Алланиязов Давран Оразымбетович

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ КАРАКАЛПАКСТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Монография

Нукус – 2026

УДК 661.152(575.172)
ББК 35.32
А 45

Алланиязов Д.О. Эффективность применения минерально-сырьевых ресурсов Каракалпакстана в производстве технологии комплексных удобрений [Текст] / Нукус: «Farma Print Nukus», 2026 г. 184 стр.

Монография посвящена исследованию минерально-сырьевых ресурсов Каракалпакстана - глауконитов, фосфоритов, бентонитов и разработке технологий их использования в производстве комплексных минеральных удобрений. В работе изучены состав, свойства и методы обогащения агрономических руд, исследованы физико-химические процессы получения глауконит содержащих удобрений с добавлением азотных и калийных компонентов. Особое внимание уделено агрохимической эффективности разработанных удобрений, технологическим схемам их производства и перспективам рационального использования местной минерально-сырьевой базы в сельском хозяйстве и химической промышленности.

Рекомендовано Советом Научно-исследовательского института естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. Протокол № 17 от 18 мая 2026 г.

Ответственный редактор: **Туремуратов Ш.Н.**
доктор химических наук, профессор

Рецензенты: **Сейтназаров А.Р.**
доктор технических наук, профессор

Кайпбергенов А.Т.
доктор технических наук, профессор

ISBN 978-9910-5114-6-2

© Алланиязов Д.О., 2026
© Farma Print Nukus, 2026

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях развития агропромышленного комплекса особую актуальность приобретает проблема рационального использования местных минерально-сырьевых ресурсов для производства эффективных и экологически безопасных удобрений. Рост потребности сельского хозяйства в минеральных удобрениях, повышение стоимости импортируемого сырья, а также необходимость восстановления плодородия деградированных почв обусловливают поиск новых источников агрономически ценных минералов и разработку ресурсосберегающих технологий их переработки. В этой связи значительный научный и практический интерес представляют глауконiты, фосфориты и бентониты Каракалпакстана, обладающие комплексом ценных физико-химических и агрохимических свойств.

В последние годы вопросы обеспечения продовольственной безопасности, рационального природопользования и экологической устойчивости сельского хозяйства приобрели глобальное значение. Интенсивное использование пахотных земель, засоление почв, снижение содержания гумуса и ухудшение агрохимических показателей почвенного покрова требуют внедрения новых подходов к применению минеральных и органо-

минеральных удобрений. Особенно остро данная проблема проявляется в условиях аридного климата Республики Каракалпакстан, где значительная часть сельскохозяйственных угодий подвержена деградационным процессам, связанным с дефицитом влаги, ветровой эрозией и вторичным засолением. В этих условиях использование природных агрономических руд, обладающих мелиоративными и сорбционными свойствами, становится одним из наиболее перспективных направлений повышения плодородия почв и эффективности сельскохозяйственного производства.

Республика Каракалпакстан располагает значительными запасами агрономических руд, включающих глауконитовые пески, желваковые фосфориты и бентонитовые глины. Данные минералы являются перспективным сырьем для получения комплексных удобрений пролонгированного действия, мелиорантов и сорбентов. Глауконiты характеризуются высоким содержанием калия, микроэлементов и выраженными ионообменными свойствами, что позволяет использовать их как природный калийсодержащий компонент и почвоулучшитель. Фосфориты служат источником фосфора, необходимого для полноценного роста и развития сельскохозяйственных культур, а бентониты благодаря высокой дисперсности и адсорбционной способности улучшают структуру почв и повышают коэффициент использования питательных веществ растениями.

Особое значение приобретает вовлечение местного минерального сырья в переработку в связи с необходимостью снижения зависимости сельского хозяйства от импортируемых минеральных удобрений. Использование местных агроруд позволяет сократить транспортные и производственные затраты, обеспечить более стабильное снабжение аграрного сектора удобрениями и повысить экономическую эффективность сельскохозяйственного производства. Кроме того, природные минералы отличаются экологической безопасностью и способны оказывать пролонгированное действие, постепенно высвобождая элементы питания и снижая потери питательных веществ вследствие вымывания и фиксации в почве.

Несмотря на наличие значительных запасов, указанных агроруд, их промышленное использование в технологии получения комплексных удобрений остается недостаточно изученным. Низкое содержание полезных компонентов в исходном сырье, сложность минералогического состава, а также недостаточная разработанность способов обогащения и переработки ограничивают масштабы их практического применения. В связи с этим особую актуальность приобретает исследование физико-химических свойств местного минерального сырья, разработка эффективных методов его подготовки и создание технологий получения комплексных удобрений с использованием глауконитов и фосфоритов Каракалпакстана.

Одним из приоритетных направлений современной химической технологии является создание многокомпонентных удобрений, обеспечивающих растения основными элементами питания и одновременно улучшающих агрофизические свойства почв. Использование местных минеральных ресурсов позволяет не только снизить себестоимость готовой продукции, но и повысить экологическую безопасность производства за счет уменьшения объемов химически переработанного сырья. Комплексные удобрения на основе глауконитов и фосфоритов обладают рядом преимуществ, включая пролонгированное действие, наличие микроэлементов, снижение потерь питательных веществ и повышение устойчивости растений к неблагоприятным факторам окружающей среды.

