значения в пределах до 0,25 мм, его плотность ρ - 2800 кг/м³, плотность жидкости ρ_0 - 1000 кг/м³, вязкость жидкости $\mu = 0,00114$ Па·сек.. При температуре 20 °С

определен минимальный размер частиц фосфорита, осаждающихся по закону Стокса, который равен 16 мкм, а максимальный по формуле - 140 мкм, которые соответствуют данным седиментационного анализа.

Моделированием процесса перемешивания фосфоритной суспензии в вертикальном реакторе с мешалкой на базе полуэмпирических критериев Эйлера, Фруда, Рейнольдса, Пекле, симплексов геометрического подобия и других уравнений физико-химической гидродинамики рассчитаны основные гидродинамические и геометрические параметры реактора.

В работе для промывки фосфорита и осаждения его твердых частиц размеров более 180 мкм на днище использовали реактор без отражательных перегородок. В расчетах воспользовались формулой Шамова, которая применяется при перемешивании в водных суспензиях и представляется как соотношение между «незаиливающей» скоростью потока частиц (скорость обеспечивающая подъем частиц) и скоростью их осаждения:

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

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

$$u_{\text{нз}}(r) \geq 5,3w_{\text{ос}}H^{0,22}. \quad (2)$$

При соотношении радиусов реактора и мешалки осадок дольше всего задерживается в периферийной части днища, с учетом уравнения профиля скорости для этой зоны и формулы 2 определено минимальное значение окружной скорости лопастей мешалки, достаточное для полного подъема частиц с днища:

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

где: ψ_1 и ψ_2 являются параметрами окружной скорости потока, значения которых подбираются в пределах $-2 \div 2$, а соотношение между ними в аппаратах без внутренних устройств: $\psi_2 = -0,5 - 1,25 \psi_1$

Скорость осаждения частиц, необходимая для расчетов по уравнению 3, вычислена по известным уравнениям, в частности для крупных частиц неправильной формы:

$$w_{\text{ос}} = 1,15 \cdot \sqrt{d_{\text{ч}} g \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}}, \quad (4)$$

где: g - ускорение свободного падения, м/с².

Для расчета оптимальных гидродинамических параметров реактора для образования осадка «заиливания» более крупных частиц + 180 - 250 мкм на днище реактора предложены следующие условия:

- для образования взвешенного состояния фракции твердых частиц фосфорита - 180 мкм параметры профиля окружной скорости перемешивания должны соответствовать соотношению (2);
- скорость вращения мешалки должна отвечать соотношению (3);
- соотношение локальной максимальной концентрации твердых частиц на днище к средней: $x_{\text{макс}}/x_{\text{ср}} \gg 1$.

С учетом предложенных выше условий 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 $V_{\text{жс}} = 4$ л, плотность жидкости $\rho_{\text{жс}} = 1000$ кг/м³, динамический коэффициент вязкости жидкости $\mu = 0,0114$ Па·с; средняя массовая концентрация фосфорита в жидкости $x_{\text{ср}}=0,35$; плотность фосфорита $\rho_{\text{ч}} = 2800$ 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 $\alpha_o=0,45$;
- 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 $\varphi_{\text{ср}} = 0,16$; средняя плотность фосфоритной суспензии $\rho_{\text{ср}} = 1290,3$ кг/м³; 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 = 0,3139 м/с.

При этом, путем подбора значений параметров профиля окружной скорости ψ_1 и ψ_2 в пределах $-2 \div 2$ найдены их значения для выполнения условий уравнения (2) (рис. 3). Параметры профиля окружной скорости оказались равны: $\psi_1 = 0,5$ и $\psi_2 = -1,125$. Вычислена u_{11} - окружная скорость в периферийной зоне реактора в зависимости от значений скорости осаждения w_{oc} и высоты уровня заполнения суспензией фосфорита H , u_{12} – левая часть уравнения (2), равная 0,2500 м/с (рис. 3).

Как видно из рисунка 3, 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). Вычисляем значение окружной скорости u_{21} (левая часть уравнения (3)), создаваемой лопастями мешалки, в зависимости от скорости вращения

мешалки n , об/с: 2,00; 2,50; 2,65; и 3,00 соответственно, u_{21} : 0,7536; 0,9420; 0,9985 и 1,1304 м/с.

