

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ



«Қорғауға жіберілді»

БЗХТ кафедра меңгерушісі

Н.М. Жунусбекова

« » мамыр 2019 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Көк - Джон кен орнының Қаратау фосфориті, аммоний нитраты және аммоний сульфаты негізінде суспензия құрамын алу технологиясын зерттеу»

5В072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша

Орындаған

А.М. Сырғабаева

Ғылыми жетекшісі

Кусаинова М.Ж.
лектор, PhD доктор.

Норма бақылау

Ш.У. Мырзабекова

Алматы 2019

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Сыргабаева А.М.

Название: Көк - Джон кен орнының Қаратау фосфориті, аммоний нитраты және аммоний сульфаты негізінде суспензия құрамын алу технологиясын зерттеу

Координатор: Маржан Кусаинова

Коэффициент подобия 1: 1,7

Коэффициент подобия 2: 0,3

Тревога: 5

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициенты подобия 1 и 2 соответствуют нормам, наличие сигнала тревоги указывает на использование знаков из редактора документа, что не является признаком плагиата.

06.05.2019г.

Душев

Дата

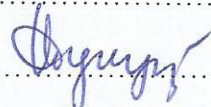
Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Автор работы Соертабаева А. М. допускается к защите, поскольку анализ отчета подобия показал отсутствие признаков плагиата

06.05.2019г.



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Сыргабаева А.М.

Название: Көк - Джон кен орнының Қаратау фосфориті, аммоний нитраты және аммоний сульфаты негізінде суспензия құрамын алу технологиясын зерттеу

Координатор: Маржан Кусаинова

Коэффициент подобия 1: 1,7

Коэффициент подобия 2: 0,3

Тревога: 5

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Копирование деталей по образцу №1 и №2
не превышает лимита

06.05.2019г



Дата

Подпись Научного руководителя

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 42 бет; оның құрамы 9 сурет, 9 кесте, және 48 әдебиеттер тізімінен тұрады.

Түйінді сөздер: фосфорит ұны, аммоний нитраты, аммоний сульфаты суспензияланған композиция.

Жұмыстың мақсаты: Көк – Джон кен орнының Қаратау фосфориті, аммоний нитраты мен аммоний сульфаты негізінде суспензия құрамын алу технологиясын зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- Көк – Джон кен орнының Аралтөбе аймағының құрамы 28% P_2O_5 тұратын фосфорит ұны мен аммоний нитраты(аммоний сульфаты), су жүйесінің $25^{\circ}C$ және $50^{\circ}C$ химиялық әсерлесуін зерттеу.

- Көк – Джон кен орнында құрамы P_2O_5 - 28% тұратын суспензиялық композицияны лабораториялық жағдайда алу технологиясын зерттеу.

Пайдаланылған әдістер: Фотоколориметрлік әдіс.

Қондырғылар: Суспензияланған композиция алуға арналған зертханалық қондырғы.

Аммиакты селитраның сулы ерітіндісінде фосфор пентаоксидінің, аммоний сульфатының және Кок-Джон (P_2O_5 -28%) кен орнындағы фосфоритті ұнның су, цитратты-еритін формаларының түзілу динамикасы зерттелді, N: P_2O_5 тең 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, $25^{\circ}C$ температурада $50^{\circ}C$ дейін. Зертханалық жағдайда суспензияланған композицияны алу технологиясы зерттелді.

РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 42 страницы; ее состав состоит из 9 рисунков, 9 таблиц и 48 списка литературы.

Ключевые слова: фосфоритная мука, нитрат аммония, сульфат аммония суспензированная композиция.

Цель работы: Исследование технологии получения суспензированной композиции на основе фосфорита Каратау месторождения Кок-Джон, аммиачной селитры и сульфата аммония.

Задачи работы:

- Исследование химического взаимодействия в системе фосфоритная мука месторождения Кок-Джон, участка Аралтобе с содержанием P_2O_5 28%, аммиачная селитра (сульфат аммония), вода, при температуре 25 °С и 50°С.

- Исследование технологии получения суспензированной композиции месторождения Кок-Джон, с содержанием P_2O_5 - 28%, в лабораторных условиях.

Использованные методы: Фотокolorиметрический метод.

Установки: Лабораторная установка для получения суспензированной композиции.

Исследована динамика образования водо-, цитратно-растворимых форм пентаоксида фосфора в водном растворе аммиачной селитры, сульфата аммония и фосфоритной муки месторождения Кок-Джон (P_2O_5 – 28%), при $N:P_2O_5$ равное 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, при температуре 25 °С до 50°С. В лабораторных условиях исследована технология получения суспензированной композиции.

ABSTRACT

The volume of the thesis is 42 pages; its composition consists of 9 figures, 9 tables and 48 references.

Keywords: phosphate rock, ammonium nitrate, ammonium sulfate suspended composition.

The purpose of the work: Investigation of the technology of obtaining a suspended composition based on phosphorite Karatau of the Kok-John Deposit, ammonium nitrate and ammonium sulfate.

Work tasks:

- Study of the chemical interaction in the phosphate rock system of the Kok-John Deposit, Araltobe section with a P_2O_5 content of 28%, ammonium nitrate (ammonium sulfate), water, at a temperature of 25 and 50°C.

- Study of the technology of obtaining suspension of the composition of the Kok-Djon Deposit, with the content of P_2O_5 is 28%, in laboratory conditions.

Methods used: Photocolorimetric method.

Settings: Laboratory setup for obtaining suspension of the composition.

The dynamics of the formation of water -, citrate-soluble forms of phosphorus pentoxide in an aqueous solution of ammonium nitrate, ammonium sulfate and phosphate rock of the Kok-John Deposit ($P_2O_5 - 28\%$), at N: P_2O_5 equal to 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, at a temperature of 25°C to 50°C. In the laboratory, the technology of obtaining a suspended composition was studied.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	6
1	Әдебиеттік шолу	8
1.1	Фосфатты тыңайтқыштар алудаға бастапқы шикізаттарға жалпы сипаттама	8
1.2	Фосфатты кендердің әлемдік қорлары	10
1.3	Фосфатты кендердің Қазақстандағы қорлары	12
1.4	Фосфатты тыңайтқыштарды алудың негізгі әдістері	16
1.5	Фосфатты тыңайтқыштарды «қышқылсыз» әдіспен алу	18
1.6	Әдебиеттік шолу бойынша талдау	21
2	Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері	23
2.1	Бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарының сипаттамасы	23
2.2	Тәжірибелік зерттеулердің әдістемелері	23
3	Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау	26
3.1	25°C және 50°C температура кезіндегі көк-жон кен орнының фосфорит ұны, аммоний тұздары, су жүйесінде өзара химиялық әрекеттесулерді зерттеу	26
3.1.1	Фосфорит ұны – аммиак селитрасы – су жүйесіндегі зерттеулерден алынған нәтижелер	26
3.1.2	Фосфорит ұны – аммиак селитрасы – су жүйесіндегі зерттеулерден алынған нәтижелер	29
3.2	Аммоний тұздары негізінде суспензияланған құрам алу технологиясын зерттеу	32
3.2.1	50°C температура және концентрациясы 65% кезіндегі Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны мен аммиак селитрасы негізінде суспензияланған құрам алу технологиясын зерттеу	33
3.2.2	50°C температура және концентрациясы 65% кезіндегі Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны мен аммиак сульфаты негізінде суспензияланған құрам алу технологиясын зерттеу	35
	Қорытынды	37
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	38

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі

Қазақстан фосфор шикізаттарына бай елдерге жатады, олар оңтүстік өңірдегі Қаратау фосфорит бассейнінде, Батыс Қазақстандағы Шилісайда (Ақтөбе облысы) шоғырланған.

Фосфат шикізаттарын қышқылдық технологиямен қайта өңдеу көп сатылы, күрделі, көп энергия ресурсы мен финанстық шығындарды талап етеді. Осылайша, мысалы аммофостың 1 т мақсатты өнімін алу үшін, 5 т фосфогипс қалдығы түзіледі. Тыңайтқыштың пайдалы әсер коэффициенті 22% аспайды.

Қазіргі кезде фосфор тыңайтқышына деген сұраныстың өсуіне байланысты сапасы жоғары өнімдер алудың қажеттігі туындап отыр. Қазақстандағы фосфат шикізаттарын қайта өңдеу мәселесі туралы жалпы жағдайды талдай келе, тыңайтқыштар өндірісінде өнімнің сапасын жоғарылату, минералды қышқылдардың шығынын төмендету, пролонгирленген фосфор тыңайтқыштарының жаңа түрін алу үшін типтік қондырғыларды қолдану туралы мәселелерді шешу бүгінгі күннің негізгі мақсаты болып отыр.

Жұмыстың мақсаты:

Көк – Джон кен орнының Қаратау фосфориті, аммоний нитраты мен аммоний сульфаты негізінде суспензия құрамын алу технологиясын зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- Көк – Джон кен орнының Аралтөбе аймағының құрамы 28% P_2O_5 тұратын фосфорит ұны мен аммоний нитраты(аммоний сульфаты), су жүйесінің 25 °С және 50°С химиялық әсерлесуін зерттеу.

- Көк – Джон кен орнында құрамы P_2O_5 - 28% тұратын суспензиялық композицияны лабораториялық жағдайда алу технологиясын зерттеу.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы: Қаратаудағы Көк-Джон кен орнының құрамы P_2O_5 - 28% тұратын фосфорит ұны мен аммоний селитрасының сулы ерітіндісінен құралған жүйені зерттеу барысында су және цитратта еритін фосфордың түзілу механизмін орнату. Суспензияланған композицияны алудың оптималды шарттары мен принципіалды алу технологиясын анықтаудың негізі болып табылатын тұрақты кіріс және шығыс параметрлерін негіздеу.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы:

Қартаудағы Көк – Джон кен орнының құрамы P_2O_5 - 28% тұратын фосфорит ұны мен аммиак селитрасы және аммоний сульфаты ерітіндісі негізінде суспензияланған композицияны қышқылсыз технологиямен алудың инновациялық потенциалы мен коммерциялық қызығушылықтың жоғары көрсеткіштерін қамтамасыз ететін зерттеу әдісі мен объектілерді дұрыс таңдау анықталды.

Су және цитратта еритін фосфаттардың түзілуінің кинетикасын зерттеудің негізінде суспензияланған композицияны алудың оптималды параметрлері орнатылды.

Суспензияланған композицияны лабораториялық жағдайда алудың оптималды технологиялық параметрлері анықталды және принципіалды технологиялық сызбасы жасалды.

Эталонмен салыстырғанда өзіндік құнының төмендеуіне байланысты экономикалық тиімділігі 8 000-10 980 тенге/га құрайды.

1 Әдебиеттік шолу

1.1 Фосфатты тыңайтқыштар алудағы бастапқы шикізаттарға жалпы сипаттама

Табиғатта фосфор басқа элементтермен қосылыс құрамында, көбінесе үшкальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ түрінде кездеседі.

Үшкальцийфосфат түрлі минералдардың (көбінесе апатиттер мен фосфориттердің), сонымен қатар жануарлардың сүйектерінің құрамына кіреді.

Апатиттер, фосфориттер және кейде жануарлар сүйектері фосфор тыңайтқыштарын алу үшін шикізат болып табылады.

Фосфатты шикізаттың сапасы құрамындағы фосфордың мөлшеріне байланысты бағаланады. Фосфордың мөлшерін P_2O_5 пайыздық өлшемімен көрсетеді, шикізат құрамында P_2O_5 мөлшері неғұрлым жоғары болған сайын, қоспа соғұрлым аз болады, сол себепті шикізаттың сапасы жоғары деп саналады.

Апатиттер жердің тереңдігінен балқыған массалардың атқылап және катаюының нәтижесінде жер қыртысында пайда болған тау жыныстарының құрамына кіреді. Бұл – жасыл түсті, алтыбұрышты кристалдар.

Фторapatит деп аталатын апатиттің химиялық құрамы $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, немесе $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ формуласымен көрсетіледі. Апатиттің құрамындағы фосфордың аз бөлігі хлормен (хлорapatит) немесе ОН гидроксилді тобымен (гидроксиapatит), ал кальций - стронцимен Sr, магнимен Mg, марганецпен Mn және сирек жер металдарымен алмастырылады.

Әдетте, апатитпен бірге әртүрлі минералдар, мысалы, Хибиндік апатитпен нефелин минералы бірге жүреді.

Қазіргі таңда фосфор тыңайтқыштарын өндіру үшін, негізінен апатит концентраты ($\text{P}_2\text{O}_5(\text{жалпы}) \approx 35-40\%$) қолданылады. Құрамында фосфордың мөлшері айтарлықтай аз фосфориттер көп жағдайда тиімділігі аз фосфор ұны түрінде қолданылады. Фосфор ұнының қышқылдық әдіспен қайта өңделуі фосфордың төмен құрамы мен емес, P_2O_5 қатынасында металл оксидтерінің [$\text{R}_2\text{O}_3=(\text{Fe}, \text{Al})_2 \text{O}_3$] мөлшерінің жоғары болуымен (0,12 мас. аспауы керек) шектеледі [1]. Төмен сапалы фосфориттерді мақсатты түрде басқа әдістермен қайта өңдейді, мысалы «селективті» қышқылдық шаймалау, комбинирленген қышқылды-термиялық өңдеу және т.б [2-5].

Фосфориттер шамамен миллион жыл бұрын су бассейндерінде минералды бөлшектер мен органикалық қалдықтардың тұнып, тығыздануының нәтижесінде қалыптасқан шөгінді жыныстар болып табылады.

Фосфориттер, апатиттер тәрізді, негізінен фторapatит минералдарынан тұрады.

Сонымен қатар, әрбір кен орнының фосфоритінің құрамында саны мен сипаты түрліше болатын қоспалар кіреді. Осындай қоспалар көбінесе кварц

кұмы, саз, кальций карбонаты, магний карбонаты, темір және алюминий тотығы, темір сульфиді және басқалары [6].

Фосфориттер өнеркәсіптік-генетикалық типтердің әр түрлілігімен сипатталады, оның негізгілері:

Пластты немесе майда түйіршікті фосфориттер құрамында алюмосиликатты және темірлі минералдардың қоспасымен фосфаттар, карбонаттар және кремнезем болуымен, пласттардың үлкен қуаттылығымен және сәйкесінше үлкен қормен сипатталады. Фосфатты шикізат өндірісіне қойылатын техникалық талаптар және химико – минералды құрамы бойынша пластты фосфориттер төрт кен типтеріне бөлінеді:

1. Бай фосфорит кендері - құрамында P_2O_5 28,7% жоғары.

Магний оксидінің мөлшеріне байланысты бұл кендер үш типке бөлінеді: төмен магнезиалы (магний оксиді 2% аз), магнезиалы (магний оксиді 2-2,5%), жоғары магнезиалы (магний оксиді 2,5% жоғары).