Актуальность настоящего исследования также обусловлена необходимостью разработки научно обоснованных технологических решений по комплексной переработке агроруд Каракалпакстана с учетом их минералогических особенностей и требований современного сельского хозяйства. Создание новых видов удобрений на основе местного сырья соответствует приоритетным направлениям развития химической промышленности и аграрного сектора, ориентированным на внедрение ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий.

Результаты проведенных исследований способствуют решению актуальных задач рационального при-

родопользования, повышения плодородия почв и создания эффективных удобрительных материалов на основе местного минерального сырья. Разработка и внедрение технологий комплексной переработки агроруд Каракалпакстана имеет важное значение для устойчивого развития сельского хозяйства региона, повышения урожайности сельскохозяйственных культур, улучшения экологического состояния почв и повышения эффективности использования природных ресурсов [1-2].

Глава I. ГЛАУКОНИТЫ, ФОСФОРИТЫ И БЕНТОНИТЫ КАК АГРОНОМИЧЕСКАЯ РУДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

§1.1. Характеристика агрономических руд и области их применения

Глауконит широко распространенный в природе минерал, общие мировые ресурсы которого оцениваются в 35,7 млрд. тонн [3; http://sadovymir.ru].

Глауконит – слоистая гидрослюда, непостоянного и сложного состава, может быть представлен общей формулой: $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_2 [Si_3A1O_{10}]xH_2O$ [4; с.17-26]. Он относится к наиболее распространенному и многообразному классу минералов, которые состоят из однотипных алюмосиликатных слоев (2:1) [5; p.572-585]. Ионы кремния способны замещаться на ионы алюминия, что приводит к возникновению положительного заряда [6; p.2804-2814].

Можно ожидать, что если в прошлом имела место замена натуральных продуктов на синтезированные удобрения из поташа и нефтяных растворителей, то сегодня будет иметь место обратный процесс: сокращение объемов потребления химически синтезированных соединений и возврат к натуральным продуктам. Эксперты ожидают постепенного роста мирового потребления глауконита, особенно в отраслях сельского хозяйства, а также экологии. Глауконит выступает как альтернатива калийным удобрениям. В настоящее время глауконит добывается в США, Великобритании, России, Украине, Австралии, Канаде. Так, в США песок, содержащий гла-

уконит, после соответствующей обработки применяют непосредственно для производства калийных удобрений в объеме 2600 тыс. т в год [7; 124 с.].

Глауконит является ценным и экологически чистым материалом, который используется как основа для производства водяных фильтров, для производства форм в литейной промышленности, как экологически чистое удобрение с уникальными свойствами, как адсорбент для очистки загрязненной среды, как сырье для производства красок. Так, в работе [4; с.17-26] исследован элементный, гранулометрический, морфологический состав глауконита Белозерского месторождения (Россия) и показана целесообразность применения глауконита и композитов на его основе для очистки вод, ремедиации почв, компонентов премиксов для животных. Известно, что глауконит обладает сорбционными свойствами по отношению к элементам Zn, Mn, Ni, Mo, B, Cu, Co (II) [8; p.85]. В работе [9; с.39-44] показаны сорбционные свойства модифицированных глауконитов с применением термических и механохимических методов (в присутствии добавки).

Данное сырье также используется для сорбции радиоизотопов, уменьшения жесткости воды, в качестве минерального удобрения за счет наличия в нем калия, фосфора и некоторых микроэлементов (Zn, Mn, Ni, Mo, B Cu, Mo) [10; с.133-142], содержание которых в почвах Узбекистана невелико. Благодаря этому они перспективны для получения на их основе ценных в народном хозяйстве калийных удобрений с микроэлементами [11; с.632-640]. Также установлено, что внесение глауконита

в почву приводит к существенному повышению плодородия [12; p.1149-1158, 13; с.27-31, 14; с.76-77, 15; с.622-631], а применение этого минерала в качестве кормовой добавки способствует увеличению продуктивности сельскохозяйственных животных [16; с.26-28]. Глаукониты признаны отличными структурными мелиорантами и способами борьбы с такими напастями, как загрязнение почв пестицидами и тяжелыми металлами [17; с.55].

Фракционирование фосфора и калия в различных кислотах показало их различную доступность растениям, что позволит рассматривать глауконит как удобрение пролонгированного действия [18; с. 1-10].

Глауконитовые удобрения позволяют снизить норму азотного удобрения на гектар. Кроме того, кремниевое удобрение при выращивании риса позволяет повысить эффективность минеральных удобрений путем мобилизации питательных элементов, а также снижения их вымывания из пахотного горизонта [19; с.397-400, 20; 103 с.]. В настоящее время рынок глауконита в Узбекистане находится на стадии формирования. Применение глауконитовых песков в качестве агрономической руды и микроэлементсодержащих удобрений имеет огромное значение, особенно для регионов Каракалпакстана с засоленной почвой. Месторождения глауконитов имеются в Ташкентской области (Чанги), Сурхандарьинской области (Гулиоб), Кашкадарьинской области (Аксу и Мобика), в Каракалпакстане (Крантауское, Ходжейлийское, Ходжакульское, Бештюбинское) [21; 112 с.]. Таким образом, наличие больших площадей глауконитовых песков на территории Каракалпакстана, до-

ступность и запасы создают благоприятные условия для использования их в качестве сырья в производстве минеральных удобрений.