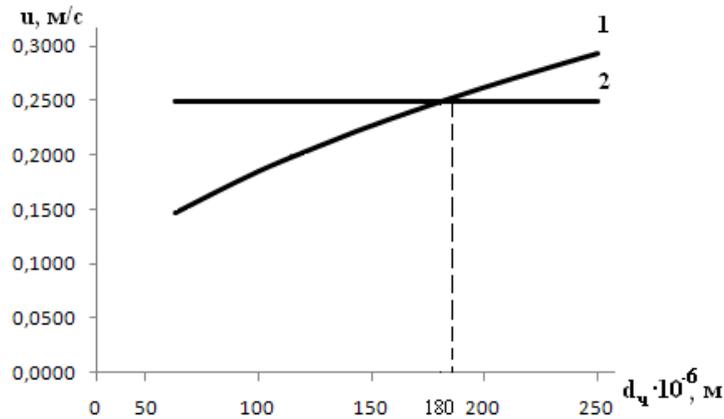


Рисунок 3 - Зависимость окружной скорости потока от скорости осаждения, высоты реактора и диаметра частиц фосфорита (u_{11}), и параметров окружной скорости (u_{12}) ψ_1 и ψ_2 : (1) – u_{11} , (2)- u_{12} .

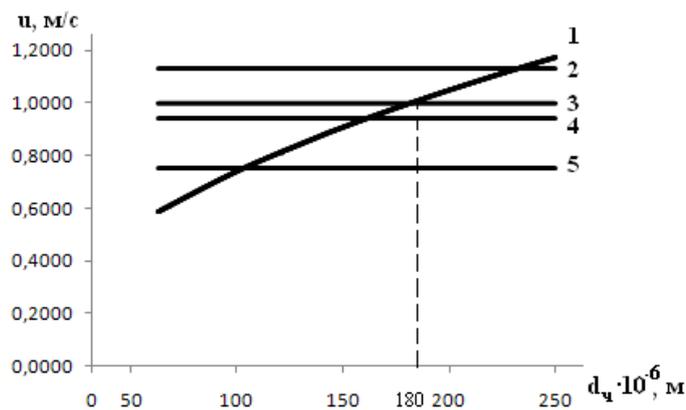


Рисунок 4- Диаграмма сопоставления значений периферийной окружной скорости перемешиваемого потока u_{22} (1) со значениями окружной скорости u_{21} (2-5), создаваемой лопастями мешалки, в зависимости от размеров частиц фосфорита и числе оборотов мешалки, об/с:

2 -3,00; 3- 2,65; 4 -2,50 и 5 -2,00

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 (3) достигается при числе оборотов мешалки $n = 2,65$ об/с (рис. 4).

Оценка процесса разделения фракции состояла в следующем: вес фракции частиц суспензии фосфорита размеров +180 - 250 мкм, средняя доля которых равна 20 %, при весе исходного сырья 2,154 кг составляет 0,43 кг. Объем осадка при плотности фосфорита 2800 кг/м^3 и насыпной его

плотности 1560 кг/м^3 равен $24 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. При определенных размерах конструкции реактора, высота осадка составляла $0,047 \text{ м}$ (доля от общей высоты $H - 0,2$), радиус верха осадка – $0,0615 \text{ м}$. При предельной объемной доли частиц в осадке $0,6$ средняя плотность осадка $\rho_{cp.ос}$ составила 2080 кг/м^3 , а средняя доля массовой концентрации частиц осадка $x_{cp.ос} - 0,8076$. Найденные значения удовлетворяют рассмотренные выше условия.

Исследования проводились в открытом реакторе в виде цилиндра с мешалкой лопастного типа и коническим дном со штуцером для выгрузки осадка. При определенных скоростях вращения мешалки, близких к рассчитанным данным, на дне емкости образовался осадок твердых частиц.