2. Қатарлы фосфорит кендері - құрамында P_2O_5 23 – 28,7%.

3. Кедей фосфорит кендері - құрамында P_2O_5 15 – 23%.

4. Кремнийлі кендер - құрамында P_2O_5 10 – 15%, кремнезем 40 – 50%.

Фосфориттер – фосфорқұрамды шикізаттың ең кең таралған түрі. Олар көбінесе құмның, саздың және әктің арасында болады. Олардың негізін құрайтын фосфатты емес минералды компоненттердің сипатына байланысты сары фосфориттер үш түрге бөлінеді: сазды, глауконитті және құмтасты.

Сазды фосфориттер P_2O_5 (24 – 29%)-ке әлдеқайда бай. Олардың құрамында 3 – 15% ерімейтін қалдық (кремнезем, силикаттар), 8% дейін металл оксидтері, кальцит көп.

Глауконитті фосфориттер дәстүрлі әдіспен қайта өңдеуді қиындататын алюминий және темір оксидінің көп мөлшерінен тұрады. Глауконитті фосфориттердің құрамындағы P_2O_5 әдетте 18 – 24%, кремний 20 – 33%, металл оксидтері 12-20% аралығында.

Құмтасты (немесе кремнийлі) фосфориттер құрамында түрлі минералды компоненттердің болуымен және соған сәйкес төмен сапамен сипатталады. Олар 12 – 18% P_2O_5 , 30 – 50% ерімейтін қалдықтан, 5 – 6% алюминий және темір оксидінен тұрады. Құмтасты фосфориттер КСРО фосфориттерінің жалпы қорының шамамен 60% құраған.

Құрамындағы фосфорит түйіршік түрінде карбонатты немесе кремнийлі цементпен цементтелген түйіршікті фосфориттер немесе фосфоритті құмтастар төмен сапалы (P_2O_5 7 – 16%) болып табылады және қазіргі таңда шикізат ретінде қолданылмайды.

Фосфориттер фосфотизацияланған ракушкаға бай кварц құмы мен құмтастан тұрады. Кені – кедей (P_2O_5 мөлшері 3 – 12%). Химиялық қайта өңдеу үшін шикізат ретінде қолданылатын концентратты алуда жақсы байытылады.

Қалдық – метасоматикалық фосфориттер ауа-райының бұзылуына байланысты фосфор құрамды жыныстар болып табылады. Олар P_2O_5 –тің орташа мөлшері 15 – 20% болатын күрделі және тұрақсыз химиялық, минералогиялық және гранулометриялық құрамымен сипатталады [7].

1.2 Фосфатты кендердің әлемдік қорлары

Қазіргі кезде Қаратау бассейні, Шилісай, Вятско – Камск, Полпи, Балтық елдері кен орындарының фосфаттары, ал шетелдің фосфатты кен орындары Марокко, Алжир, Сирия, АҚШ (Флорида), сонымен қатар Харанур және Буренхан кен орындарының фосфатты шикізаттары өндірісте кең қолданылады [8,9].

Ресей әлемдегі ең үлкен фосфатты ресурсты шикізат потенциалының біріне ие. 20 апатит және 32 фосфорит есепке алынған балансты қор жалпы 1,3 млрд. т (P_2O_5 санағанда), әлем бойынша 7,6% құрайды. Оның ішінде зерттелгені – 972 млн. т., алдын ала бағаланғаны – 315 млн.т. Отандық фосфор шикізат базасының ерекшелігі оның құрылымында апатиттің фосфориттерден көп болуы (833 млн. т P_2O_5 және 211 млн. т P_2O_5 зерттелген қорға сәйкес). Бөлінген жер қойнауында мемлекеттің фосфатты шикізатының 35% қоры бар. Бөлінбеген жер қойнауында апатиттің 10 кен орны (52,6% қоры) және 25 фосфорит кен орны (шамамен 82% қоры) бар. Ресейдегі фосфор пентоксидінің болжамды ресурстары 01.01.2003 жылғы жағдайы бойынша 690 млн. т. бағаланды, жартысынан көбі Р1 категориясына жатады. Фосфоритті кендерде 433,8 млн. т, ал апатитті кендерде - 256,3 млн. т. шоғырланған [10].

Фторапатиттің көп шоғырланған жері болып – шығу тегі магматикалық Хибиндік тундрада (Кольский жартыаралы) орналасқан кен орны саналады. Бұл жерде апатит – нефелин кенінің алты кен орны шоғырланған: Кукисвумчоррск, Юкпорск, Расвумчоррск, Саамск, Куэльпорск және Ено-Ковдорск, оның ішінде бастапқы үшеуі басқарылады. Кукисвумчорр тауында кен орнының қуаты 200 м жетеді. Ол екі зонадан тұрады: жоғарғысы бай (70-80 м), жыныстың құрамында P_2O_5 орташа мөлшері 29,1% және төменгісі кедей (120-130 м) P_2O_5 мөлшері 18%.

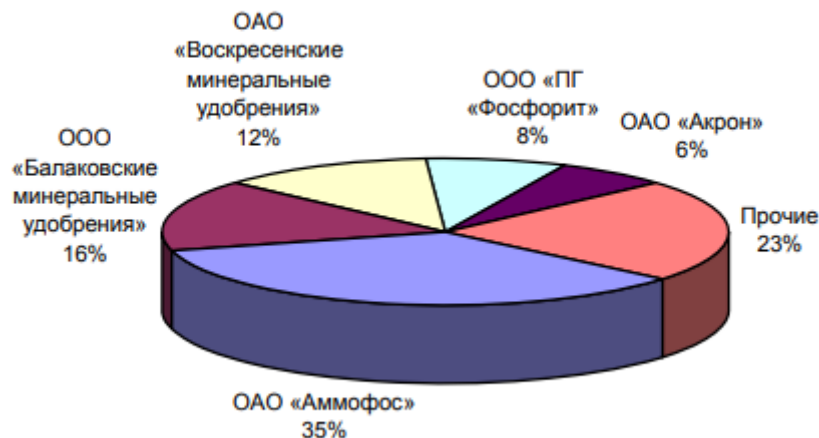
Юкспор кен орнының кендері 9,5-тен 21,8% - ға дейін P_2O_5 құрайды. Кен денесінің тік қуаты 180 м жетеді.

Расвумчорр кен орны екі бөлімшеден тұрады. P_2O_5 орташа мөлшерленген құрамы 19,4-19,55% құрайды. Өңдеу ашық тәсілмен жүргізіледі (Апатит циркі бөлімшесінде).

Хибин кен орындарын пайдаланудың бастапқы кезеңінде құрамында 32-34% P_2O_5 бар кен өндірілді. 35 жылдан астам уақыт бойы "Апатит" комбинаты барланған бөлімшелерден бай кен өндіріліп келді. Қазіргі уақытта өндіруші кендегі P_2O_5 орташа құрамы 17,5-18% құрайды. Бұл кен бай кендер сияқты флотациямен жоғары сортты концентратқа оңай өңделеді. Құрамында кемінде 39,4% P_2O_5 бар. "Апатит" комбинатының өнімділігі 1967 жылы 8,7 млн. т концентратты құрады, ал 1970 жылы 14,5 млн. т концентратқа дейін өседі.

Коль апатит концентраты тыңайтқыш өндіру үшін әлемдегі ең үздік шикізат болып табылады. ЭӨКК (экономикалық өзара көмек кеңесі) және басқа да елдеріне көп мөлшерде экспортталады. Сондай-ақ, Ено-Ковдорск кен орнындағы апатит-магнетит кендерінің өнеркәсіптік маңызы бар.

Олардан темір концентратын магнитті айырып алғаннан кейін құрамында шамамен P_2O_5 10,5% болатын қалдықтар қалады. Соңғыларынан одан әрі байытумен құрамында P_2O_5 25-35% бар концентраттар алынуы мүмкін (1.1-сурет) [6].



Сурет 1.1. 2005 ж. апатит концентратын пайдаланатын және өндейтін ресейлік кәсіпорындар, %

Ресейден басқа апатит кен орындары Украинада орналасқан, онда апатит кенінің жиынтық қоры 1904,0 млн т ($65,5$ млн т P_2O_5) құрайды. Фосфорит кен орындары: Украинада фосфорит кенінің жиынтық қоры 192,2 млн.т ($4,3$ млн. т P_2O_5), Беларусь Республикасында – 61,6 млн. т (5 млн. т P_2O_5), Өзбекстанда – 303,6 млн. т ($57,7$ млн. т P_2O_5) және Қазақстанда – 4011,7 млн. т ($780,8$ млн. т P_2O_5) құрайды. [11].

Шет елдерде фосфоритті темір кендерімен байланысқан апатит кендерінің магмалық кен орындары Солтүстік және орталық Швецияда орналасқан. Фосфор кеніндегі апатит мөлшері 8-13% құрайды. Оңтүстік Африка Республикасында контактты апатиттер кен орны бар (пироксендерден-apatитті жыныстардан 34-40,5% P_2O_5 құрамы бар таза апатитке дейін). Канадада және Оңтүстік Норвегияда апатиттердің шағын гидротермальды кен орындары белгілі. Норвегиялық кендер 40-41, 8% P_2O_5 дейін. Апатиттің гидротермалдық кен орындарының арасында құрамында 34,4-42,6% P_2O_5 бар Испаниядағы шоғырлар ең үлкен маңызға ие. Қытайдағы ұқсас кен орындары (Цзянси провинциясы) марганец кендерімен байланысты; жөнелтілетін(отгружаемая) кенде 33% P_2O_5 бар. Апатиттердің ірі кен орындары Бразилияда (Минас-Жерайс) және Угандада (Шығыс Африка) бар.

Солтүстік Африканың кен орындары қабаттық түрге жатады. Көптеген жерлерде фосфорит ашық әдіспен өндіріледі. Кен құрамында 23-33% P_2O_5 және 1-2% R_2O_3 бар және байытусыз пайдаланылады. АҚШ-та ең үлкен

фосфориттер бар. Құрамында 18,4 – тен 34% - ға дейін P_2O_5 және 1,5-3% R_2O_3 фторидтер бар. Төмен пайызды кендер байытылады.

Теннеси кен орындарының кендерінде 16 – дан 23,8-29,8% - ға дейін P_2O_5 және 5% R_2O_3 бар. Оңтүстік Каролиндегі кен орындарының фосфориттерінде шамамен 26,6% P_2O_5 бар. Жартасты таулардың етегінде (Юта, Айдахо, Вайоминг және Монтана Штаттары) орташа құрамы P_2O_5 32,1% және R_2O_3 2-3% фосфоритті қабаттар орналасқан. Фосфаттардың сапасы өте жоғары (P_2O_5 36,7-41,2% дейін). Фосфаттардың әлемдік геологиялық қоры шамамен 475 млрд. т. тең, яғни шамамен 66 млрд.т P_2O_5 [6].

1.3 Фосфатты кендердің Қазақстандағы қорлары

Ақтөбе кен орнын зерттеу мен игерудің басталуы Ф. Ю. Левинсон-Лессинг зерттеулерімен байланысты. 1889 жылы Санкт-Петербург табиғи сынаушылар қоғамы Мұғалжар тауларын зерттеу үшін экспедицияны жарақтады. Экспедицияға қатысушылардың бірі Ф. Ю. Левинсон-Лессинг 1890 жылы экспедиция жинақтаған материалдарды жарыққа шығарды. "Қырғыз даласының топырақтары туралы жазбалар" жұмысында автор былай деп жазады: "Тамды және Темридің қараңғы, қара, құмайт топырағы қара шірікке ұқсайды, алайда, өте қатты ерекшеленеді және оның симптомы аздаған қара галеоционды, бор жүйесінің белемнит және пластиналы губка қалдықтарын табуға болатын, фосфорит түзілуінде жиі дөңгелектенуі. Бұл топырақ қираған борлы фосфоритті шөгінділерінде жататыны күмәнсіз" [12].

1959 – 1963 жылдардағы зерттеулердің нәтижелерін көрсететін қазақстандық ғалымдардың жұмыстарында [13-14] Ақтөбе Орал өңірінің фосфориттерін зерттеуде маңызды қадам жасалды. Алғаш рет бұл ауданда фосфорит көлемі бойынша фосфориттің жекелеген шоғырлары емес, кең фосфорит бассейнінің болуы туралы болжам айтылады. Бұдан басқа, Елек өзенінің алқабында фосфориттерді зерттеу нәтижелерін Ақтөбе Приуральяның басқа аудандарының фосфорит қоры бойынша қолдағы қысқаша мәліметтермен салыстырған кезде ең ірі Богдан кен орнының кен шоғырынан едәуір асып түсетін фосфорит шоғыры туралы болжам жасалды. 1962-1963 жж. Елек өзенінен батысқа қарай осы ауданда республиканың геологтары Шилісай кен орнының басты шоғырын, сондай-ақ бірнеше ұсақ кен орындарын ашқан. Осылайша, В. Г. Сагунов жалпылаған Ақтөбе Приуралья аумағындағы фосфорит жалпы қорын бағалау бойынша кешенді зерттеулер, осы ауданда Ақтөбе атауын алған фосфоритонозды бассейнің бар екенін растады.

Қазіргі уақытта Ақтөбе фосфоритті бассейнінде 20-дан астам ірі фосфоритті кен орындары анықталды. Ең ірі кен орындарының бірі Шилісай. Тау-кен фосфориттерінің негізгі жынысты түзуші минералдары кварц (50%) және фторкарбонатит (30%) болып табылады, ол $Ca_{10}P_4S_{1,2}O_{22,8}F_2(OH)_{1,2}$ курскитінен тұрады. Фосфориттің құрамына сондай-ақ кальцит, кварц, дала

шпаты, темір гидроксидтері, глауконит, гипс және органикалық заттар кіреді. Шилісай фосфориттеріне Қаратау фосфориттері сияқты минералдардың өзара өсуі тән. Олардағы P_2O_5 мөлшері бар болғаны (9-10)% – ға жетеді, бұл Қаратау фосфоритімен салыстырғанда айтарлықтай төмен (18% және одан жоғары). Алайда фосфориттердің құрылымдық түрі, зиянды қоспалардың (бір жарым тотықты және көміртегі диоксиді) аз мөлшері кенді байытуға мүмкіндік береді, бұл Шилісай кен орнының табиғи фосфаттарын өндеудің ұтымды жолдарын іздеуде өте маңызды [7].