Фосфориты. В природе свободный фосфор не найден, он находится почти всегда в виде фосфатных минералов (апатит, фосфорит, кость и др.). Фосфорным веществом как в апатитах, так и фосфоритах являются минералы апатитовой группы с общей формулой $3M_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$, где М представлен Ca^{2+}, а Х – F, C1, группой ОН. Ион Ca^{2+}, входящий в состав фосфатной части молекулы, может изоморфно замещаться стронцием, редкоземельными элементами; ион PO_4^{3-} - ионами SO_4^{2-} и SiO_4^{2-}. Наиболее распространен в природе кальцийфторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ или $Ca_5F(PO_4)_3$, а также гидроксилапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ или $Ca_5(PO_4)_3OH$. Фосфатное вещество фосфоритов представлено, кроме фторапатита, франколитом и курскитом. В монографии [22, 460 с.] приведены данные о мировых запасах фосфатного сырья. Выявленные запасы учтены по 76 странам и оцениваются в 70587,4 млн. т. P_2O_5, в том числе 65328,4 млн. т. фосфоритовых и 5259 млн. т. апатитовых руд [23; 108 с.]. В десятки странах (США, Марокко, Китай, Россия, Мексика, Казахстан, Перу, ЮАР, Западная Сахара и Тунис) сконцентрировано 61015,4 млн. т. P_2O_5, что составляет 87% общемировых запасов. Значительные залежи фосфатных пород выявлены на дне морей и океанов, главным образом на шельфах. Они оценены в 7271 млн. т. P_2O_5 (примерно 12% от запасов на суше). Страны, производящие фосфатное сырьё (в 2001 г. число их составило 31), можно условно разделить на

три группы. Первая группа (основные продуценты) США, Марокко, Китай и Россия (более 10 млн.т/год), на долю которых приходится 67,7 % от всего мирового производства; вторая группа представлена 10 странами (Тунис, Иордания, Бразилия, Израиль, ЮАР, Сирия, Сенегал, Австралия, Индия и Того), на долю которых приходится 26% мировой продукции; третья 17 стран - Казахстан, Египет, Алжир, Мексика, Канада, Финляндия, Вьетнам, Остров Рождества, Венесуэла, Ирак, Науру, Узбекистан, КНДР, Зимбабве, Колумбия, Шри-Ланка и Перу, производящие 6,3% фосфатного сырья.

Предполагается, что к 2050 г. ежегодное производство и потребление фосфатного сырья составит 70 млн. т. P_2O_5 (220 млн. т. фоссырья) [24; с. 6-11].

На долю термической фосфорной (ТФК) кислоты приходится менее 10%, экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) 90 % от добываемых фосфатов [25; 221с.]. ТФК перерабатывается в пищевые сорта фосфорных кислот, технические и пищевые фосфаты, а ЭФК в основном в фосфорсодержащие удобрения.

Содержание P_2O_5 в фосфатном сырье, производимом в различных странах мира, варьирует в широких пределах от 21% до 39,4%.

Только для Хибинского апатитового концентрата и аналогичного ему зарубежного фосфатного сырья Хуриога 80-82 TPL, Бу Краа 80 TPL, (Марокко), Науру 84 BPL, существуют технологии получения любых видов фосфорных удобрений с хорошими технико-экономическими показателями.

При сернокислотной экстракции фосфатного сырья в нем отношение (C_{Fe2O3} : C_{P2O5})·100 не должно быть выше 8, а отношение (C_{R2O3}: C_{P2O5}) не должно превышать 12, отношение (C_{MgO} : C_{P2O5}) не должно быть более 5-6, содержание CO_2 не должно быть выше 8%, а содержание хлора не более 0,04% [26; с.464]. Фосфориты Каратау при этом должны содержать P_2O_5 не менее 24,5%, а Кингиспейский флотоконцентрат не менее 28%. Применяемая в США технология получения ЭФК требует, чтобы в фосфатном сырье выдерживалось соотношение (Fe_2O_3+Al_2O_3+MgO) : P_2O_5 < 0,1, а содержание MgO не превышало 1% [27; с.92-97].

В странах СНГ насчитывается более 200 месторождений фосфоритов с общими запасами более 16 млрд. т, однако большинство из них маломощные, а крупные состоят из бедных песчанистых, желваковых и ракушечных фосфоритов, содержащих 10-15%, в лучшем случае 15-25% P_2O_5.

Фосфоритовые проявления имеются и во многих районах Узбекистана. Это Ферганский, Сурхандарьинский, Приташкентский, Навоийский (Пенджикентский), Центрально-кызылкумский, Бухаро-Хивинский и Каракалпакский [28; с. 3-12]. Наиболее перспективным с технологической точки зрения освоения является Центральнокызылкумский регион [29; 28 с.].

В Кызылкумах запасы фосфатного сырья в недрах до глубины 50 м, то есть пригодных для открытой разработки, утверждены по трем месторождениям: Джерой-Сардара, Северный Джетымтау и Караката. В табл.

1.1 приведены утвержденные запасы фосфоритного сырья Кызылкумского месторождения [22, 460 с.].