В соответствии с уравнением Гагена-Пуазейля при фильтрации скорость фильтрования в начальный момент, отнесенная к 1 м^2 фильтровальной перегородки, выражается уравнением:

$$W_{нач.} = BN_n r_k^2, \quad (5)$$

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 $W_{выгр} = W_{нач.}$. Учитывая среднее содержание твердых частиц фосфорита в исходном сырье, вычисляем значения объема осадка $V_{ос}$, м^3 , высоты осадка h , м , радиуса верха осадка $R_{вос}$, м , продолжительность выгрузки (табл. 4).

Перепад давления в слое осадка определяется по формуле $\Delta p = (p - p_{жс})g(1 - \varepsilon_{ос})h_{ос}$, где: p - плотность твердых частиц; $p_{жс}$ - плотность жидкости; $h_{ос}$ - высота слоя осадка; $\varepsilon_{ос}$ - порозность осадка (от 50 до 30 % объема); g – ускорение свободного падения. На практике порозность ε не слишком крупных частиц редко превышает $0,70 - 0,75$.

Таблица 4

Расчет продолжительности процесса выгрузки осадка по уравнению Гагена - Пуазейля

$V_{ос}, \text{ м}^3$	$R_{вос}, \text{ м}$	$h, \text{ м}$	$\Delta P, \text{ Па}$	$W_{выгр}, \text{ м/с}$	$V_{ос}/W_{выгр}, \text{ м}^2/\text{с}$	$t_{выгр}, \text{ с}$
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

Время прохождения объема осадка V_{oc} через площадь отверстия штуцера f определена как:

$$t_{\text{выгр}} = \frac{V_{oc}/W_{\text{выгр}}}{f} \quad (6)$$

Пользуясь уравнениями (5), (6) для постоянных значений $\varepsilon = 0,4$; $\rho_{жс} = 1000 \text{ кг/м}^3$; $\rho = 2800 \text{ кг/м}^3$, $l = 0,04 \text{ м}$; $\mu = 0,00114 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и площади отверстия штуцера $f = 0,000707 \text{ м}^2$ (радиус штуцера $r_{ш} = 0,015 \text{ м}$), веса осадка в пределах 20-25 % от общего веса сырья вычислена продолжительность процесса выгрузки осадка (табл. 4).

Продолжительность процесса выгрузки зависит от начальной высоты жидкости в аппарате, конструктивных характеристик аппарата (площадь поперечного сечения аппарата, штуцера), от свойств жидкости. Для аппаратов с коническим днищем продолжительность процесса выгрузки по уравнению Бернулли составляет:

$$t_{\text{выгр}} = \frac{2F}{5f\gamma\sqrt{2g}} (\sqrt{h_n} - \sqrt{h_k}), \quad (7)$$

где: F - диаметр верхней части осадка, равная R_{oc} ; h_n и h_k – начальная и конечная уровни высоты осадка суспензии в аппарате; f - площадь сечения штуцера; m^2 ; g - ускорение свободного падения; m/c^2 ; γ - коэффициент расхода, для воды $\gamma = 0,82$; для органических веществ $\gamma = 0,6 \div 0,8$. При $f = 0,000707 \text{ м}^2$, $\gamma = 0,8$ определенных и расчетных параметрах реактора, процесса перемешивания и осаждения твердых частиц (уравн. 6, 7) получены данные по продолжительности процесса выгрузки (табл. 5). Сопоставление значений продолжительности выгрузки показало разность во времени в пределах 1.1 - 1.4 с.

Таблица 5

Расчет продолжительности процесса выгрузки осадка по уравнению Бернулли

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 нижней части реактора и задержках на 2,2; 2,8; 3,5 и 4,3 с, выгруженный осадок был высушен и подвергся ситовому анализу (табл. 6).

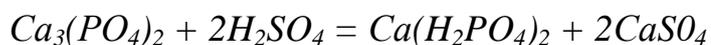
Таким образом, расчеты времени выгрузки по двум теоретическим зависимостям и эксперименту (табл. 5, 6) очень близки друг к другу и это позволяет утверждать, что по данному принципу и схеме можно создавать реакторы с большими объемами для промывки и переработки фосфорита.