Орталық Қызылқұмның фосфориттері өткен ғасырдың 60-жылдары ғалымдардың назарын аударды [15-19]. Олар түйіршікті-дендритті генетикалық түрге жатады және фосфат мергельдермен бөлінген бірнеше қабаттардан тұратын бір немесе бірнеше фосфоритті көкжиектерді құрайды. Орталық Қызылқұм фосфориттерінің бұрынғы КСРО елдерінің фосфорит кен орындарының арасында аналогы жоқ және фосфориттердің жаңа өнеркәсіптік түрін ұсынады [20].

Күкіртті фосфатты кендердің минералогиялық зерттеулері олардың біртектілігін көрсетті. Фосфатты минералдар жыныстың 10-нан 90% - ға дейін құрайды. Фосфатты емес минералдардың құрамы кальцит (20-50%), монтмориллонит, гидрослюд, палыгорскит, гидрогетит (0,1-15%), гипс (5-10%), пирит (0,1-25%), кварц (0,1-70%), опал және халцедон (0-55%), глауконит (іздері), турмалин, цирконнан тұрады. [21, 22, 23]. Темір барлық жыныстарда аз мөлшерден 12% дейін кездеседі және негізінен гидроксидті, сирек сульфид түрінде болады [7].

Қызылқұм фосфориттері құрамында CO_2 жоғары болуымен, кейбір үлгілерінде 27% және одан да көп мөлшерде болуымен сипатталады. Азот (патша арағы) пен тұз қышқылдарының қоспасындағы ерімейтін қалдық мөлшері Қаратау фосфориттеріне қарағанда бірнеше есе төмен және 1-2% - дан аспауы мүмкін. Фосфорит құрамында органикалық заттар (0,2-1,0% және одан жоғары), Ni, Mn, Co, Cu аз мөлшері бар. Органикалық заттардың құрамдас бөліктері-битумоидтар, гумин қышқылдары, ерімейтін органикалық зат [23].

Осылайша, осы фосфориттердің құрылымы органикалық-селитті-түйіршікті [24] орта минералогиялық құрамы (мас. %): франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5-8,0; гидрослюдалы минералдар және дала шпаты – 4,0-4,5; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит – 1,0; органикалық зат – оеоло 0,5 [25].

Фосфор қоры бойынша, P_2O_5 -ке қайта есептегенде, Қаратау бассейні ТМД елдеріндегі ең ірі болып табылады. Жалпы баланстық қорлар 1729 млн.т құрайды, ал болжамдарды есепке алғанда - P_2O_5 3 млрд. т. астам. Қаратау фосфориттері қабаттық майда түйіршікті фосфориттер тобына жатады және түсі қою сұрдан қараға дейін тығыз, мықты плиткалы жыныстар болып табылады.

Қаратау фосфоритті бассейнінің аумағында 45 кен орны анықталды, кендердің негізгі өнеркәсіптік қорлары бес негізгі: Шолақтау, Ақсай, Жаңатас, Көкжон және Көксу кендеріне шоғырланған. Қаратау бассейнінің фосфорит кендерінің үш негізгі өнеркәсіптік түрі бар: бай, қатардағы және

кедей. Бай фосфоритті кендер бірқатар кен орындарының (Жаңатас, Көкжон және т.б.) жер үсті аймақтарында дамыған және орташа алғанда 28-30 P₂O₅, 7-10 % SiO₂, 4 -8 % CO₂, 47 % CaO, 2,5-3,5 %-ға дейін MgO, 1-1,5 % Fe₂O₃, 1 %-ға дейін Al₂O₃ құрайды және қышқыл әдісімен тікелей өңдеу үшін жарамды. Қатардағы фосфоритті кендердің құрамында 21-25% P₂O₅ бар. Ондағы басқа компоненттердің сандық арақатынасы тұрақсыз. Көкжон және Ақсай кен орындарының кендері карбонаттардың жоғары болуымен (8-10% CO дейін) және кремнеземнің салыстырмалы төмен болуымен (10-15% SiO₂) ерекшеленеді. Шолақтау, Жаңатас, Көксу және ішінара Ақсай кен орындарында ерімейтін қалдықтың жоғары болуымен (15-25 %) және аз карбонаттылығымен (5-7% CO₂) сипатталатын карбонатты-кремнийлі, кремнийлі және пелитоморфты-кремнийлі кендер дамыған. Кедей фосфоритті кендер құрамында 18-21% P₂O₅, 25-30% SiO, 5-7 %, CO₂ 2-2,5% Fe₂ O₃, 1-2% Al₂O₃ бар кремнийлі-шиферлі жыныстар және құрамында 18-20% P₂O₅ және 30-40% SiO₂, [26] бар кремнийлі-фосфатты жыныстардан тұрады.

Бассейнде кен өндіру ашық және жер асты тәсілдерімен жүргізіледі. Қаратау бассейнінде жылына 19,2 млн.т кен өндіру үшін төрт ашық және екі жерасты кен орны жұмыс істейді. Өндірілген кенді қайта өңдеу үшін жалпы қуаты жылына 20 млн. т. болатын он кен дайындау өндірісі құрылды. Бұл ретте Жаңатас кен орнында жылына 6 млн фосфорит өндіріледі [26].

Қаратау фосфоритінің негізгі химиялық және минералогиялық құрамы 1- кестеде келтірілген [27].

Кесте 1.1 – Қаратау фосфоритінің химиялық, минералдық құрамы

Кен орны	Химиялық құрамы								
	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	CaO
Жаңатас	0,2	0,3	1,3	1,2	6,9	18,9	18,3	3,8	18,3
Шолақтау	0,7	0,3	2,5	2,0	7,1	17,0	16,2	3,9	16,2
Көксу	0,1	0,9	2,5	2,0	5,9	22,1	18,2	3,1	16,1
Ақсай	0,2	0,7	2,1	1,7	7,9	18,3	16,1	3,3	16,1
Көкжон	1,1	1,7	1,6	0,8	4,3	24,4	20,1	3,91	20,1
	Минералдық құрамы								
Жаңатас	Фторкарбонатапатит, кварц, кальцит, дала шпаты, пирит								
Шолақтау	Фторкарбонатапатит, кварц, кальцит, биотит, доломит, пирит								
Көксу	Кварц, кальцит, дала шпаты, фторапатит, лимонит								
Ақсай	Фторкарбонатапатит, лимонит, сілтілік амфибола, натрий шпаты, кальций шпаты, эгирин								
Көкжон	Фторапатит, биотит, доломит, лимонит, сілтілік амфибола, барий сульфаты, барий шпаты								

Қаратау бассейні кендерінің минералдық құрамы, алюмосиликатты және темір минералдарының қоспасы бар кремнезем фосфаты және карбонаттардың болуымен сипатталады. Бассейннің көптеген кен

орындарының кендерінде фосфатты зат $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F},\text{OH})_3$ аралас фторкарбонатапатиті түрінде кездеседі, тек Шолақтау кен орнының кендерінде $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ құрамды фторапатитінің елеулі мәні бар. Фосфаттың негізгі массасы фосфатты дәндерде шоғырланған, оған микроқосынды түрінде доломит және кальцит кіреді. Бұл минералдар фосфатты – кремнийлі шиферлердің негізгі құрамдас бөлігі болып табылады, сондай-ақ жыныстағы жолақтарды толтырады. Ерімейтін қалдық минералдары негізінен халцедон мен кварц болып табылады. Халцедон кремнийлі жыныстар цементінің құрамына кіреді және фосфатты дәндердің микроқосындысын құрайды. Метаморфизденбеген кеннің құрамына кіретін алюмосиликатты минералдардан калийлі дала шпаттары мен магний силикаттары қосылған гидрослюдалар басым. Жыныстың жалпы массасында далалық шпаттардың мөлшері 2-3% – дан, магнезиалды силикаттар - 0,3-0,5% - дан аспайды. Силикатты жыныстардан жасалған Шолақтау кен орнының метаморфизденген кендерінде тальк, тремолит, диоксид, серпентин және алюмосиликаттардың болуы тән. Жоғарғы горизонттарда жолақтар мен ұялар түрінде гипс кездеседі.

Қаратау фосфориттерінің химиялық – минералогиялық құрамының біртекті болмауы мен құрылымдық ерекшеліктері олардың физика – механикалық қасиеттеріне де әсер етеді. Жалпы Қаратау бассейнінің фосфатты шикізаты кендерде фосфор оксидінің (V) салыстырмалы жоғары (24-26%) болуымен, магний қосылыстары мен карбонаттардың жоғары болуымен сипатталады.

Тереңдігі тек қана (6-8)% P_2O_5 құрайтын хибин апатиттеріне қарағанда Қаратау фосфориттері олардың құрамындағы минералдардың өзара өсуімен сипатталады. Барлық бассейн бойынша және негізгі бумалар шегінде химиялық құрамның ауытқуы оларды фосфат-түтік өнеркәсібінің алдыңғы даму кезеңдерінде басқа кендерде жақсы игерілген классикалық қышқылдық тәсілдермен өңдеуді қиындатқан.

Осылайша, Қаратау фосфориттерінің химиялық және минералогиялық құрамының ерекшеліктері оларды тыңайтқыштар мен жемдік фосфаттарға қайта өңдеу саласындағы ғылыми зерттеулердің бағыттарын анықтады. Сонымен қатар, Қаратау фосфорит кен орнын игеру 1960-1970 жылдары елдің фосфор өнеркәсібінің жылдам дамуына негіз болды. Фосфориттерді байыту бойынша қиындықтарға байланысты фосфат шикізатының ұсақ фракциясын сары фосфорға қайта өңдеу технологиясын жасау қажеттілігі туындады. 1970 жылдары мұндай технология әзірленді және оның негізінде жаңа Жамбыл фосфор зауыты салынды, онда шикізатты дайындау қатты отынның жануы есебінен фосфориттерді агломерациялау (жентектеу) әдісімен жүргізілді. Жаңа Жамбыл фосфор зауыты әлемдегі агломератта жұмыс істейтін фосфор өнеркәсібінің жалғыз кәсіпорны болды.

Алайда Қаратау бассейнінің шикізат ресурстарын игеруге қарай өндірілетін кендердің сапалық сипаттамасы айтарлықтай өзгерді, соның нәтижесінде одан әрі өңдеу үшін жеткізілетін шикізаттың құрамында фосфор тотығы (V) аз болды. Қаратау фосфорит шикізатын жеткізу құрылымы

жылдан жылға сапасы төмен фосфориттердің үлес салмағын арттыру есебінен өзгерді. Кедей фосфориттерді қайта өңдеуге көшу технологиялық үрдістердің экономикалық тиімділігінің төмендеуіне және басқа да қиындықтарға әкеп соқтырды, бұл ғалымдардан жаңа техникалық шешімді талап етті [7].

1.2-суретте 1998-2003 жылдары Қазақстанда фосфат шикізатын өндіру диаграммасы ұсынылған (100% P₂O₅ қайта есептегенде мың т.)



Сурет 1.2. 1998-2003 жылдары Қазақстанда фосфат шикізатын өндіру диаграммасы.

1.4 Фосфатты тыңайтқыштарды алудың негізгі әдістері

Фосфат шикізатын тыңайтқыштар мен азықтық фосфаттарға қайта өңдеу әдістерін көптеген схемалардың негізіне жатқызып, үш топқа бөлуге болады: біріншісі фосфаттардың ыдырауының термиялық процестері жатады, екіншісі – фосфат затының ыдырауы үшін минералды қышқылдарды және үшіншісі – біріктірілген қышқылдық-термиялық процестерді қолданатын процестер.

Табиғи фосфаттарды тыңайтқыштарға және ауыл шаруашылығын химиялаудың басқа да өнімдеріне өңдеудің термиялық әдістері фосфат шикізатын қайта бөлудің басқа әдістерінің арасында үлкен орын алады. Олардың дамуына болат балқытуда пайда болатын томасшлакты пайдалану түрткі болды. XIX ғасырдың соңында ағылшындық Томас Джилкрист болашағы жоқ фосфатты темір кендерін құрамында фосфоры төмен жоғары сапалы болатқа қайта өңдеу әдісін патенттеді, оның негізгі бөлігі шлакқа ауыстырылды. Шлактағы фосфор суда еритін формада болады, бірақ оны өсімдіктер жеңіл сіңіреді.

КСРО-да отандық фосфориттерді термофосфаттарға жоғары температуралы өңдеу бойынша алғашқы тәжірибелерді 1909-1910 жж. Мәскеу ауылшаруашылық институтында академик Д.Н. Прянишкovanың басшылығымен М. М. Вишнеvский, В. И. Сазанов және Н. А. Успенский

жүргізген [28]. Сонымен қатар осы бағытта Казан университетінің агрономиялық кабинетінің қызметкерлері А.Н. Остряков және Б.И. Горизонтов жұмыс істеді [29 – 31].

Қазақстанда термофосфаттар бойынша жұмыстар 1936 жылы Қаратау тауларында фосфориттердің ірі кен орны ашылғаннан кейін басталды және олар ҚазКСР ҒА академигі А. Б. Бектұровтың есімімен байланысты. Алғашқы эксперименттер КСРО ҒА Қазақ филиалының Химия – металлургиялық институтының зертханасында [32-33], кейін Қазақ Ғылым Академиясының Химия ғылымдары институтында жүргізілді [34].

А. Б. Бектұров Қаратау фосфориттеріне арналған мәліметтермен салыстырғанда таза тұздарда термофосфаттар алу процесінің химиясын зерттей отырып, термофосфаттар құрамына фосфаттардың үш түрі кіреді деп есептейді [35]:

1. Суда еритін фосфаттар.
2. Лимон қышқылының әлсіз ерітіндісінде еритін фосфаттар.
3. Ешқайсысында ерімейтін фосфаттар.

Автордың айтуынша, мөлшері аз - суда еритін фосфат болып натрий фосфаты саналады. Ерімейтін фосфат-оптикалық қасиеттері мен кристалдық құрылымы бар апатит немесе апатит тәрізді фосфат. P_2O_5 лимонда еритін формада кездесетін пісіру өнімдерінің негізгі компоненті - қос кальцийнатрийфосфат.

Табиғи фосфаттардың минералдық қышқылдармен ыдырауы фосфорлы ксилотты және құрамында фосфор бар тыңайтқыштарды алу әдістерінің негізгі тобын құрайды. Неміс химигі Ю. Либих сүйектерді күкіртқышқылды өңдеу арқылы "қарапайым суперфосфат" деп аталатын фосфорлы тыңайтқыштарды алудың әдісін ұсынған. Кейіннен бұл әдіс классикалық болды және табиғи фосфаттарды өңдеуде кеңінен қолданыла бастады. Шын мәнінде, табиғи фосфаттардың әрбір жаңа кен орны бастапқыда фосфат шикізатын күкірт қышқылды өңдеуге тарту мүмкіндігі тұрғысынан зерттелінді. Қаратау фосфорит кен орны да осылайша зерттелінген.