Таблица 1.1

Запасы фосфоритного сырья Кызылкумского месторождения

Месторождение	**Утвержденные запасы руды, тыс. т.**	**Запасы P_2O_5, тыс. т.**	**Среднее содержание P_2O_5 в руде,%**	**Примечание**
1. Джерой-Сардара в т.ч. по участкам:	291168	55516	19,1	
Ташкура	116619	21255	18,2	Разрабатывается
Куруккудук	90141	17294	19,2	в резерве
Джерой Южный	84408	16967	20,1	в резерве
2. Северный Джетымтау	50193	10164	20,2	Запасы утверждены и числятся на балансе
3. Караката в т.ч. по участкам:	43052	8236	19,1	
Аяккудук	26947	4928	18,3	Запасы утверждены, не разрабатываются
Аяккудук	16105	3308	20,5	Запасы утверждены, не разрабатываются
Всего	**384413**	**73916**	**19,5**	

Руды Джерой-Сардаринского месторождения имеют следующий средний минеральный состав, %: франколит - 56,0; кальцит - 26,5; кварц - 7,5-8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты - 4,0-4,5; гипс - 3,5; гетит - 1,0; цеолит менее 1; органическое вещество - около 0,5 [30; с.187-189].

Усредненная проба фосфорита Джерой-Сардаринского месторождения содержит (вес. %): 16,2 P_2O_5; 46,2 CaO; CaO : P_2O_5=2,85; 17,7 CO_2; 0,6 MgO; 2,9(Al_2O_3+Fe_2O_3); 1,5(K_2O+Na_2O); 2,65 SO_3; 1,94 F; 0,2 Cl; 7,8 нерастворимого остатка. Но это сырье из-за низкого содержания фосфора, большого значения CaO : P_2O_5 и высокого содержания CO_2 и C1 непригодно для производства концентрированных фосфорных удобрений.

Поэтому Кызылкумский фосфоритовый комплекс осуществляет термическое обогащение фосфоритов. Комплекс ежегодно выпускает 716 тыс. тонн мытого обожженного концентрата с содержанием 26% P_2O_5 для производства ЭФК и аммофоса. При этом объем добываемой руды при среднем содержании 17,58% P_2O_5 составляет 1 млн. 875 тыс. Это говорит о том, что в существующей схеме обогащения происходят большие потери P_2O_5 (42% от общего объема руды) в виде фосфоритных отходов. Это минерализованная масса (12-14% P_2O_5) и шламовый фосфорит (8-12% P_2O_5). Первая образуется при сухой сортировке руды, а вторая – при промывке сырья от хлора. То есть многостадийная схема обогащения (дробление, сухое обогащение с получением фосмуки, отмывка от хлора, обесшламливание, сушка и обжиг для удаления CO_2) неэффективна [31; с.70-80].

Поэтому актуальность обогащения данной фосфатной руды с каждым днем возрастает. Необходимо изыскать наиболее эффективные методы обогащения.

Существенным резервом увеличения производства фосфорных удобрений является освоение местных (непромышленных) месторождений. Каракалпакстан обладает десятками месторождений таких низкосортных фосфоритов (Худжакульский, Султан-Уиздагский, Ходжейлийский, Назарханский, Чукай-тукайский и т.д.), общий запас которых составляет более 70 млн. т. Их преимущество в том, что они находятся в непосредственной близости от потребителя; что не требует больших капиталовложений; могут быть введены в короткие сроки; продукция (сыромолотые фосфориты) значительно дешевле, чем любая другая фосфатная продукция. Их можно применять в качестве фосфорного удобрения в виде фосфоритовой муки. Наиболее высокий эффект фосмука проявляет при реализации приема «фосфоритование почв», который заключается в разовом внесении в почву на длительный срок (до 5 лет и более) не менее 1 т/га, или 200 кг/га P_2O_5 [32; 23 с.]

Бентониты (от названия г. Форт-Бентон, шт. Монтана (США), в районе которого впервые была обнаружена эта глина) состоят в основном из минералов группы монтмориллонит и диспергирующиеся в воде до коллоидного состояния [33; http://www.mining-enc.ru/b/bentonit/].

Состав бентонита определяется содержанием в нём монтмориллонита, имеющего формулу $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, где Si может замещаться различ-

ными катионами (A1, Fe, Zn, Mg, Ca, Na, K и др.). Монтмориллонит обладает слоистой кристаллической структурой, высокой дисперсностью и ярко выраженной способностью к адсорбции, обмену катионов и гидрофильностью [34; с.15-21].

Мировые запасы бентонита составляют несколько миллиардов тонн, из них на Китай приходится 45%, на США − 15%, на Турцию – 7%, Грецию, Индию и Россию, а также другие страны − 33% (рис. 1.1) [35; с.70-100].