Таблица 6

Определение фракций в выгруженном осадке фосфорита по заданной продолжительности процесса выгрузки, %

время выгрузки, с	размеры фракций, мм			
	+0,18 - 0,25	- 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	35,0	11,6

В **третьей главе** работы приведены результаты экспериментов по серно- и азотнокислотному разложению концентрата муки фосфоритной руды Каратаг. Стехиометрические расчеты по определению объема серной кислоты проведены по содержанию P_2O_5 в концентрате, и ввиду незначительности содержания фтора в концентрате, по формуле:



Для экспериментов брали по 50 г концентрата фосфорита, осуществляли соответствующие расчеты при концентрациях серной кислоты 60, 70 и 80 %, практическую норму серной кислоты брали в пределах 100 - 120% от стехиометрического количества, температура при смещении реагентов составляла 90°C. Разложение фосфоритов серной кислотой проводили в реакционном сосуде с перемешиванием и термостатированием. Для анализа жидкой фазы брали по 5 мл пробы. После 15 минутного перемешивания сосуд с пульпой переносили в сушильный шкаф с температурой 105-110°C и выдерживали для созревания суперфосфатной массы.

Изучение процесса сернокислотного разложения фосфоритов с различными значениями размеров частиц: -0,18; -0,16 и -0,063 мм проводили с навесками исходного сырья по 25 г, при дозировке кислоты 110, 70 % H_2SO_4 и температуре 90°C. Как выяснилось, с уменьшением размеров помола исходного сырья степень извлечения P_2O_5 увеличивается, это связано с увеличением поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз.

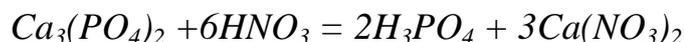
Содержание P_2O_5 определяли из созревшей массы суперфосфата после выдержки в сушильном шкафу по истечении 210 минут. Наиболее оптимальным, как с точки зрения поддержания приемлемого выхода продукции, так и высокого значения коэффициента извлечения P_2O_5 , оказался размер частиц 0,16 мм.

Для выявления оптимального режима сернокислотного разложения использовали следующие концентрации серной кислоты, %: 60, 70, 80 и её дозировки – 100 - 120 % от стехиометрического объема. Процесс разложения проводили при температуре 90 °С. Полученные данные показали, что с повышением объема серной кислоты от 100 до 110 % от стехиометрического расчета содержание P_2O_5 в растворе увеличивается, а при дальнейшем увеличении до 120 % - уменьшается. Следовательно, оптимальным объемом серной кислоты является 110 % от стехиометрического расчета.

Для определения зависимости степени извлечения P_2O_5 от продолжительности процесса τ навески по 50 г исходного сырья перемешивали с 60, 70 и 80 % серной кислотой (дозировка - 110% от стехиометрии) при температуре 90°С в течение 15 минут и пульпу переносили в сушильный шкаф. По окончании перемешивания брали по 5 мл пульпы для анализа на содержание P_2O_5 , эту процедуру продолжили с 90 минут с интервалом 30 минут. Через 210 минут было обнаружено определенное созревание суперфосфата, стали отчетливо видны зерна кристаллической формы. Результаты анализов показали, что при концентрации серной кислоты выше 70 % вес. ч. степень извлечения P_2O_5 находится выше 90 % (рис. 5).

Составы основных компонентов жидкой фазы (после 15 минут перемешивания) приведены в таблице 7. На основе экспериментальных данных определены основные показатели процесса сернокислотного разложения фосфоритов: степень извлечения α , % (перехода P_2O_5 в раствор), содержание усвояемого P_2O_5 в полученном суперфосфате (табл. 8).

Далее, был проведен эксперимент по определению возможностей азотнокислотного разложения концентрата. Стехиометрический расчет объема азотной кислоты проводили по содержанию CaO в концентрате фосфорита по следующему уравнению:



Для испытания брали навески по 25 г фосфоритной муки фракции 0,16 мм в трехкратной повторности, использовали 60 % азотную кислоту в

объеме 110 % от стехиометрического расчета. Продолжительность перемешивания 60 минут, при температуре 50 °С.