1962 жылы басталған полигалит пен экстракциялық фосфор қышқылын пайдалана отырып, күрделі азот-фосфор-калий-магний тыңайтқыштарын алу әдісін әзірлеу бойынша зерттеу нәтижелері қызығушылық танытады [36-37]. Сонымен қатар, Қаратау фосфориттерінен клинкерлік әдіс бойынша алынған ЭФҚ пайдаланғанын атап өткен жөн. Дегидратты әдіс бойынша алынған қышқыл құрамында калийді кремний фторлы калий түрінде қатты фазаға ауыстыратын 1,2-1,3% фтордың болуына байланысты полигалитті ерітуге жарамсыз. Полигалитке келетін болсақ, шамамен 85% галит қоспасынан (NaCl) тұратын полигалит ($K_2SO_4 \cdot Mg_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) жергілікті Желян кен орнының тұзын пайдаланған. Аталған кен орнының тұздарын тыңайтқыш ретінде пайдалану кенде әсер ететін заттардың төмен болуына байланысты (10 – 12% K_2O және 5 – 6% MgO) орынсыз. Сондықтан да қазақстандық химиктер төрт қоректік компонентті: азот, калий, фосфор және магний, полигалиттің фосфор қышқылында көбеюі негізінде, кейіннен өнімді газ тәрізді аммиакпен аммонизациялай отырып, күрделі тыңайтқыш алу

тәсілін таңдап алды. Бұл әдіс 56 – 58% қоректік заттан тұратын NPK Mg – тыңайтқышын алуға мүмкіндік берді.

Қазақстандық ғалымдардың фосфатты және полигалит кендерін өңдеудің қышқылдық әдісі бойынша зерттеулерін қорытындылай келе, кейбір зерттеулер технологиялық схемаларды әзірлеу деңгейіне дейін ілгерілегенін, алайда олар өндіріске енгізілмегенін атап өту қажет. Басқа зерттеулер бастапқыда белгілі бір практикалық міндеттер қойғанымен, физика – химиялық процестерді зерттеу деңгейінде қалды. Біздің пікірімізше, әрбір зерттеу логикалық аяқталуы тиіс. Бұл жағдайда ғылыми зерттеулердің қисынды соңы әдістің өндіріске енгізілуі болуы тиіс еді.

Қазақстандық ғалымдардың фосфориттерді қышқылдық – термиялық өңдеу саласындағы зерттеулері аса қызығушылық тудырады. Біріншіден, Республика ғалымдары КСРО-да осы саланың пайда болуының бастауында тұрған; екіншіден, осы бағыттағы зерттеу Қазақстанда ғасырдан астам уақыт бойы жалғасып, одан әрі жалғасын тауып жатқан, жетекші ғалымдардың пікірінше, "болашақтың тәсілі" қышқылдық – термиялық өңдеу болып саналады [38]. Үшіншіден, ҚазССР ҒА химия ғылымдары институты бірнеше рет фосфаттар бойынша Бүкілодақтық кеңестер мен конференциялардың ұйымдастырушысы болды, бұл мамандардың осы салада жұмыс істейтін қазақстандық ғалымдардың беделін мойындағанын куәландырады.

1.5 Фосфатты тыңайтқыштарды «қышқылсыз» әдіспен алу

Берілген жұмыста [39] қышқылдық әдістің қышқылсыз әдістен басты айырмашылығына тоқталып өткен. Құрамында фосфор бар тыңайтқыштардың басым көпшілігі қазіргі уақытта қышқылдық әдістермен алынады, ол үшін күкірт, фосфор немесе азот қышқылдарының химиялық энергиясын пайдаланады. Фосфат шикізатын қышқылмен өңдеу әдістері бірқатар елеулі кемшіліктерге ие, атап айтқанда: бастапқы шикізаттың сапасына қойылатын жоғары талаптар, көп сатылылығы, пайдаланылатын жабдықтың коррозиялық төзімділігіне қойылатын талаптар, құрамында фтор бар газдарды ұстау қажеттілігі, кәдеге жарату қиын қалдықтардың (мысалы – фосфогипс) пайда болуы.

Фосфориттердің барланған қорларының басым бөлігі қышқылды қайта өңдеу талаптарын қанағаттандырмайды және мұндай төмен сұрыпты фосфат шикізатының кен орындары кеңінен таралғанның өзінде аз мөлшерде пайдаланылады.

Вятско-Камск кен орнының фосфориттерін өңдеудің дәстүрлі қышқылдық технологияларын пайдалану мүмкін, бірақ келесі жағдайлардың салдарынан экономикалық тиімсіз:

1. Фосфор ангидридiнiң (P_2O_5) құрамы 22-23% массадан аспайды, бұл қышқыл бойынша шығыс нормаларын арттыруға және қышқылдық ыдырау процесiнiң өзiндiк құнын арттыруға әкеледi.

2. Жоғары концентрацияларда "жартылай тотықтар", негізінен Fe_2O_3 және Al_2O_3 бар, олар 30% - ға дейін фосфор ангидридін өсімдіктермен сіңірілмейтін пішінге байланыстырады, бұл шикізат тоннасына тауар өнімінің шығуын тағы азайтады [40].

Жоғарыда айтылғандарға байланысты НРК тыңайтқыштарында төмен сұрыпты фосфориттерді қайта өңдеу технологияларында фосфаритті құрайтын фосфатты механикалық активтендіру мүмкіндігін зерттеу үлкен ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады.

Біздің зерттеулеріміздің [39] мақсаты Вятско-Камск фосфорит ұны (ВКФҰ) негізінде "құрғақ" қышқылсыз әдіспен кешенді тыңайтқыштар алудың оңтайлы технологиялық режимін анықтау болып табылды. Зерттеу [39] міндеттері:

1) өнеркәсіпте кеңінен қолданылатын диірмен-активаторларда ВКФҰ-ны механикалық өңдеу кезінде оның белсендірілуін зерттеу;

2) екі және үш компонентті тыңайтқыш композицияларды дайындаудың әртүрлі тәсілдері кезінде P_2O_5 ВКФҰ сіңірілетін нысаны құрамының өзгеруін зерттеу;

3) аграриялар талап ететін және құны бойынша қолжетімді кешенді тыңайтқыштардың ассортименттік қатарын кеңейтетін кешенді тыңайтқыштардың маркаларын ұсыну.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде [39] аралас және күрделі аралас кешенді тыңайтқыштардың негізгі маркаларының құрамына кіретін компоненттердің арасында ең белсендіретін қабілетке ие аммоний сульфаты болып табылады.

Келесі кешенді тыңайтқыштардың теңдестірілген маркалары алынды:

- белсенді емес ВКФҰ қолданғанда: 7:6:7; 10:6:10; 7:5:7; 8:5:8;
- белсендірілген ВКФҰ негізінде: NP-10:9 аммоний сульфатын пайдаланған кезде, 9:8 карбамидті қолданған кезде; РК - 9:12; НРК– 8:8:8, 10:8:10 карбамид қолданған кезде.

- үш компонентті қоспаларды механикалық химиялық активтендіру кезінде: НРК 8:8:8 аммоний сульфатын пайдалану кезінде; 10:8:10 карбамидті пайдалану кезінде.

Орындалған зерттеу кешені [41] НРК тыңайтқыштарын өндірудің қалдықсыз және экологиялық қауіпсіз технологиясын әзірлеудің алғышарты болып табылады. Төмен сұрыпты фосфат шикізатын кешенді минералдық тыңайтқыштар өндірісіне тарту фосфат-шикізат базасын айтарлықтай кеңейтуге және жұмыс істеп тұрған өндірістерді қайта жаңартуға күрделі салымдардың ең аз көлемі бар кең ассортименттік қатардағы тыңайтқыштарды алуға мүмкіндік береді.

Әдеби мәліметтерді талдау фосфориттерді өңдеудің мынадай негізгі бағыттарын анықтауға мүмкіндік береді: өндірісте апатитті концентратпен қатар экстракциялық фосфор қышқылын, суперфосфатты, азот қышқылды сороды пайдалану [42]; фосфат шикізатының минералдық қышқылдардың төменгі нормасымен ыдырауы [43]; фосфоритті ұнды сары фосфориттер түрі негізінде дайындау [41]; фосфориттерді "құрғақ" немесе "ылғалды"

механикалық активтендіру (МХА), оның ішінде минералды немесе органикалық қосындылармен қоспаларда фосфориттерді пайдалану [44].

Зерттеудің [45] мақсаты - Қаратау бассейнінің Жаңатас кен орнындағы фосфорит негізінде "құрғақ" механохимиялық активтендіру арқылы кешенді тыңайтқыштарды алудың оңтайлы технологиялық режимін орнату. Зерттеу міндеттері: фосфордың қосылыстарының игерілетін түрге өту дәрежесіне механикалық әсер ету типінің әсерін зерттеу; фосфоритте P_2O_5 сіңетін түр құрамының екі және үш компонентті тыңайтқыш композицияларды алу тәсіліне тәуелділігін анықтау.

Қарастырылған жұмыста [45] классификациялық камераны қолдану арқылы да, онсыз да дисмембратордағы фосфоритті механикалық химиялық активтендіру процесі зерттелді. Ротордың айналу жиілігі 1500-ден 3500 айн/мин-ге дейін өзгерді. Активатор ретінде дисмембраторды пайдалану кезінде фосфориттің дисперсиялығының айтарлықтай ұлғаюымен қатар P_2O_5 сіңетін формасының құрамы шамалы өзгеретіні анықталды. Үлгілерде сіңетін P_2O_5 ең көп мөлшері (6,9 мас. %) ротордың айналу жиілігі 1500 айн/мин болғанда белгіленді, ротордың айналу жиілігі одан әрі ұлғайған кезде сіңетін P_2O_5 құрамының төмендеуі байқалды. Классификациялық камерасын қолдану әсері елеусіз [46; 47].

Жүргізілген зерттеулер [45] нәтижесінде белсендірілген фосфориттерді пайдалану кезінде белсендірілмеген фосфоритті пайдалануға қарағанда P_2O_5 сіңірілетін нысанға ауысу дәрежесі 2-10% - ға жоғары екендігі анықталды. Аралас және күрделі аралас кешенді тыңайтқыштардың негізгі маркаларының құрамына кіретін компоненттердің арасында белсендіретін қабілеттілікке ие аммоний сульфаты бар екендігі дәлелденген. Орындалған зерттеу кешені оңтайлы жағдайларда "құрғақ" әдіспен сіңетін қалыпқа 60%-дан астам P_2O_5 фосфорит ауыстырылуы мүмкін деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді, бұл НРК-тыңайтқыштарды өндірудің қалдықсыз және экологиялық қауіпсіз технологиясын әзірлеу үшін алғышарт болып табылады, ал төмен сұрыпты фосфат шикізатын кешенді минералдық тыңайтқыштарды өндіруге тарту фосфат шикізат базасын айтарлықтай кеңейтуге және кең ассортименттік қатардағы тыңайтқыштарды алуға мүмкіндік береді.

Төмен сұрыпты фосфат шикізатын өндеудің негізгі әдістері болып табылады [48]:

- жоғары сапалы фосфат шикізатын экстракциялық фосфор қышқылы, суперфосфат, азот қышқылды сору өндірісінде төмен сұрыпты фосфат шикізатына ішінара ауыстыру;
- фосфат шикізатының минералдық қышқылдардың төменгі нормасымен ыдырауы;
- фосфорит негізіндегі фосфоритті ұнды дайындау;
- фосфориттерді "құрғақ" немесе "ылғалды" механикалық активтендіру, оның ішінде минералды және (немесе) органикалық қоспалармен.

Авторлардың мәліметі бойынша [48] Қаратау бассейнінің фосфат шикізаты негізінде, құрамында минералды азот және калий бар тұз

қоспаларын пайдалана отырып, ұзақ әсерлі кешенді тыңайтқыштарды қышқылсыз алу технологиясы әзірленді. Фосфат шикізаты ретінде Қаратау бассейнінің Жанатас кен орны (Қазақстан) қабаттық түрдегі фосфорит таңдап алынды, ал минералды қоспалар $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4Cl , NH_4NO_3 , KCl тұздарымен ұсынылды.

Калий және азотты компоненттерді (сульфат, нитрат және аммоний хлориді, карбамид, калий хлориді) енгізу табиғи фосфориттердің активтену дәрежесін арттыратыны анықталды. Аммоний тұздарын пайдалану кезінде ең жақсы нәтижелер алынды. Біз фосфоритті ұнды (механикалық белсендірілген және белсендірілмеген) тұзды су ерітіндісімен $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 40%-дық ерітіндімен, NH_4NO_3 50%-дық ерітіндімен, NH_4Cl 20%-дық ерітіндісімен, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 50%-дық ерітіндімен, KCl 20%-дық ерітіндісімен екі және үш компонентті минералды тыңайтқыштарды ала отырып өңдеу жолымен кешенді тыңайтқыштарды алу тәсілі зерттелінген.

Калий және құрамында азот бар компоненттермен фосфориттердің қаныққан су ерітінділері түрінде өңдеу P_2O_5 формасының салыстырмалы құрамының 80%-ға дейін өсуін қамтамасыз етеді. Бұл ретте фосфат шикізатын механикалық активтендірудің алдын ала сатысын жүргізу орынды, бұл оның активтендіру дәрежесін 10-20%-ға арттырады.

Орындалған зерттеу кешені ірі кәсіпорындарда да, шағын қондырғыларда да тікелей тұтынушыда іске асырылуы мүмкін төмен сұрыпты фосфориттер негізінде NPK тыңайтқыштарын өндірудің қалдықсыз және экологиялық қауіпсіз технологиясын әзірлеу үшін алғышарттар болып табылады [48].

1.6 Әдебиеттік шолу бойынша талдау

Әдебиеттік шолуды қысқаша талдап өтетін болсақ, ең алдымен шикізат көздеріне тоқталып өттік. Негізінен кең тараған түрлері: апатит және фосфорит кендерін жатқызуымызға болады. Олардың әлемдік және Қазақстандағы қорларына шолу жасадық. Әлемде: АҚШ, Ресей, Украина, Алжир, Сирия және тағы да басқа елдерде кең тараған. Қазіргі таңда Қазақстан да басқа елдерден фосфорит өнімдерін өндіруден қалыс қалар емес. Қаратау, Аралтөбе және Ақтөбе фосфоритті бассейндерін ірі қорларға жатқызуымызға болады. Бұл фосфориттерден минералды тыңайтқыштар, элементтік фосфор және халық шаруашылығына қажетті заттар өндіріледі. Ізденіс барысында тыңайтқыштарды алудың бірнеше түрімен таныс болдық. Олар: қышқылдық, қышқылдық – термиялық және термиялық болып жіктеледі.