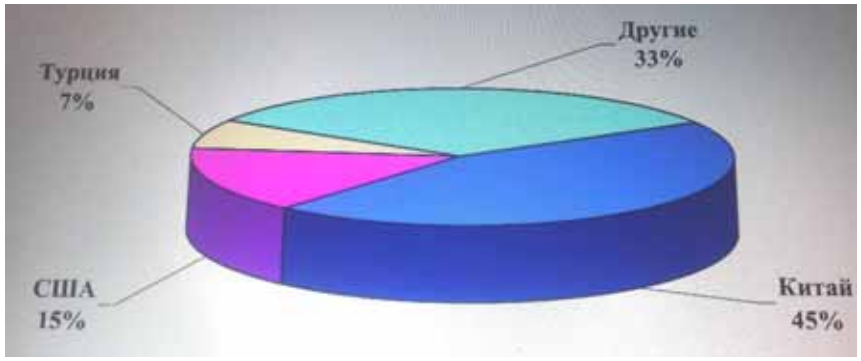


Рисунок 1.1. Структура мировых запасов бентонита

Большинство месторождений содержат щелочноземельные бентониты, в то время как высококачественные щелочные бентониты имеют ограниченное распространение и сосредоточены в месторождениях вулканогенно-осадочного и гидротермально-метасоматического геолого-промышленного типов. Наиболее крупными запасами щелочных бентонитов обладают США, Турция, Азербайджан.

Основным поставщиком бентонита на мировой рынок является США. Также среди крупнейших стран-

экспортеров можно отметить Индию, Китай, Турцию и Италию. Основной страной-импортером бентонита является Канада. Согласно оценке Industrial Minerals, потребности этой страны в бентоните составили в 2009 году более 350 тыс. тонн. Помимо Канады крупными импортерами бентонита являются Германия, Нидерланды, Франция и другие [36; www.marketing-services..ru].

Насчитывается более 200 областей применения бентонитовой продукции: буровые работы, металлургия, литейное производство, строительство, сельское хозяйство, экологические программы, адсорбенты, наполнители, добавки в корм животным, виноделие [35; с.70-100]. Благодаря высоким адсорбционным и водоудерживающим способностям, бентониты эффективно используются в различных экологических программах. Полезные свойства бентонитовых глин определяются специфическими особенностями структуры и характеризуются уникальной ионообменной способностью, поэтому их применяют для очистки воды как от неорганических, так и от органических примесей [37; с.29-31].

Важной задачей очистки питьевой воды является удаление от патогенных бактерий. С целью установления возможности очистки воды реки Сырдарьи изучены различные формы бентонитовых глин [38; с.159-163].

Для эффективной борьбы с сорняками путем пролонгированного действия гербицидов разработана рецептура почвенных добавок на основе цеолитов и бентонитов [39; p.255-262]. Вследствие проведения модификации данных сорбентов адсорбционная емкость увеличилась до 207,5 и 415,8 ммоль/кг.

Испытания на животных показали, что бентонит уменьшает напряжение на фазовой границе «жир-вода», улучшает всасывание жирных кислот и жирорастворимых веществ, благодаря чему бентонит нашел широкое применение для приготовления разнообразных кормов для животных [40; 404 с.]. Бентониты благотворно влияют на энергию роста животных и их продуктивность, позволяя достичь прироста массы телят на 3,9-6,0%, поросят – на 4,6-5,8%, снижают затраты корма на единицу продукции на 4,1-6,4% [41; 339 с.].

В любом случае бентониты относятся в первую очередь к агрономическим рудам. За рубежом бентониты используют как наполнители пестицидов для борьбы с вредителями растений; разбавители и аккумуляторы минеральных удобрений – для уменьшения их вредного воздействия на почвенные биоценозы, в качестве суспендирующих и стабилизирующих средств [42; с.46-48; 43; с.211-220].

В сельском хозяйстве США ежегодно используют около 800 тыс. т. бентонита [44; с.75-77]. Внесение бентонитовых глин нормами 750 кг/га в период вегетации и 3000 кг/га один раз в год увеличивает урожай хлопка-сырца на 110,7 и 110,1% при сниженном фоне до 50% норм традиционных минеральных удобрений [45; с.15]. В 2005-2011 гг. выполнены агрохимические испытания с целью выявления оптимальных норм внесения бентонитов в чистом виде и в сочетании с рекомендованной нормой удобрений, обеспечивающих наибольшую урожайность и качество семянок подсолнечника в степных условиях Кантемирского района Воронежской об-

ласти (Россия) [46; с.40-46]. При этом урожайность подсолнечника на контроле составила 13,3 ц/га. Максимальная урожайность семянок подсолнечника была получена на варианте внесения 15 т/га бентонита и $N_{90}P_{80}K_{60}$ – 30,8 ц/га, что на 17,5 ц/га (132%) превышает контроль и на 10,6 ц/га (52%) – вариант внесения $N_{90}P_{80}K_{60}$. Масличность семянок подсолнечника на контроле составила 46,0%, при $N_{90}P_{80}K_{60}$ – 48%, а при совместном внесении 15 т/га бентонита и $N_{90}P_{80}K_{60}$ – 49,1%.

Экологические исследования американских ученых, что бентонит препятствует распространению в почве фитопатогенных микроорганизмов [47; с.41-44].

На территории Узбекистана выявлено около 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин с прогнозными запасами более 2 млрд. тонн [45; с.15]. В Каракалпакстане наличие больших запасов агрогруд (глауконитовые пески, желваковые фосфориты, бентонитовые глины) и их экономическая доступность определяют целесообразность поиска путей их переработки и применения в сельском хозяйстве.

§1.2. Глаукониты, фосфориты и бентониты Каракалпакстана и их характеристика

В Каракалпакстане имеются несколько десятков месторождений желваковых фосфоритов, глауконитовых песков и бентонитовых глин, которые пока в промышленном масштабе не разрабатываются.