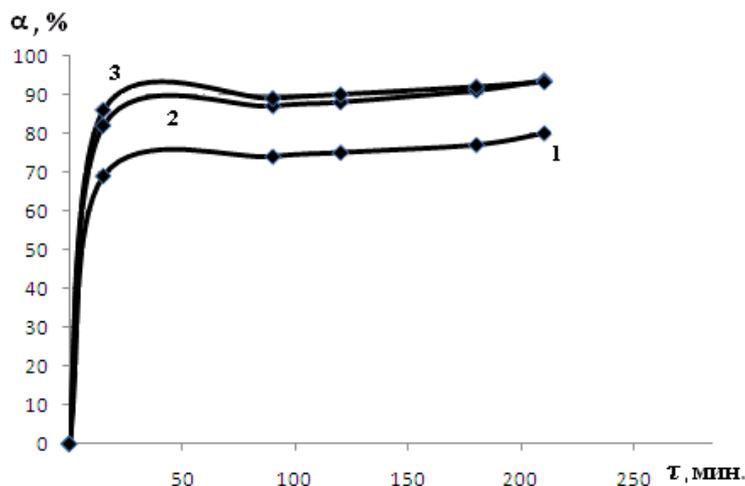


Рисунок 5 - Зависимость коэффициента извлечения P_2O_5 от продолжительности τ и концентрации серной кислоты, %: 1-60; 2- 70 ; 3-80

Таблица 7

Состав основных компонентов жидкой фазы

Концентрация (C) H_2SO_4 , % масс	Содержание компонентов в растворе, %			
	P_2O_5	CaO	H_3PO_4	H_2SO_4
60	26,20	2,10	31,74	3,30
70	29,69	2,72	32,75	3,26
80	29,87	2,83	33,14	3,41

Таблица 8

Выход P_2O_5 в суперфосфате

Концентрация (C) H_2SO_4 , % масс	Степень извлечения (α) P_2O_5 , %	Содержание усвояемого P_2O_5 , %
60	80,80	13,4
70	93,63	16,7
80	94,80	15,9

По результатам эксперимента установлено, что в пульпе содержание общего P_2O_5 составило 23,1, а усвояемого P_2O_5 – 21,72 %. Проведен

рентгенофазовый анализ (РФА) исходного концентрата, а также твердых фаз после его кислотных разложений (рис 6. а, б, в) на приборе Дрон-2 $\text{CuK}\alpha$.

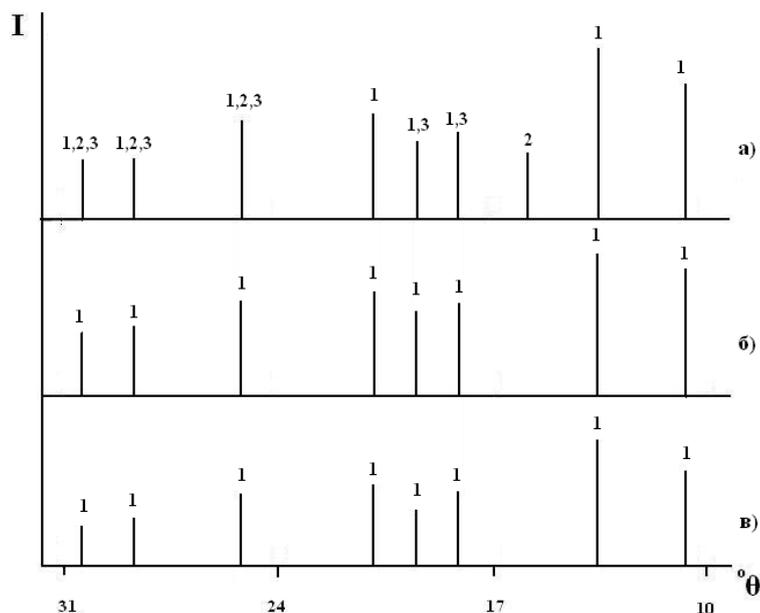


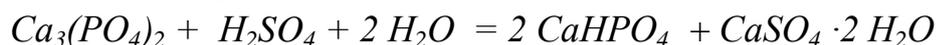
Рисунок 6 – Штрих-диаграммы: а) исходного фосфоритного сырья, б) твердых фаз сернокислотного и в) азотнокислотного разложений концентрата фосфоритной муки. 1- кварц (SiO_2); 2- фосфорит (апатит), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{O}, \text{OH})$; 3- кальцит (CaCO_3).