Экономикалық және экологиялық жағынан тиімді, әрі аз сатылы әдіс «қышқылсыз» әдіспен жұмыс атқарған мақалаларды қарастырдық. Бұл зерттеу жұмыстарында қышқылмен өңдеу әдістерінің бірқатар елеулі кемшіліктерін атап айтқан: бастапқы шикізаттың сапасына қойылатын жоғары талаптар, көп сатылылығы, пайдаланылатын жабдықтың

коррозиялық төзімділігіне қойылатын талаптар, құрамында фтор бар газдарды ұстау қажеттілігі, кәдеге жарату қиын қалдықтардың (мысалы – фосфогипс) пайда болуы.

Осылайша, нақты мәліметтерге сүйене отырып әдебиеттік шолуды толықтырдық. Сонымен қатар, зертханалық жұмысты қарастырып өткен Көк-Джон кен орнының фосфориті мен қышқылсыз әдісті қолдандық. Ауыл шаруашылығына тиімді суспензияланған композиция құру негізгі мақсат болып табылды. Қорыта келгенде, келесі міндеттер айқындалды:

- Көк – Джон кен орнының Аралтөбе аймағының құрамы 28% P_2O_5 тұратын фосфорит ұны мен аммоний нитраты(аммоний сульфаты), су жүйесінің 25 °С және 50°С химиялық әсерлесуін зерттеу.

- Көк – Джон кен орнында құрамы P_2O_5 - 28% тұратын суспензиялық композицияны лабораториялық жағдайда алу технологиясын зерттеу.

2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

2.1 Бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарының сипаттамасы

Қолданылатын реактивтер мен ерітінділер: МЕСТ 6709—72 бойынша дистильденген су; МЕСТ 3118—67 бойынша 20%-дық тұз қышқылы ерітіндісі немесе МЕСТ 4461—67 бойынша 1:2 қатынаста сұйылтылған азот қышқылы.

2.2 Тәжірибелік зерттеулердің әдістемелері

Бөліп алу үрдісін жүргізу. 0,001 г дәлдікпен өлшенген 2,0—2,5 г тыңайтқышты, сыйымдылығы 250-300 мл конустық колбаға немесе стақанға ауыстырады, содан кейін 5-10 мл сумен ылғалдандырады және 50 мл қышқыл қосады. Бетін сағат шынысымен жауып, алдымен баяу, ал сосын қайнағанша қыздырады және уақыт өте шыны таяқшамен араластыра отырып 30 мин қайнатады

Қайнағаннан кейін ерітіндіні екі есе сұйылтады және қабырғасын сумен толықтай шаймалай отырып, I-ты тұнбамен бірге сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаға ауыстырады. Бөлме температурасына дейін суыған ерітінді көлемін белгіге дейін сумен толтырады, араластырады және сүзіндінің бірінші бөлігін тастай отырып, сүзіп алады. Алынған ерітіндіні жалпы фосфорды анықтау үшін қолданады.

Есеп. P_2O_5 құрамын пайызбен 2.1-теңдеу бойынша есептейді:

$$\%P_2O_5 = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 1000} \quad (2.1)$$

Мұндағы, a – калибрлеу қисығы бойынша табылған P_2O_5 мөлшері, мг;
 g – өлшенді, г.

Градуирленген график тұрғызу. Градуирленген график тұрғызу үшін бірнеше үлгі ерітіндісін дайындайды. Ол үшін сыйымдылығы 100 мл болатын өлшенді колбалардың әрқайсысына бюреткамен 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 және 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00 және 2,25 мг P_2O_5 мөлшері сәйкес келетін 45 мл Б ерітіндісін құяды. Әрбір колбадағы ерітінді көлемін 50 мл-ге дейін сумен толтырады, 5 мл қалпына келтіруші ерітінді, 10 мл аммоний молибдатын құяды және 10 мин қойып қояды. Сосын 20 мл натрий ацетатын қосады, белгіге дейін сумен толтырып, араластырады. Бір мезгілде өлшенді колбада Б ерітіндісінен басқа барлық реактивтер болатын салыстыруға арналған ерітіндіні дайындайды. Эталондық ерітіндіге қатысты ерітіндінің түсінің тығыздығын толқын ұзындығы 540 нм, ерітінді қабатының түсін жұтатын қалыңдығы 10 мм кюветаларда, жасыл жарық сүзгісін қолдана отырып фотоэлектроколориметрде өлшейді. Алынған деректерге сәйкес,

абсцисса осіне P_2O_5 мөлшері миллиграммен, ал ордината осінде – оларға сәйкес оптикалық тығыздық мәнін қою арқылы градуирленген график тұрғызады.

Суда-және цитратта еритін P_2O_5 формасын анықтау. Қалпына келтіруші ерітінді, 5 г натрий сульфитін сыйымдылығы 500-600 мл стақанға салады, 400 мл дистильденген сумен ерітеді, 1 г метол қосады және еріткеннен кейін 150 г құрғақ натрий бисульфитін қосады. Натрий бисульфитін еріткеннен кейін сыйымдылығы 500 мл өлшенді колбаға ауыстырады, белгіге дейін дистильденген сумен жеткізеді, ерітіндіні араластырады және сүзеді.

Құрғақ натрий сульфиті жоқ болған жағдайда, қалпына келтіруші ерітінді келесі түрде дайындалады.

2 г метол және 10 г кристалды натрий сульфитін 150 мл дистильденген суда ерітеді, құрамында 20-22 % SO_2 бар, 600 мл сұйық натрий бисульфитін қосады және көлемін 1 литрге дейін дистильденген сумен жеткізеді және сүзеді.

Аммоний молибдаты, күкірт қышқылындағы ерітіндісі. 50 г аммоний молибдатын сыйымдылығы 700-800 мл стақанға ауыстырады және 500 мл 10 н күкірт қышқылы ерітіндісімен ерітеді. Стақандағы сұйықтықты сыйымдылығы 1 л өлшенді колбаға ауыстырады. Көлемін белгіге дейін дистильденген сумен жеткізіп, ерітіндіні араластырады және сүзеді.

Натрий ацетаты, 600 г натрий ацетатын 2 л дистильденген суда ерітеді және сүзеді.

Калий фосфаты KH_2PO_4 , бір реттік, х.ч., типтік ерітінді: 1,917 г бір реттік калий фосфатын сыйымдылығы 1 л өлшенді колбада сумен ерітеді, 10 мл күкірт қышқылын (тығыздығы $1,84 \text{ г/см}^3$) қосады, белгіге дейін көлемін сумен толтырады және араластырады (ерітінді 1).

1 ерітіндінің 1 миллилитрінде 1 мг P_2O_5 болады.

50 мл 1 ерітіндісін сыйымдылығы 1 л өлшенді колбаға ауыстырады, белгіге дейін сумен толтырады және араластырады (ерітінді 2).

2 ерітіндінің 1 миллилитрінде 0,05 мг P_2O_5 болады.

Анықтау жолы. 0,001 г дәлдікке дейін алынған, 2,5 г жәй, байытылған және қос суперфосфат өлшендісін диаметрі 6-10 см болатын фарфорлы ыдысқа орналастырады, кесектерді түйгішпен езеді, 25 мл дистильденген су құйып және тағыда езеді. Сұйықтықты тұндырып қояды және содан кейін қалдығын қалдырмай, диаметрі 11-13 см сүзгіге (ақ таспа) құяды, сүзіндіні алдын ала 20-25 мл 10%-қ тұз қышқылы ерітіндісі құйылған сыйымдылығы 250 мл өлшенді колбаға жинақтайды. Қалдығын әрбір рет 20-25 мл су қоса отырып және оны әрбір рет фарфор ыдысында езе отырып, сумен 3 рет өңдейді. Содан кейін қалғанын сүзгіге ауыстырады және колбадағы сүзінді көлемі 200-230 мл тең болғанға дейін сумен шаймалайды. Ерітіндіні белгіге дейін сумен сұйылтады және араластырады (ерітінді 1).

Қалдығымен сүзіндіні сыйымдылығы 250 мл басқа өлшенді колбаға ауыстырады, 100 мл Петерман ерітіндісін құяды, сүзінді талшыққа дейін

түскенше шайқайды және температурасы $60 \pm 1^\circ\text{C}$ реттелген сулы термостатқа орналастырады. Колбаны термостатқа орналастырғаннан кейін 15 минуттан соң, ондағы құрамды шайқайды және термостатта тағыда 15 минутқа қалдырады, осыдан кейін колбаны термостаттан шығарады және бөлме температурасына дейін салқындатады. Ерітіндіні белгіге дейін дистильденген сумен сұйылтады, жақсылап араластырады және сүзіндінің бірінші бөлігін тастай отырып, құрғақ сүзгі арқылы сүзеді (ерітінді 2).

1 және 2 ерітінділерінің бірдей көлемін бірге қосады және фотоколориметрлік әдіспен P_2O_5 анықтайды.

Фотоколориметрлік әдіс. Әрбір колбадан (ерітінді 1 және ерітінді 2 – жоғарыдан қараңыз) тексерілген тамшуырман 1 мл ерітіндіден алады, сыйымдылығы 100 мл өлшенді колбаға ауыстырады, дистильденген сумен 50 мл дейін сұйылтады және әрі қарай сыйымдылығы 100 мл болатын өлшенді колбалардың әрқайсысына бюреткамен 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 және 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00 және 2,25 мг P_2O_5 мөлшері сәйкес келетін 45 мл Б ерітіндісін құяды. Әрбір колбадағы ерітінді көлемін 50 мл-ге дейін сумен толтырады, 5 мл қалпына келтіруші ерітінді, 10 мл аммоний молибдатын құяды және 10 мин қойып қояды. Сосын 20 мл натрий ацетатын қосады, белгіге дейін сумен толтырып, араластырады. Бір мезгілде өлшенді колбада Б ерітіндісінен басқа барлық реактивтер болатын салыстыруға арналған ерітіндіні дайындайды. Эталондық ерітіндіге қатысты ерітіндінің түсінің тығыздығын толқын ұзындығы 540 нм, ерітінді қабатының түсін жұтатын қалыңдығы 10 мм кюветаларда, жасыл жарық сүзгісін қолдана отырып фотоэлектроколориметрде өлшейді.

$$\%P_2O_5 = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{g \cdot 1000 \cdot 2} \quad (2.2)$$

Мұндағы, a – калибрлеу қисығы бойынша табылған P_2O_5 мөлшері, мг;
 g – өлшенді, г.

3 Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау

3.1 25°C және 50°C температура кезіндегі көк-жон кен орнының фосфорит ұны, аммоний тұздары, су жүйесінде өзара химиялық әрекеттесулерді зерттеу

25°C және 50°C температура кезінде Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны, аммиак селитрасы (аммоний сульфаты) және су жүйесінде өзара химиялық әрекеттесулерге зерттеулер жүргізілді.

Зерттеуге қажетті материалдар: Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны, құрамы, %: P_2O_5 – 28,00, CaO – 43,37, MgO – 1,9, Fe_2O_3 – 0,42, Al_2O_3 – 0,90, F – 1,97, CO_2 – 8,6, н.к. – 8,30, H_2O – 5,82, аммиак селитрасы (N – 34%), аммоний сульфаты (N – 21,2%).

Кіріс параметрлері: соңғы өнім массасынан 1:0,7; 1:0,5 1:0,3 тең N: P_2O_5 массалық қатынасы, температура 25°C және 50°C, үрдістің жүру ұзақтығы 1-5 сағ.

Кіріс параметрлерін негіздеу:

- N: P_2O_5 массалық қатынасы: 1:0,7; 1:0,5 1:0,3 өсімдік тінінің қалыптасуындағы қоректік азот пен фосфор пентаоксидінің қажетті арақатынасына байланысты;

- ауылдық жағдайларда қоректік композицияны алу үшін қосымша жылу тасымалдағышты қоспағанда 25°C және 50°C температураларын таңдау;

- үрдістің жүру ұзақтығы 1-5 сағ фосфор пентаоксидінің максималды түзілу дәрежесін және динамиканы анықтайды.

Шығыс параметрлері: фосфор пентаоксидінің суда еритін, цитратта еритін және сіңімді формалары.

3.1.1 Фосфорит ұны – аммиак селитрасы – су жүйесіндегі зерттеулерден алынған нәтижелер

3.1-кестеде 25°C температурада суда еритін, цитратта еритін және сіңімді фосфор пентаоксиді формасының уақытқа қатысты түзілу динамикасы көрсетілген.

Температурасы 25°C және тепе-теңдікке шығыс уақыты 3 сағ, массалық қатынасы N: P_2O_5 =1:0,7 кезіндегі суда еритін P_2O_5 шығысы 31,6%, цитратта еритін – 39,3%, сіңімді - 70,6%; массалық қатынасы N: P_2O_5 =1:0,5 кезіндегі суда еритін P_2O_5 шығысы 34,8%, цитратта еритін - 42,3%, сіңімді - 77,1%; N: P_2O_5 =1:0,3 кезінде $P_2O_{5cy.}$ – 36,2%, $P_2O_{5ц.е.}$ – 43,2%, $P_2O_{5сін.}$ – 79,3% құрайтындығы анықталды.