Глауконитовые пески привлекают внимание прежде всего низкой стоимостью продукта, высоким со-

держанием калия (до 9%), способностью высвобождать калий в виде легкоусвояемых соединений на протяжении длительного времени, способностью сорбировать нуклиды, тяжелые металлы и токсиканты в почве. Сведения о наличии глауконита на территории Каракалпакстана упоминаются в трудах И.В. Мушкетова [48; 588 с.], А.Д. Архангельского [49] и других исследователей как сопутствующие минералы при образовании фосфоритов. Научные труды Ш. Жураева [50; с.200-215] посвящены верхнемеловым и палеогеновым глауконитам Каракалпакстана и указываются пути их комплексного использования в народном хозяйстве. Обнаружено множество площадей глауконитных пород, среди них перспективными являются следующие месторождения и проявления [51; 160 с.]:

Крантауское расположено на правом берегу реки Амударьи вблизи поселка Крантау и приурочено к песчанно-глинистым отложениям верхнего мела. Продуктивный пласт, выходящий местами на поверхность, мощностью 2-4 м, сложен из зерен глауконита размером 0,1-0,5 мм при среднем содержании глауконита около 37%.

Бельтауское находится на одноименном бугре и приурочено к верхней части палеогеновых отложений. Здесь глауконитоносный пласт мощностью 0,5 м состоит в основном из зерен глауконитов.

Кызылжарское расположено в 124 км от севера г.Нукуса. Продуктивный слой представлен желтовато-серым и желтовато-зеленоватым песком, глауконит содержит от 4-5 до 8-11%.

Ходжейлийское. Глауконитоносные пески непосредственно выходят на поверхность земли. Площадь распространения около 10 км², при мощности 3,5 м, содержание глауконита 10%. Перспективные запасы оцениваются не менее 6-8 млн. тонн.

Кетменчинское. Площадь распространения около 6 км², при содержании глауконита 11-18%.

Чукай-Тукайское. Мощность глауконитоносного песка от 2,5-3 до 6-5 м, содержание глауконита 17-18%.

Бештюбинское. Глауконитоносный горизонт в основном представлен желтовато-зеленоватыми зернистыми песками, мощностью 2,5-4 м, при содержании глауконита 12-15%.

Ходжакульское. Продуктивные горизонты залегают от 0 до 18 м, мощность горизонтов от 1,8 до 3,5 м.

Наиболее перспективным месторождением является Крантауское, с общей площадью распространения 4,5 км², при средней мощности 4,7 м, со средним содержанием глауконита 37%, и перспективными запасами около 50 млн. тонн [52; http://www.mineral.ru/News/1669.html]. В её составе содержится до 4-5% калия и около 15 микроэлементов.

Применение этих глауконитовых песков непосредственно или после обработки, как микроэлементсодержащие удобрения, имеет большое экономическое и экологическое значение для регионов Каракалпакстана с их засоленной почвой [51; 160 с., 53; с.346-352, 54; с.11-16, 55; с.11-15].

Содержание глауконита в любых породах редко превышает 50%. Практический интерес представляют

глауконитовые пески, содержащие не менее 40% глауконита [56; с.6-16]. Отсюда вытекает необходимость обогащения низкосортных глауконитов Каракалпакстана и их переработка в микроэлементсодержащие минеральные удобрения.

Среди агрономических руд Каракалпакстана **фосфориты** занимают особое место. О наличии фосфоритовых проявлений в Каракалпакстане описано в ряде работ А.Палыбекова и др. [57; с.45-63]. Ориентировочные запасы фосфоритовых месторождений и проявлений Каракалпакстана составляют более 70 млн. т. руды [58; с.284-290].

Ниже остановимся на характеристиках некоторых фосфоритовых проявлений и месторождений, выявленных геологами в разные годы [59; 60; Отчеты о поисково-разведочных работах в низовьях Амударьи за 1953-1955 гг., Фонд Главной Геологии УзССР].

Султан-Уиздагское. Расположено на восточном окончании Султануиздаг. По данным проведенных исследований отмечается, что фосфоритный слой с мелким растительным детритом с обломками фауны составляет 0,15-0,25 мм. Фосфоритовый слой мощностью до 0,3 м содержит P_2O_5 - 16,15%, R_2O_3 - 6,89%, нерастворимый остаток - 47,9%.

Кырыккызкалинское. Расположено на восточной части крепости Аязкала, где развит зеленовато-серый песчаник, мелкозернистый с тонкостенной фауной и фосфоритными гальками, песчаного и глинисто-известкового состава мощностью 1,4-2,4 м. Мощность слоя фосфорита 0,3-0,4 м. Кроме того, около крепости Кырккыз кала разви-

ты крупные конкреции бурых железняков и фосфоритов различной формы. По данным И.А. Мячкова, конкреции фосфоритов содержат P_2O_5 от 10,79% до 12,79%.

Бурлытауское. Расположено к юго-западу от крепости Аязкала. Глина алевритистая, местами песчанистая, серая с коричневатым оттенком с фосфоритовыми конкрециями. Мощность 2,16 м. Содержание P_2O_5 составляет более 13%.