Как видно из штрих-диаграмм, оксиды кремния в фосфоритах содержатся в виде кварца, оксиды кальция - минерала кальцита, а P_2O_5 - апатита. В пробах после кислотных разложений фосфоритов отсутствуют линии минералов кальцита и апатита. Некоторые оксиды и элементы (MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , F , SO_3) содержались в исходном сырье в незначительном количестве, поэтому на рентгенограммах их следов в виде минералов не было обнаружено. Аналитический анализ данных результатов кислотных разложений, а также рентгенофазового анализа показали достоверность выводов по минералогическому и химическому составов фосфоритной руды Каратаг, а также то, что азотно- и сернокислотное разложение фосфоритного концентрата произошло полностью.

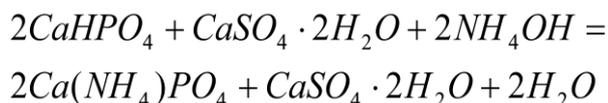
Проведены эксперименты по синтезу концентрата фосфоритной муки с серной кислотой и гидроокисью аммония, разработана технология получения из них полиаммофосфатов кальция. Обычно, полиаммофосфаты аммония получают путем нейтрализации суперфосфорных кислот газообразным аммиаком при атмосферном давлении и температуре до 100 °С. Этот процесс сложный и длительный, конечный продукт быстро затвердевает, продукт плохо гранулируется и трудно измельчается, выбросы

аммиака отрицательно влияют на состояние окружающей среды. Предложены способы получения полиаммофосфатов кальция из фосфоритов, в которых доля содержания ангидрида фосфора после механической переработки и промывки достигает 19 и более %.

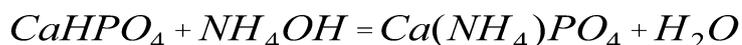
Для получения моноаммофосфата берут фосфорит, содержащий 50 г фосфата кальция и наливают 9,89 мл 88,3 % серной кислоты с плотностью 1,81 г/мл. При перемешивании в течение 5-10 минут добавляют 5,81 г воды. Реакция идет согласно уравнению:



Полученный продукт весом 71,45 г. является смесью гидрофосфата и сульфата кальция, образовалось 43,87 г гидрофосфата кальция и 27,58 г дикристаллогидрата сульфата кальция. Далее, в реакционную смесь добавляют 10,64 г NH_4OH и перемешивают в течение 10-15 мин. Реакция протекает по уравнению:

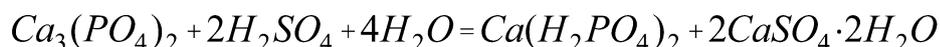


или в сокращенном виде:

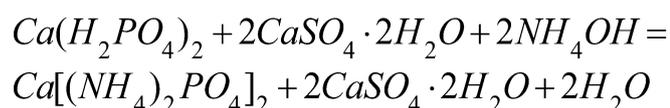


Затем, необходимо сульфат кальция отфильтровать, а раствор нагревать до 35-40°C в течение 20-30 мин. Полученный монофосфат кальция с содержанием чистых: кальция 26,49; фосфора 20,53; азота 9,3 % можно не отделять от сульфата кальция, и тогда получится более комплексное фосфорно-серное удобрение состава: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

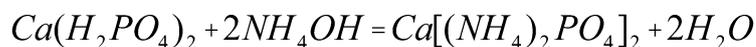
Для получения диаммофосфата кальция берут фосфорит, содержащий 50 г фосфата кальция, и наливают 19,78 мл 88,3 % серной кислоты с плотностью 1,81 г/мл. При хорошем перемешивании в течение 5-10 минут добавляют 23,23 г воды. Полученный продукт весом 92,58 г. является смесью дигидрофосфата (37,74 г) и дикристаллогидрата 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 уравнению:



Для получения чистого диаммофосфата кальция необходимо осадок сульфата кальция отфильтровать и удалить из сферы реакции, тогда реакция протекает в виде:



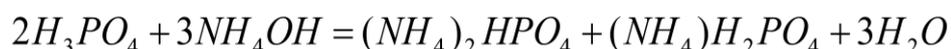
Полученный диаммофосфат кальция содержит кальция 13,60; фосфора 10,54; азота 9,5 %, который можно не отделять от сульфата кальция, и тогда можно получить комплексное фосфорно-серное удобрение состава: $Ca[(NH_4)_2PO_4] \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ с содержанием кальция - 19,00; фосфора - 4,90; серы - 5,05 и азота - 4,41 %.