Кесте 3.1 – 25°C температура кезіндегі сіңірімді, суда еритін және цитратта еритін фосфор пентаоксидінің түзілуінің динамикасы

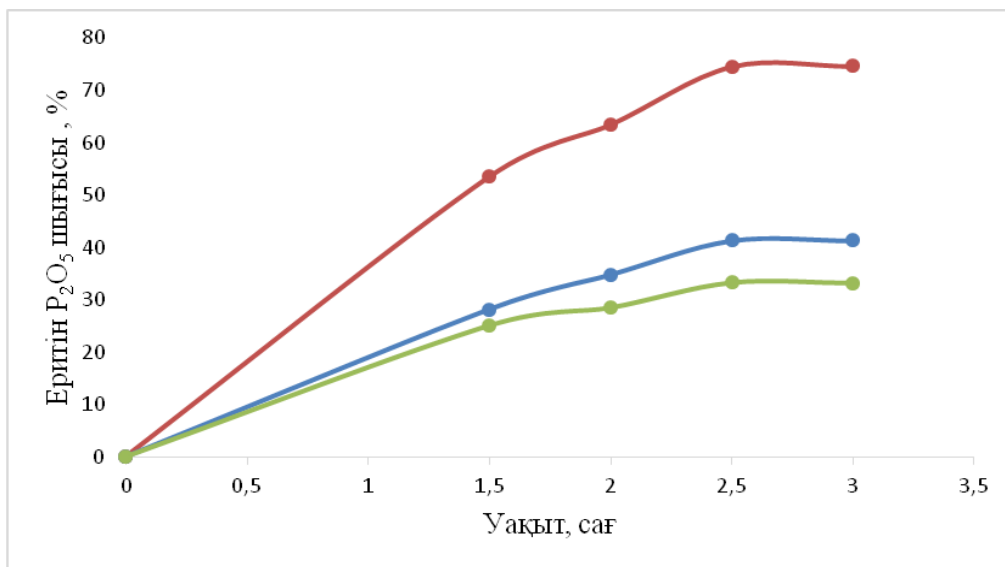
N:P ₂ O ₅ Қатынасы	P ₂ O ₅ құрамы	Уақытқа тәуелді P ₂ O ₅ сіңірімді формасының шығысы, %			
		Үрдістің жүру ұзақтығы, сағ			
		1,5	2,0	3,0	3,5
1:0,7 N=11,9% P ₂ O ₅ =8,3% конц. 60,0%	P ₂ O ₅ _{су.}	15,8	21,0	31,6	31,5
	P ₂ O ₅ _{ц.е.}	21,9	27,7	39,3	39,3
	P ₂ O ₅ _{сің.}	37,0	47,8	70,6	70,5
1:0,5 N=13,1% P ₂ O ₅ =6,5% конц. 60,1%	P ₂ O ₅ _{су.}	19,0	23,2	34,8	34,9
	P ₂ O ₅ _{ц.е.}	24,2	31,0	42,3	42,4
	P ₂ O ₅ _{сің.}	43,2	54,0	77,1	77,0
1:0,3 N=14,7% P ₂ O ₅ =4,3% конц. 60,0%	P ₂ O ₅ _{су.}	20,0	24,3	36,2	36,1
	P ₂ O ₅ _{ц.е.}	25,5	31,3	43,2	43,3
	P ₂ O ₅ _{сің.}	45,4	55,0	79,3	79,2

2-кестеде 50°C температура кезінде суда еритін, цитратта еритін және сіңімді P₂O₅ формасының N:P₂O₅ қатынасына және уақытқа тәуелді түзілуінің динамикасы келтірілген.

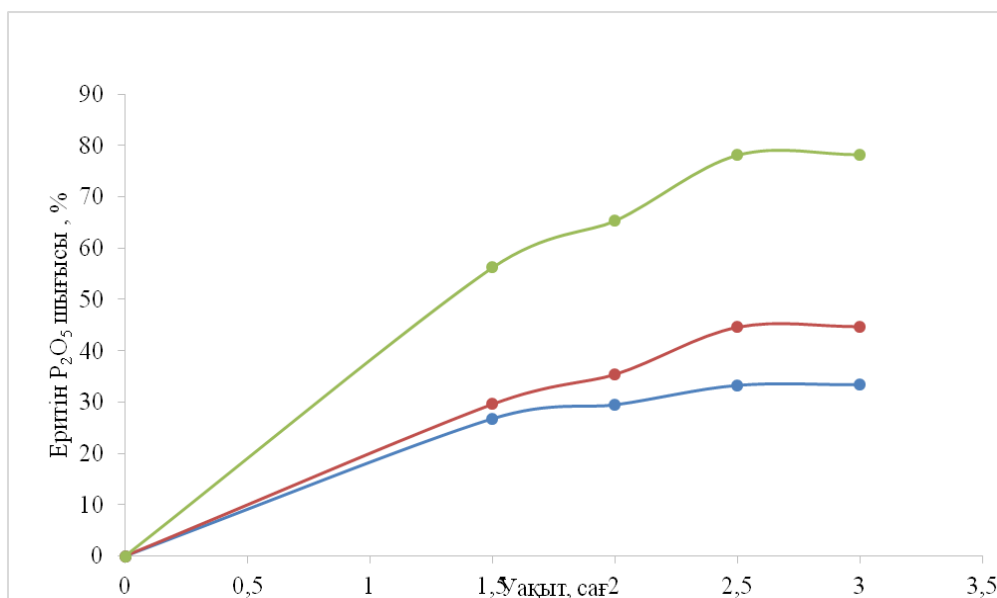
Кесте 3.2 – 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P₂O₅ сіңірімді формасының түзілу динамикасы

N:P ₂ O ₅ қатынасы	P ₂ O ₅ құрамы	Уақытқа байланысты P ₂ O ₅ сіңірімді фосфор пентаоксидінің шығысы, %			
		Үрдістің жүру ұзақтығы, сағ			
		1,5	2	2,5	3,0
1:0,7 N=11,9% P ₂ O ₅ =8,3% конц. 60,0%	P ₂ O ₅ _{су.}	25,1	28,5	33,3	33,2
	P ₂ O ₅ _{ц.е.}	28,2	34,8	41,3	41,3
	P ₂ O ₅ _{сің.}	53,5	63,4	74,5	74,6
1:0,5 N=13,1% P ₂ O ₅ =6,5% конц. 60,1%	P ₂ O ₅ _{су.}	26,8	29,5	33,3	33,4
	P ₂ O ₅ _{ц.е.}	29,6	35,4	44,6	44,7
	P ₂ O ₅ _{сің.}	56,2	65,3	78,1	78,2
1:0,3 N=14,7% P ₂ O ₅ =4,3% конц. 60,0%	P ₂ O ₅ _{су.}	27,3	30,4	35,8	35,7
	P ₂ O ₅ _{ц.е.}	29,9	36,5	45,7	45,8
	P ₂ O ₅ _{сің.}	57,0	66,5	81,0	81,1

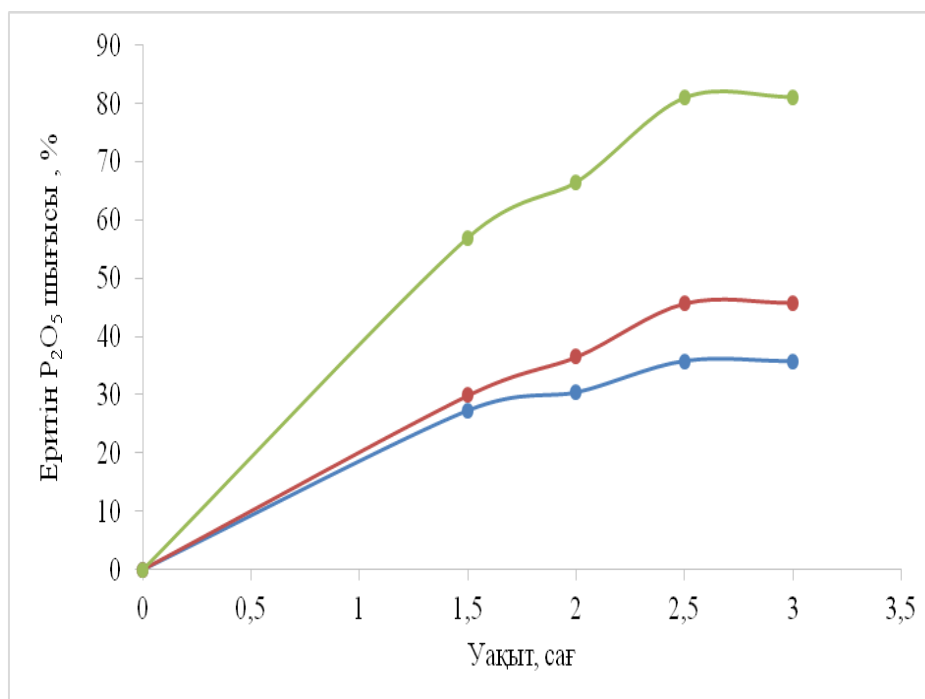
3.2-кестеден көргендеріңіздей, температурасы 50°C, ұзақтығы 2,5 сағат кезінде тепе-теңдікті орнығуы және өзара әрекеттесу ұзақтығының өсуі шығысқа әсер етпейтіндігі байқалады. Сонымен массалық қатынасы N:P₂O₅=1:0,7 кезіндегі суда еритін P₂O₅ шығысы 33,3%, цитратта еритін – 41,3%, сіңімді – 74,5%; массалық қатынасы N:P₂O₅=1:0,5 кезіндегі суда еритін P₂O₅ шығысы 33,3%, цитратта еритін - 44,6%, сіңімді – 78,1%; N:P₂O₅=1:0,3 кезіндегі суда еритін P₂O₅ шығысы 35,8%, цитратта еритін – 45,7%, сіңімді – 81,0% құрайтындығы анықталды (3.1, 3.2, 3.3-суреттер).



Сурет 3.1. 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P₂O₅ сіңірімді формасының түзілу динамикасы. 1:0,7 қатынаста.



Сурет 3.2. 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P₂O₅ сіңірімді формасының түзілу динамикасы. 1:0,5 қатынаста.



Сурет 3.3. 50°С температура кезіндегі уақыт бойынша P₂O₅ сіңірімді формасының түзілу динамикасы. 1:0,3 қатынаста.

Алынған деректерге сүйене отырып, температураны 25°С-тан 50°С-қа арттырғанда аммиак селитрасының фосформен толықтай әрекеттесу уақытын 30 минутқа қысқартып, сондай-ақ сіңімді P₂O₅ формасының шығысы 1,7-3,9%-ға артатындығын көруге болады.

3.1.2 Фосфорит ұны – аммиак селитрасы – су жүйесіндегі зерттеулерден алынған нәтижелер

3.3-кестеде 25°С температурада суда еритін, цитратта еритін және сіңімді фосфор пентаоксиді формасының уақытқа қатысты түзілу динамикасы көрсетілген.

Температурасы 25°С және тепе-теңдікке шыңыс уақыты 3 сағ, массалық қатынасы N:P₂O₅=1:0,7 кезіндегі суда еритін P₂O₅ шығысы 30,2%, цитратта еритін - 39,0%, сіңімді - 70,0%; массалық қатынасы N:P₂O₅=1:0,5 кезіндегі суда еритін P₂O₅ шығысы 34,2%, цитратта еритін - 42,0%, сіңімді - 77,2%; N:P₂O₅=1:0,3 кезінде P₂O_{5су.} – 36,3%, P₂O_{5ц.е.} – 43,1%, P₂O_{5сін.} – 79,0% құрайтындығы анықталды.

Кесте 3.3 – 25°C температурада суда еритін, цитратта еритін және сіңімді фосфор пентаоксиді формасының уақытқа қатысты түзілу динамикасы

N:P ₂ O ₅ Қатынасы	P ₂ O ₅ Құрамы	Уақытқа байланысты сіңірімді формасының шығысы, %			
		Үрдістің жүру ұзақтығы, сағ			
		2	3	4	5
1:0,7 N=9,9% P ₂ O ₅ =6,9% конц. 60,0%	P ₂ O _{5cy.}	14,8	20,0	30,2	30,3
	P ₂ O _{5ц.е.}	20,8	26,5	39,0	39,1
	P ₂ O _{5сің.}	36,1	47,0	70,0	69,9
1:0,5 N=12,2% P ₂ O ₅ =6,1% конц. 60,1%	P ₂ O _{5cy.}	18,7	23,0	34,2	34,3
	P ₂ O _{5ц.е.}	24,3	31,1	42,0	42,1
	P ₂ O _{5сің.}	43,4	54,1	77,2	77,1
1:0,3 N=13,1% P ₂ O ₅ =3,8% конц. 60,0%	P ₂ O _{5cy.}	20,1	24,0	36,3	36,0
	P ₂ O _{5ц.е.}	25,4	31,2	43,1	43,3
	P ₂ O _{5сің.}	45,0	55,2	79,0	79,0

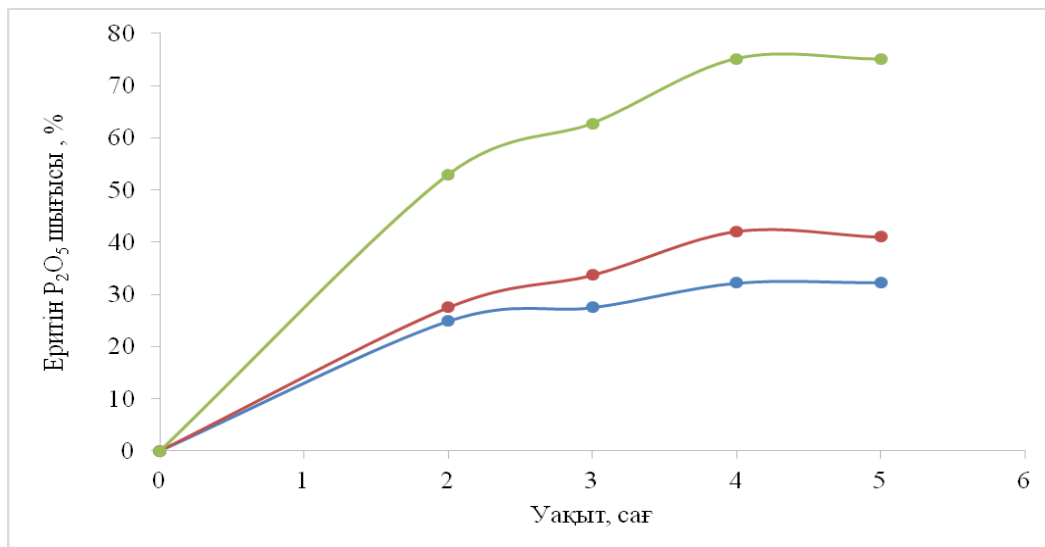
3.4-кестеде 50°C температурада суда еритін, цитратта еритін және сіңімді P₂O₅ формасының N:P₂O₅ қатынасына және уақытқа қатысты түзілу динамикасы көрсетілген.