Ходжакульское. Расположено на северо-западе горы Каратау (озеро Ходжакуль). Здесь имеются 3 фосфоритовых горизонта. Нижний приурочен к верхнемеловым, а второй и третий к палеогеновым отложениям. Верхний фосфоритовый горизонт 0,1-0,25 м, который содержит P_2O_5 до 11,61%. Фосфоритовый слой содержит многочисленные обломки раковин макрофауны. Содержание P_2O_5 в среднем 18%. Мощность 0,20- 0,25 м.

Назарханское. Расположено в 3-4 км к северо-востоку и западу от поселка Назархан. Здесь фосфоритовый слой внешне имеет желтовато-коричневую окраску и часто сложен фосфоритовыми песчаными, редко глинистыми желваками, с включением ожелезненных, фосфоритизированных раковин и зубов морских животных. Мощность слоя 0,30 м.

Акбурылское. Расположено в 19 км к северо-западу от села Кипчак. Здесь фосфориты приурочены к палеогеновым отложениям, где под мергелем залегают песчанистые желваки фосфоритов. В желваках содержание P_2O_5 - 19,66%, нерастворимой остаток - 49,47%, а полуторных окислов - 11,77%.

Чукай-тукайское. Расположено в 12 км к югу от г. Нукуса. Окраска коричневая, серая, черная, форма галек округлая, удлиненная, миндалевидная. Здесь среди фосфоритового слоя присутствуют обломки фауны, зубы акул и дендрит. Мощность слоя от 0,3 до 0,5 м. Среднее содержание P_2O_5 – 2,23-8,8%.

Ходжейлийское. Расположено в 800-1000 метров к юго-западу от железнодорожной станции г. Ходжейли. Здесь в геологическом строении месторождения принимают участие породы туронского, сенонского, палеогенового и четвертичного возрастов. Известняк бурый, мелкокристаллический, массивный с прослойками ракучешника с включениями конкреций фосфоритов. Мощность 0,85 м. Фосфоритовый горизонт, состоящий из конкреций фосфоритов до 5 см в поперечнике, коричневого цвета, сцементированных крепким известковым цементом. Мощность 0,4 м. Содержание P_2O_5 7,3-15,5%.

Как видно из краткой информации по фосфоритам низовья Амударьи, территория Каракалпакстана располагает значительными запасами желваковых фосфоритов. С технологической точки зрения освоения наиболее перспективными считаются месторождения Ходжакуль, Ходжейли, Чукай-Тукай и Назархан, наиболее приближенные к нитям железной дороги.

Отличие желваковых фосфоритов от зернистых заключается, во-первых: в их составе имеется большое количество кварца, а во-вторых: фосфатный минерал в них представлен курскитом и франколитом $Ca_{10}P_{5,2}C_{0,8}O_{23,2}F_{1,3}OH$ с преобладанием первого. Формула курскита по Блисковскому: $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_nF_2$, где n = 1,5 [61; p.135-137].

В желваковом фосфорите относительное содержание лимоннорастворимой P_2O_5 достигает до 40%, намного больше, чем в Каратауских и Кызылкумских или, тем более, апатитовых рудах [62; с.28-32]. Это предсказывает перспективность его использования в качестве удобрения в виде фосмуки или же в составе стандартных минеральных туков [63; с.157-173].

В Каракалпакстане также имеется ряд месторождений **бентонитовых глин** (Крантауское, Бештюбинское, Ходжакульское и др.) [64; 110 с., 65; с.58-59, 66; с.51-57, 67; с.3-5]. В работе [68; 46 с.] их рассматривают в качестве материала, после их активации, как сырьё глинистое в производстве глинопорошков для буровых растворов при добыче нефтегазового сырья. Хотя, как было описано в разделе 1.1, бентонитовые глины относятся к агрорудам, содержащим в своем составе различные макро - и микроэлементы [42; с.46-48]. Существует несколько способов их внесения в почву: 1) внесение бентонита во время посева 0,5-0,6 т/га; 2) ежегодное поэтапное внесение перед запашкой 1,5; 2,5; 5,0 т/га; 3) разовое внесение перед вспашкой высокой нормой 6-7 т/га. Необходимость применения бентонитово-кремниевого удобрения обусловлена следующими причинами: снижение норм минеральных удобрений, т.к. кремниевые удобрения позволяют повысить их эффективность путем мобилизации питательных элементов; 2) в мире ежегодно с урожаем из пахотного горизонта выносится 210-224 млн. т. кремния, что приводит к возникновению дефицита биогеохимически активного кремния в почве; 3) кремний является биофильным элементом, участвующим в ряде физиологических и биохимических процес-

сов, способствующих повышению урожая и качества растительной продукции. Между тем, в почве кремний находится в виде малорастворимых соединений (недоступных растениям). Содержание подвижных форм кремния в почве довольно низкое и не превышает 150-200 мг SiO_2/кг почвы [69; p.27-30].

Следует отметить, что в Узбекистане В.С. Поповым (1994 г.) на основе изучения вещественного состава бентонитоподобных глин Дехканабадского и Хаудакского месторождений (Кашкадарьинск. обл.) были разработаны технические условия и требования на качество нетрадиционных агроруд. Установлены граничные параметры пригодности глин для земледелия: содержание монтмориллонита не менее 20%; степень дисперсности (0,074 мм) – не менее 23%; набухаемость – не менее 25%; суммарная емкость поглощения – не менее 15 мг/экв. на 100 г H_2O; содержание MgO – 1,5-3,5%; содержание K_2O – 1,2-3,7%; карбонатность – желательно не более 15%. Но бентонит с низким содержанием монтмориллонита вряд ли эффективно проявляет свои агрохимические свойства.