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. При перемешивании в течение 15-20 минут добавляют 17,42 г воды. Температуру поддерживают не выше 50°C. Полученный продукт весом 102,71 г 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, который легко кристаллизуется при 45-50°C в течение 15 минут 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 $(NH_4)_2HPO_4 \cdot (NH_4)H_2PO_4 \cdot 2 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - триаммофосфат с содержанием чистых: кальция - 13,58; азота - 7,3; серы - 10,86 и фосфора 10,52 %.

На основе полученных результатов исследований автором работы разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки фосфоритов Таджикистана.

Фосфориты Каратага и других месторождений Таджикистана близки по физико-химическим свойствам, поэтому предложенная технология вполне применима для переработки фосфоритной руды повсеместно.

Четвертая глава посвящена вопросам агрохимической оценки эффективности концентрата муки фосфоритной руды Каратаг на хлопчатнике (рост, развитие, урожай) в вегетационных условиях, при использовании для подкормки почвы. Испытания проведены совместно с сотрудниками Научно-исследовательского институтов земледелия и почвоведения Таджикской академии сельскохозяйственных наук. Показано, что масса опытных растений, проросших на фоне почвы с концентратом фосфорной муки, на 0,2-0,3 г отличается от контрольных, длина проростков в опытных вариантах до 2,1 см превышает контроль, 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 3 шт/раст. Прибавка урожая составляет до 6 г с каждого растения. Полученные данные показали эффективность полученного концентрата муки из фосфоритной руды.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе изучения физико-химического, минералогического, гранулометрического составов, а также технологических свойств фосфоритной руды Каратага впервые показана возможность её промышленного использования для производства минеральных удобрений.
2. По результатам моделирования процесса перемешивания фосфоритной полидисперсной суспензии в вертикальном реакторе, определены ее седиментационные свойства, установлены оптимальные технологические условия разделения фосфоритной суспензии на две фракции, изучена кинетика процесса выгрузки осадка со дна реактора при непрерывном перемешивании.
3. Впервые определены оптимальные условия серноокислотного и возможность азотнокислотного разложений концентрата фосфоритов Таджикистана. Полученные данные подтверждены результатами рентгенофазового анализа.
4. Предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки фосфоритов Таджикистана. Разработана технология получения полиаммофосфатов кальция из концентрата фосфоритной муки.
5. Предложенная технология переработки фосфоритов принята комиссией ГНУ «НИИ промышленности» Министерства промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, как

новое технологическое решение и рекомендована к внедрению в производство. Экономический эффект при мощности 20 тыс. т фосфоритной муки в год составляет 1500 тыс. сомони.

6. Установлена эффективность применения местной переработанной фосфоритной муки для внесения в почву и повышения продуктивности сельскохозяйственных культур.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Юсупов, З.Н. Технология переработки фосфоритов Таджикистана/ З.Н. Юсупов, Б. Мирзоев, Дж. Назаров, **М. Бобоназаров** // Первая Республиканская научно-практическая конференция: тез. докл.- Чкаловск: Горно-металлург. инст-т Таджикистана, -2007. -С. 121-126.
2. **Бобоназаров, М.** Фосфориты Таджикистана и их обогащение/ **М. Бобоназаров**, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Дж. Назаров// Республиканская научная конференция «Химия: исследование, преподавание, технология», посвященная «Году образования и технических знаний»: тез. докл.-Душанбе: ТНУ, -2010. -С. 87-88.
3. Рахимова, М.М. Фосфориты Каратага и получение из них фосфорсодержащих минеральных удобрений/ М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов, **М. Бобоназаров**, Т.М. Нурматов // Республиканская научная конференция «Химия: исследование, преподавание, технология», посвященная «Году образования и технических знаний»: тез. докл.- Душанбе: ТНУ, -2010. –С.88-90.
4. **Бобоназаров, М.** Седиментационный метод обогащения фосфорита/ **М. Бобоназаров**, З.Н. Юсупов, Б. Мирзоев, Дж. Назаров // IV международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования»: тез. докл.-Душанбе: ТТУ им. М. Осими, -2010. -С.109-113.
5. **Бобоназаров, М.** Моделирование разделения твердых частиц в турбулентном потоке жидкости/ **М. Бобоназаров**, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, Б. Мирзоев // V международная научно-практическая конференция «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» ч.1.: тез. докл.-Душанбе: ТТУ им. М. Осими, - 2011. –С.279-283.
6. **Бобоназаров, М.** Фракционная сепарация твердых бидисперсных частиц в двухфазной системе/ **М. Бобоназаров**, М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Дж. Назаров// Республиканская научная конференция «Проблемы