Кесте 3.4 – 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P₂O₅ сіңірімді формасының түзілу динамикасы

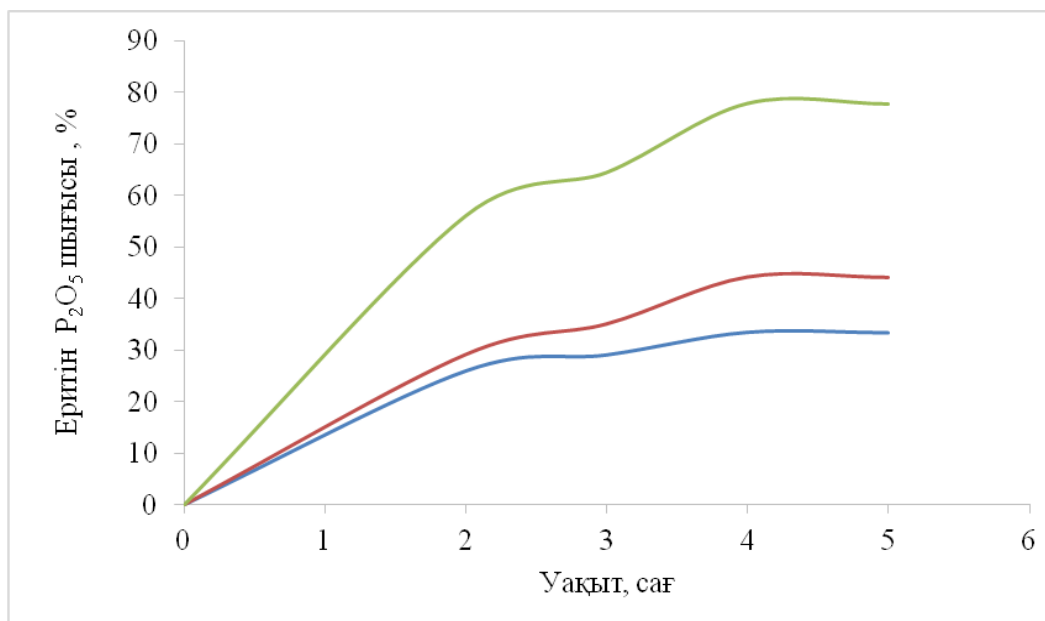
N:P ₂ O ₅ Қатынасы	P ₂ O ₅ Құрамы	Уақытқа байланысты сіңірімді фосфор пентаоксидінің шығысы, %			
		Үрдістің жүру ұзақтығы, сағ			
		2	3	4	5
1:0,7 N=9,9% P ₂ O ₅ =6,9% конц. 60,0%	P ₂ O _{5cy.}	24,9	27,5	32,2	32,3
	P ₂ O _{5ц.е.}	27,5	33,7	42,1	41,0
	P ₂ O _{5сің.}	52,9	62,7	75,1	75,0
1:0,5 N=12,2% P ₂ O ₅ =6,1% конц. 60,1%	P ₂ O _{5cy.}	26,0	29,1	33,5	33,4
	P ₂ O _{5ц.е.}	29,1	35,0	44,1	44,0
	P ₂ O _{5сің.}	56,1	64,5	77,9	77,8
1:0,3 N=13,1% P ₂ O ₅ =3,8% конц. 60,0%	P ₂ O _{5cy.}	26,9	29,8	34,9	34,9
	P ₂ O _{5ц.е.}	28,7	35,9	44,9	44,8
	P ₂ O _{5сің.}	56,9	65,3	80,0	80,1

3.4-кестеден көргендеріңіздей, температурасы 50°C, ұзақтығы 4 сағат кезінде тепе-теңдікті орнығуы және өзара әрекеттесу ұзақтығының өсуі шығысқа әсер етпейтіндігі байқалады. Сонымен массалық қатынасы N:P₂O₅=1:0,7 кезіндегі суда еритін P₂O₅ шығысы 32,2%, цитратта еритін –

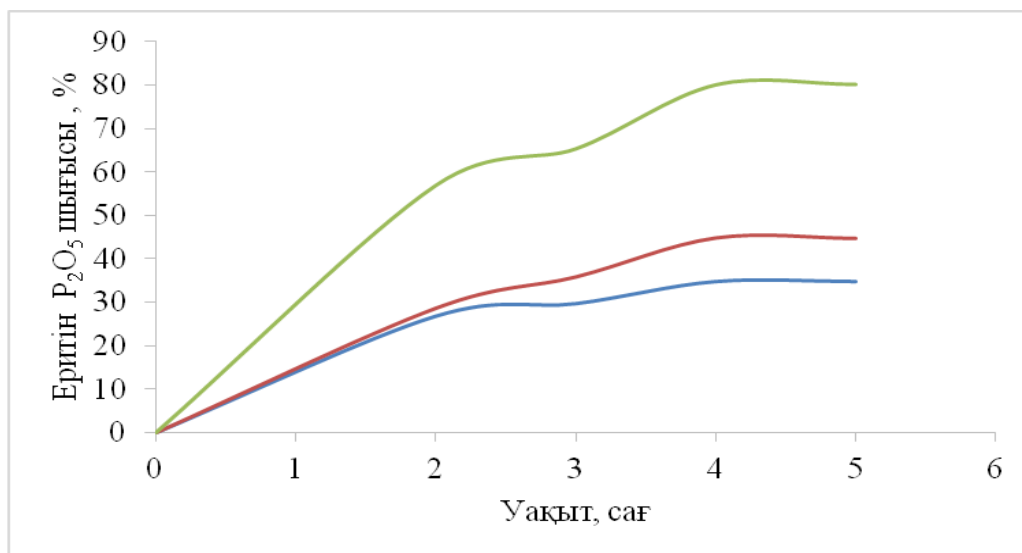
42,1%, сіңімді – 75,1%; массалық қатынасы $N:P_2O_5=1:0,5$ кезіндегі суда еритін P_2O_5 шығысы 33,5%, цитратта еритін - 44,1%, сіңімді – 77,9%; $N:P_2O_5=1:0,3$ кезіндегі суда еритін P_2O_5 шығысы 34,9%, цитратта еритін – 44,9%, сіңімді – 80,0% құрайтындығы анықталды (3.4, 3.5, 3.6-суреттер).



Сурет 3.4. 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P_2O_5 сіңірімді формасының түзілу динамикасы. 1:0,7 қатынаста.



Сурет 3.5. 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P_2O_5 сіңірімді формасының түзілу динамикасы. 1:0,5 қатынаста.



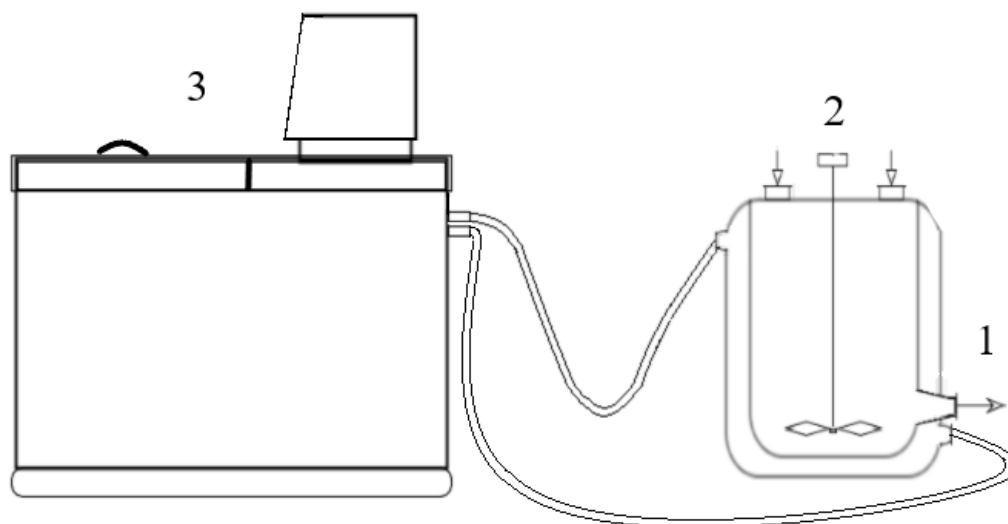
Сурет 3.6. 50°C температура кезіндегі уақыт бойынша P₂O₅ сіңірімді формасының түзілу динамикасы. 1:0,3 қатынаста.

Алынған деректерге сүйене отырып, температураны 25°C-тан 50°C-қа арттырғанда аммиак селитрасының фосформен толықтай әрекеттесу уақытын 30 минутқа қысқартып, сондай-ақ сіңімді P₂O₅ формасының шығысы 1,0-5,1%-ға артатындығын көруге болады.

3.2 Аммоний тұздары негізінде суспензияланған композиция алу технологиясын зерттеу

Құрамында Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны, аммоний тұзы бар суспензияланған композиция алуға қажетті зертханалық қондырғы 2-суретте келтірілген.

Араластырғышпен 2 жабдықталған термостатты стақанда 1 суда аммоний тұзын (аммиак селитрасы немесе аммоний сульфаты) ерітеді, фосфорит ұнын қосады және 3 сағат бойына араластырады, ал егер аммоний сульфаты болса 5 сағат. 50°C температураны термостат 3 көмегімен ұстап тұрады. Уақыт өте үлгі алып отырады және фосфор пентаоксидінің суда еритін және цитратта еритін формасына талдау жүргізеді.



1 – термостатты стақан; 2 – араластырғыш; 3 – термостат.

Сурет 3.7. Суспензияланған композиция алуға арналған зертханалық қондырғы

Кіріс параметрлері: N:P₂O₅ массалық қатынасы: 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3; үрдіс аумағындағы температура 50°C; фосфор пентаоксидінің суда еритін, цитратта еритін және сіңірімді формаларын анықтау үшін үлгіні таңдау уақыт бойынша жүргізіледі.

Кіріс параметрлерін негіздеу:

- N:P₂O₅ массалық қатынасы: 1:0,7; 1:0,5 1:0,3 өсімдік тінінің қалыптасуындағы қоректік азот пен фосфор пентаоксидінің қажетті арақатынасына байланысты;

- ерітінді концентрациясы 60%;

- 50°C температураны таңдау жылу тасымалдағыш шығынын азайтуға негізделген;

- уақыт бойынша үлгіні таңдау фосфор пентаоксидінің сіңімді формасының түзілуінің максималды дәрежесін және динамикасын анықтайды.

Шығыс параметрлері: фосфор пентаоксидінің суда еритін, цитратта еритін және сіңірімді формалары.

3.2.1 50°C температура және концентрациясы 65% кезіндегі Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны мен аммиак селитрасы негізінде суспензияланған композиция алу технологиясын зерттеу

3.5-кестеде 50°C температурада және 65% концентрация кезіндегі суда еритін, цитратта еритін және сіңімді P₂O₅ формасының N:P₂O₅ қатынасына және уақытқа тәуелді түзілу динамикасы көрсетілген.

Кесте 3.5 – 50°C температура және 60% концентрация кезіндегі уақыт бойынша фосфор пентаоксидінің сіңірімді формасының түзілу динамикасы

N:P ₂ O ₅ Қатынасы	P ₂ O ₅ Құрамы	Уақытқа байланысты сіңірімді фосфор пентаоксидінің шығысы, %			
		Үрдістің жүру ұзақтығы, сағ			
		1,5	2	2,5	3,0
1:0,7 N=11,9% P ₂ O ₅ =8,3%	P ₂ O _{5cy.}	25,0	28,3	33,1	33,2
	P ₂ O _{5ц.е.}	28,0	34,7	41,2	41,3
	P ₂ O _{5сін.}	53,3	63,3	74,6	74,5
1:0,5 N=13,1% P ₂ O ₅ =6,5%	P ₂ O _{5cy.}	26,9	29,4	33,0	33,1
	P ₂ O _{5ц.е.}	29,2	35,5	44,3	44,4
	P ₂ O _{5сін.}	56,1	65,4	78,6	78,5
1:0,3 N=14,7% P ₂ O ₅ =4,3%	P ₂ O _{5cy.}	27,2	30,1	35,7	35,8
	P ₂ O _{5ц.е.}	29,8	36,6	45,6	45,7
	P ₂ O _{5сін.}	57,1	66,3	81,2	81,3

Алынған деректерге сүйене отырып, N:P₂O₅ массалық қатынасын 1:0,7-н 1:0,5 дейін және 1:0,5-н 1:0,3 дейін жоғарылатқан сайын, суда- және цитратта еритін және сәйкесінше сіңімді фосфор пентаоксидінің формасының шығысы 2,6% және 4,0%-ға артатындығын көруге болады.

Бұл факт аммиак селитрасы мөлшерінің қоспада артуына байланысты, ди- және монокальций фосфаттарға трикальций фосфаты бар минералданған реагент өндірілуімен түсіндіріледі.

3.6-кестеде 50°C температура кезіндегі жалпы, суда еритін, цитратта еритін және сіңімді фосфор пентаоксидінің суспензияланған композициядағы құрамы келтірілген.

Кесте 3.6 – 50°C температура кезінде алынған тыңайтқыш құрамы

N:P ₂ O ₅ қатынасы	P ₂ O ₅ құрамы			
	P ₂ O _{5жал}	P ₂ O _{5cy.}	P ₂ O _{5ц.е.}	P ₂ O _{5сін.}
1:0,7	8,2	2,75	3,32	6,15
1:0,5	6,82	2,15	2,83	5,0
1:0,3	4,83	1,45	1,85	3,35

Осылайша, Көк-Жон кен орнынан шығатын фосфорит ұны мен аммоний сульфаты негізінде алынатын суспензияланған компоненттердің технологиялық тиімді көрсеткіштеріне мыналар жатады:

- N:P₂O₅ массалық қатынас 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3 тең;
- ерітінді концентрациясы – 60%;
- температура 50°C;
- үрдістің жүру ұзақтығы – 2,5 сағ.

3.2.2 50°C температура және концентрациясы 65% кезіндегі Көк-Жон кен орнының фосфорит ұны мен аммиак сульфаты негізінде суспензияланған композиция алу технологиясын зерттеу

3.7-кестеде 50°C температурада және 60% концентрация кезіндегі суда еритін, цитратта еритін және сіңімді P₂O₅ формасының N:P₂O₅ қатынасына және уақытқа тәуелді түзілу динамикасы көрсетілген.

Кесте 3.7 – 50°C температура кезіндегі P₂O₅ сіңірімділік формасының уақыт бойынша қалыптасу динамикасы

N:P ₂ O ₅ Қатынасы	P ₂ O ₅ құрамы	Уақытқа тәуелді фосфор пентаоксидінің сіңірімді формасының шығысы, %			
		Үрдістің жүру ұзақтығы, сағ			
		2	3	4	5
1:0,7 N=9,9% P ₂ O ₅ =6,9%	P ₂ O _{5cy.}	24,5	27,9	32,0	32,1
	P ₂ O _{5ц.е.}	27,3	33,5	42,3	41,2
	P ₂ O _{5сін.}	52,7	62,6	75,2	75,1
1:0,5 N=12,2% P ₂ O ₅ =6,1%	P ₂ O _{5cy.}	26,2	29,0	33,3	33,3
	P ₂ O _{5ц.е.}	29,3	35,2	44,2	44,1
	P ₂ O _{5сін.}	56,5	64,4	77,8	77,8
1:0,3 N=13,1% P ₂ O ₅ =3,8%	P ₂ O _{5cy.}	26,3	29,5	34,7	34,8
	P ₂ O _{5ц.р.}	28,5	35,7	44,8	44,7
	P ₂ O _{5сін.}	56,6	65,2	80,1	80,0

Алынған деректерге сүйене отырып, N:P₂O₅ массалық қатынасын 1:0,7-н 1:0,5 дейін және 1:0,5-н 1:0,3 дейін жоғарылатқан сайын, суда- және цитратта еритін және сәйкесінше сіңімді фосфор пентаоксидінің формасының шығысы 2,3% және 2,6%-ға артатындығын көруге болады.

Бұл факт аммоний сульфаты мөлшерінің қоспада артуына байланысты, ди- және монокальций фосфаттарға трикальций фосфаты бар минералданған реагент өндірілуімен түсіндіріледі.