- современной координационной химии»: тез. докл. –Душанбе: ТНУ. -2011. – С.160-161.
7. **Бобоназаров, М.** Моделирование осаждения твердых частиц в вихревом дисперсном потоке жидкости / **М. Бобоназаров**, З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов// Апрельская конф. преп. и студ. ТНУ: тез. докл.-Душанбе: ТНУ.- 2011. – С. 123.
 8. **Бобоназаров, М.** Седиментационный анализ фосфоритной муки месторождения Каратаг/ **М. Бобоназаров**, М.М. Рахимова, Б. Мирзоев // Изв. АН РТ. -Душанбе. -2013. -Т.153, № 4. -С. 98-105.
 9. **Бобоназаров, М.** Моделирование процесса перемешивания фосфоритной суспензии по фракциям / **М. Бобоназаров**, М.М. Рахимова, Б. Мирзоев //Докл. АН РТ. -Душанбе. -2013. -Т.56, № 12. -С. 979-985.
 10. **Бобоназаров, М.** Разделение и выгрузка фосфоритной суспензии по фракциям в процессе перемешивания / **М. Бобоназаров**, М.М. Рахимова, Б. Мирзоев //Докл. АН РТ. -Душанбе. -2014. -Т.57, № 2. -С.134 - 139.
 11. **Бобоназаров, М.** Получение полиаммофосфатов кальция из муки фосфоритов месторождения Каратаг / **М. Бобоназаров**, М.М. Рахимова, Б. Мирзоев //Вестник Тадж. нац. университета. -Душанбе. -2014. -1/4(153), - С. 135- 140.

Патенты:

12. Патент ТЈ 281 Республика Таджикистан, МПК (2006)С01В25/01. Способ промывания бедных фосфоритных руд / З.Н. Юсупов, Б. Мирзоев, **М. Бобоназаров** [и др.], ТНУ, НИИ промышленности.- № 0800261; заявл. 10.12.08; опубл. 10.12.09.
13. Патент ТЈ 629 Республика Таджикистан, МПК(2013)С05В1/06:3/00:7/00. Способ получения диаммофосфата кальция - Т/ З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, **М. Бобоназаров** [и др.], ООО «Бозйофт», НИИ промышленности. -1200757; заявл. 17.12.12; опубл. 02.09.14.
14. Патент ТЈ 630 Республика Таджикистан, МПК(2013)С05В1/06:3/00:7/00. Способ получения триаммофосфата кальция – Т₂/ З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, **М. Бобоназаров** [и др.], ООО «Бозйофт», НИИ промышленности. -1200758; заявл. 17.12.12; опубл. 02.09.14.
15. Патент ТЈ 631 Республика Таджикистан, МПК(2013)С05В1/06:3/00:7/00. Способ получения моноаммофосфата кальция - Т₁/ З.Н. Юсупов, М.М. Рахимова, **М. Бобоназаров** [и др.], ООО «Бозйофт», НИИ промышленности. -1200759; заявл. 17.12.12; опубл. 03.09.14.

Разрешено в печать 06.04.2016. Подписано в печать
07.04.2016. Формат 60x84 1 /16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 21

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.
E-mail: andaleb.r@mail.ru