3.8-кестеде 50°C температура кезіндегі жалпы, суда еритін, цитратта еритін және сіңімді фосфор пентаоксидінің суспензияланған композициядағы құрамы келтірілген.

Кесте 3.8 – 50°C температурада суспензияланған компоненттен алынған құрам

N:P ₂ O ₅ Қатынасы	P ₂ O ₅ құрамы			
	P ₂ O _{5жалп}	P ₂ O _{5cy.}	P ₂ O _{5ц.е.}	P ₂ O _{5сін.}
1:0,7	8,1	2,72	3,30	6,14
1:0,5	6,84	2,14	2,85	5,1
1:0,3	4,70	1,40	1,82	3,33

Осылайша, Көк-Жон кен орнынан шығатын фосфорит ұны мен аммоний сульфаты негізінде алынатын суспензияланған компоненттердің технологиялық тиімді көрсеткіштеріне мыналар жатады:

- 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3 тең N:P₂O₅ массалық қатынасы;
- ерітінді концентрациясы – 60%;
- температура 50°C;
- үрдістің жүру ұзақтығы – 4 сағ.

ҚОРЫТЫНДЫ

1 Аммиакты селитраның сулы ерітіндісінде фосфор пентаоксидінің, аммоний сульфатының және Кок-Джон (P_2O_5 -28%) кен орнындағы фосфоритті ұнның су, цитратты-еритін формаларының түзілу динамикасы зерттелді, N: P_2O_5 тең 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, 25°C температурада 50°C дейін.

2 Аммиак селитрасы үшін P_2O_5 70,4-79,9%-ға және 74,6-81,2% - ға сіңетін формаларының түзілуімен тепе-теңдік 3 сағ үшін 25 °C және 50 °C – 2,5 сағ сәйкес келеді. Тыңайтқыш композицияларда 25,7-22,3 масс.үл%. азот және фосфор пентаоксиді-16,1-7,5 масс.үл%. бар.

3 Зертханалық жағдайда суспензияланған композицияны алу технологиясы зерттелді.

4 Суспензияланған тыңайтқыш композициясын синтездеуде *кіріс параметрлері*: N: P_2O_5 массалық қатынасы тең 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3; соңғы өнім салмағынан 0,5% Темірдің фитостық қосылыстарының саны; реакциялық аймақтағы температура 50°C; суда еритін және цитратты-еритін формаларды анықтау үшін сынамаларды алу пентаоксидінің фосфорды 30 минуттан кейін 5 сағат ішінде жүргізілді. *Шығыс параметрлері*: суда еритін, цитратты-еритін және фосфор пентаоксидінің сіңірілетін түрі.

5 Жүргізілген зерттеулер негізінде Кок-Джон кен орнындағы фосфоритті ұн, аммиак селитрасы негізінде суспензияланған композицияны алудың оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды.

6 фосфоритті ұннан және аммиакты селитрадан суспензияланған тыңайтқыш композициясын алудың оңтайлы параметрлері болып табылады.:

- массалық қатынасы N: P_2O_5 тең 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3;
- Ерітінді концентрациясы-60%;
- температура 50°C;
- реакция ұзақтығы-2,5 сағ.

7 фосфоритті ұннан және аммоний сульфатынан суспензияланған тыңайтқыш композицияны алудың оңтайлы параметрлері болып табылады.:

- массалық қатынасы N: P_2O_5 тең 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3;
- Ерітінді концентрациясы-60%;
- температура 50 °C;
- реакция ұзақтығы-4 сағ.

Берілген міндеттердің толықтай орындалуына баға беру. Дипломдық жұмыста Кок-Джон кен орнындағы фосфоритті ұн, аммиак селитрасы негізінде суспензияланған композицияны алудың оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды, демек бұл дипломдық жұмысқа берілген тапсырмалар толығымен орындалды

Алынған нәтижелердің шынайылығына баға беру. Жұмыс нәтижесінде алынған мәндердің шынайылығы химиялық, физикалық және агрохимиялық талдау әдістері арқылы белгілі болды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Кітаптар мен монографиялар тізімі

1 Технология фосфорных и комплексных удобрений /Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А.Бродского. - М.: Химия, 1987. - 464 с.

2 Бектуров А.Б. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений / А.Б. Бектуров, Д.З. Серазетдинов, В.А. Урих. - Алма-Ата: Наука, 1979. - 248 с. 111

3 Серазетдинов, Д.З. Химия и технология плавленных полифосфатов / Д.З. Серазетдинов, А. Менлибаев, В. А. Синяев. - Алма-Ата: Наука, 1989. - 176 с.

4 Пленкин, А.П. Переработка желваковых фосфоритов на минеральные удобрения нетрадиционными методами / А.П. Пленкин, М.И. Карпова, А.Е. Непряхин // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: материалы трудов межд. научн.- технич. конф. – Одесса: Изд-во Одес. политех. ун-та, – 2001. –С. 275-278.

6 М. Е. Позин. Технология минеральных солей (Удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / Л. З. Арсеньевой, Ю. Я. Каганович, Г. С. Клебанова. – Издательство: «Химия», Ленинградское отделение, 1974. 1547с.

7 Джусипбеков У. Ж., Чернякова Р. М., Саржанов С.Б., Ошакбаев М.Т., Капустина Л.И. Удобрения пролонгированного действия из низкосортных фосфоритов и их агрохимическая эффективность/ -Алматы: Ғылым, 2002. 258с.

8Ангелов А.И. Состояние сырьевой базы фосфатно-туковой промышленности // Обзорная инф. сер. Минеральные удобрения и серная кислота.- М.: НИИТЭХИМ, 1980. –С. 34-45.

9 Михельсон Т.М., Смирнов Н.М., Качанова Е.А. Термографиметрическое исследование фосфоритовместорождений Коксу, Акдзар, Аксай бассейна Каратау // Тезисы докл. X Всесоюзного совещания по термическому анализу. –Л., 1989. -217 с.

12 Малец А.М., Лютрингогаузер Г.Ф. Полузаводские опыты по возгонке фосфора в доменной печи //Тр. НИУИФ. 1938. Вып.143. С. 9-10.

15 Чепелевецкий М.Л. Рубинова С.С. Кинетика разложения минералов фосфатного комплекса кислотами. IV. Кинетика разложения фосфоритов //Тр. НИУИФ. 1937. Вып. С.66 - 73.

16 Бержанов Д.С., Джурумбаев А.И., Тлеукулов О.М. и др. Химическое обогащение фосфоритов Каратау //Физико-химические исследования неорганических материалов /Под ред. С.П.Бухман.- Алма-Ата, 1989. С.38-41.

17 Бектуров А.Б., Тихонов В.В. Предварительные опыты по восстановлению фосфоритов Каратау природным газом //Материалы

- республиканской конференции по газификации Узбекистана: Тез. докл. – Ташкент, 1961. С.154-160.
- 18 Бектуров А.Б., Сергеев П.В., Локша Б.К. и др. Восстановление природных фосфатов углеводородами в электродуговой установке //Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов /Под. ред. А.Б.Бектурова. – Алма-Ата, 1974. С.3-11.
- 20 Нурсеитов Ш.Ш., Тихонов В.В. О термодинамике восстановления трикальцийфосфата углеродами при высоких температурах //Физико-химические исследования фосфатных, боратных и алюмосиликатных систем /Под ред. А.Б.Бектурова. –Алма-Ата, 1973. С.33-36.
- 21 Бектуров А.Б., Калмыков С.И., Нурсеитов Ш.Ш. и др. Восстановление фосфоритов углеводородами и синтез фосфатов на основе продуктов окисления элементарного фосфора //Физико-химические основы комплексной переработки минерального сырья/Под ред. А.Б.Бектурова. – Алма-Ата, 1976. С.24-32.
- 23 Кунаев А.М. Пирометаллургические способы переработки ванадиевого сырья Казахстана. –Алма-Ата: Наука, 1971. – 208 с.
- 24 Экономическая эффективность реконструкции предприятий химической промышленности Казахстана. –Алма-Ата: КазНИИНТИ, 1976. - 59 с.
- 25 Вольфович С.И. Из истории отечественного производства фосфорных удобрений //II Всесоюзные совещание по истории отечественной химии: Докл. –М., 1951. С.210-233.
- 26 Ангелов, А. И. Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений / А. И. Ангелов, П.Л. Денисов. - М.: НИИТЭХИМ, 1984. - 53
- 27 Шапкин М.А., Завертяева Т.И., Зинюк Р.Е., Гуллер Б.Д. Двойной суперфосфат. Технология и применение . – Л.: Химия, 1987. -222 с.
- 28 Большакова А.П., Осипов В. Ф., Замкина Л.И. Требования, предъявляемые к сырью, используемому в производстве желтого фосфора и существующие методы подготовки сырья перед электровозгонкой //Тр. Ленингр.н. –и. и проект ин-та основн. хим. пром-сти. 1967. Вып. 1. С. 8-23.
- 29 Исламов М.Ш.Печи химической промышленности. –Л.: Химия, 1975. - 432 с.
- 30 А.с. 898232 СССР, МКИ ВО1С 11/00. Шахтная печь для термической обработки кускового сырья /М.Н.Казов, Р.Н.Кадырбеков, Р.А.Казова и др. -4 с: ил.
- 31 Казов М.Н., Казова Р.А., Альжанов Т.М. Термохимическая подготовка сырья для электротермического производства фосфора. – Алма-Ата: Наука, 1989. -216 с.

32 Заносова Е.А., Гужков В.А., Лушаков И.Л. и др. Исследование процесса спекания офлюсованных шихт и переработки агломерата в электропечи //Фосфатное сырье и его термическая подготовка для электровозгонки желтого фосфора/ Под ред. И.Г.Альперовича. –Л., 1982. –С. 13-24.

35 Калмыков С.И., Шевченко Н.П., Дьянкова Н.Я. и др. Метод получения фосфора с кислотно – термической подготовкой фосфатного сырья и его прогнозная технико-экономическая оценка //Физико-химические основы получения фосфорных удобрений и неорганических материалов / Под ред. Б.А.Жубанова. –Алма-Ата, 1983. С. 121-132.

37 Чепелевецкий М.Л., Рубинова С.С. Кинетика разложения минералов фосфатного комплекса кислотами. III. Кинетика разложения лимонита, бурого железняка и каолита // Тр. НИУИФ.1937. Вып.137. С.59-65.

38 Чепелевецкий М.Л., Рубинова С.С. Кинетика разложения минералов фосфатного комплекса кислотами. IV. Кинетика разложения глауконита // Тр. НИУИФ.1937. Вып.137. С.36-58.

41 Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М. : СО РАН, 2007. – 261 с.

43 Набиулин Ю.Н., Панова Н.С. // Труды ГИГХС – 1982. Вып. 56, 56с.

47 Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Журнал прикладной химии. - 2007. - Т. 80. - С. 20 - 24.

Merzımdı basylymdar tızımı

5 Хузиахметов, Р.Х. Термическая и кислотно-термическая переработка Поволжских и ВятскоКамских фосфоритов на фосфорные удобрения / Р. Х. Хузиахметов [и др.] // Вестник Казанского технол. ун-та. -2001. – №2. - С.175-178.

10 Фахрутдинов Р.З., Карпова М.И., Садыков И.С., Межуев С.В., Туманова Т.Р., Минерально – сырьевая база фосфатного сырья России: состояние, проблемы и пути развития, научная статья, журнал – разведка и охрана недр, Издательство: Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Москва), номер -9, год 2005, с 11-55.

11 Ситнова М, Минерально – сырьевая база и рынок фосфатов в СНГ, Тип: статья в журнале – научная статья, журнал: Горный информационно – аналитический бюллетень, Номер: 10. Год: 2008, с. 359-401

13 Aubertin E., Boblique L. Production of phosphorus by calcination of phosphate rock // Bull. Soc. Chem. – 1868. -2, №9. –Р. 335-339.

- 14 Гофман И.Л. Современные направления в развитии производства фосфора и фосфорной кислоты //Хим.пром-сть. -1955. -№2. -С. 119-127.
- 19 Тихонов В.В., Нурсеитов Ш.Ш., Сергеев П.В. и др. О восстановлении природных фосфатов газообразными углеводородами в динамических условиях //Изв. АН КазССР. Сер.хим. -1974. -№ 1. –С.1-4.
- 22 Кунаев А.М., Сухарников Ю.И., Поборцев М.Э. и др. Промышленный испытания процесса совместной восстановительной плавки каратауских ванадиевых руд и фосфоритов //Хим. Пром-сть. -1974. -№1. –С.40-41.
- 33 Абличенков И.И., Миникс М.В. Брикетирование фосфорных шихт //Хим.пром-сть. -1966. -№1. –С.37-40.
- 34 Бектуров А.Б., Калмыков С.И., Сопилиди В.Н., и др. О кислотно – термическом методе получения элементарного фосфора //Вестник АН КазССР. -1982. -№1. –С.35-38.
- 36 Беглов, Б.М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Б.М. Беглов, Г. И. Ибрагимов, Б. Б. Садыков // Химическая промышленность. -2005. - Т. 82, №9. - С. 453-468.
- 39 А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило, О. И. Ларионова, О. Б. Дормешкин, Л. Ф. Стоянова, С. С. Ахтямова изучение бескислотного метода переработки фосфорита вятско – камского месторождения в комплексные удобрения. Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №8 43 УДК 661.631.85
- 42 Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Черчес Г.Х. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорган. в-в. 2013. С. 71-77.
- 44 Малявин А.С., Бризицкая Н.М., Букколини Н.В., Казак В.Г. Исследование процесса получения азотнофосфорных удобрений с использованием предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки. // Химическая технология. 2008, т. 9, № 4, с. 153-157
- 45 Минаковский, А. Ф. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения / А.Ф. Минаковский, В.И. Шатило // Вес. Нац. акад. навук Беларусь Сер. хім. навук. - 2018. - Т. 54, №3. - С. 376-384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384>
- 46 Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // Труды БГТУ. Сер.Ш: Химия и технология неорганических веществ. - 2004. - № 12 - С. 56-60.
- 48 Перспективные технологии получения комплексных удобрений на основе фосфоритов каратау. О. Б. Дормешкин, А.Ф. Минаковский, К. Т. Жантасов, В.И. Шатило, О. И. Ларионова. Белорусский государственный

технологический университет. -2012. - Т. 85, №3. - С. 79-80. e-mail:
sashmin@mail.ru

Ғаламтордағы сілтемелер тізімі

40 Проектирование опытно-промышленной установки по переработке фосфоритов Вятско – Камского месторождения [Электронный ресурс] / ЗАО «Национальная газовая компания».- Режим доступа: <http://www.gazcompany.ru>, свободный. (Дата обращения: 14.01.2016 г.)