Таким образом, если проанализировать складывающуюся ситуацию в сельском хозяйстве, то можно с большой вероятностью предсказывать, что именно в ближайшем будущем переработка этих агрономических руд может стать важным направлением для производства эффективных удобрений из местного сырья. А себестоимость местного сырья, как правило, всегда ниже привозного.

§1.3. Вовлечение агрономических руд (низкосортных глауконитов, бентонитов и фосфоритов) в сельскохозяйственное производство

Возможности применения глауконитовых пород и концентрата на их основе в той или иной отрасли промышленности, как было сказано выше, рассматривались во многих работах. Мы остановимся только на их применении в сельском хозяйстве.

В Узбекистане группой геологов и специалистов по сельскому хозяйству (Ю.В.Бескровный, Г.Г.Веретенников, И.В.Галкино, С.И.Ибадуллаев под руководством проф. И.Б.Мирходжаева) проведены опыты в течение восьми лет (с 1963 по 1970 гг.) по применению глауконитоносных песков из месторождения Чанги (Ташкентск. обл.) на хлопковых полях Ташкентской области и ККАССР [70; 54 с.]. Ими показано, что глауконит способствует снижению заболеваемости хлопчатника вилтом до 40% и при замочке его семян в глауконитовой вытяжке сокращает вегетационный период на 7-9 дней. Министерством геологии УзССР опробован глауконит месторождения Чанги, а Среднеазиатским НИИ защиты растений Минсельхоза проведены исследования при внесении глауконита в почву. Установлено повышение урожайности хлопка на 8-12%, риса – на 7-18%. Многочисленными опытами установлено, что глауконит не уступает калийным удобрениям и суперфосфату, при смешении с последним улучшает его физико-химические свойства [71; с.8-19, 72; с.76-80].

Следует отметить, что в глауконитах Каракалпакстана питательные элементы находятся в малорастворимой форме. Поэтому в работе [73; с.325-329] осуществлен перевод питательных компонентов из глауконитовых пород, главным образом калия и микроэлементов в рас-

творимую форму путем их разложения 92,5%-ной серной кислотой при соотношении глауконит : кислота = 1 : 0,5. В результате в активированном глауконите питательные элементы находятся исключительно в водорастворимой, легкодоступной для растений форме. А целью работы [74; с.100-108] было не только модифицирование аммиачной селитры глауконитом, устраняющее её взрывоопасность, но и создание азотноглауконитового удобрения, которое благодаря своему пролонгированному действию позволит снизить норму азотного удобрения. При этом массовое соотношение АС : Глауконит варьировало от 100 : 5 до 100 : 40, при котором прочность гранулы глаукоселитры увеличивается с исходного 1,6 МПа от 5,24 до 13,32 МПа при содержании от 22,76 до 32,25% N, от 0,11 до 0,80% K_2O, а также имеются микроэлементы, вводимые с глауконитом. В результате применение глаукоселитры позволило повысить урожайность хлопка-сырца на 3,07% по сравнению с вариантом стандартного удобрения ($N_{200}P_{140}K_{60}$) [7; 124 с.].

Украинской сельскохозяйственной академией установлено, что концентрат, содержащий не менее 85% глауконита можно использовать для внесения в почву из расчета 60 кг/га в виде муки или в составе смешанных туков, в результате чего прибавка урожая с 1 га увеличилась: гречихи на 3 ц, картофеля – на 18 ц, помидоров – на 100 ц [21; 112 с.].

Концентрат глауконита и глауконитовые пески являются активными поглотителями фосфорорганических, хлорорганических и серосодержащих пестицидов и резко уменьшают их содержание в почве.

Поэтому обогащение глауконитовых песков Каракалпакстана с целью получения из них качественного

концентрата и, соответственно микроэлементсодержащих комплексных удобрений с улучшенными физико-механическими характеристиками является актуальной задачей.

В Узбекистане основным фосфатным сырьем для заводов, производящих фосфорные удобрения являются зернистые фосфориты Кызылкумского месторождения. В настоящее время Кызылкумский фосфоритовый комплекс осуществляет термическое обогащение этого карбонатного сырья. Комплекс ежегодно выпускает 716 тыс. т. мытого обожженного концентрата со средним содержанием 26% P_2O_5 (186,2 тыс. т P_2O_5). Но этот объем очень далек от удовлетворения. Дело в том, что в 2018 году потребность сельского хозяйства республики в фосфорных удобрениях составила 688,4 тыс. т P_2O_5.

В плане расширения фосфатной базы для получения фосфорных удобрений перспективными могут быть желваковые фосфориты Каракалпакстана, запасы которых достаточно велики. Но эти фосфориты из-за низкого содержания фосфора (от 10 до 17% P_2O_5) и повышенного содержания полуторных окислов (до 10% R_2O_3) и кварца (до 50% SiO_2) непригодны для получения удобрений известными технологическими приемами. Обогащение таких руд не только создает трудно решаемые технические проблемы, но делает их освоение экономически нецелесообразным вследствие высокой стоимости концентрата, поскольку существующие схемы обогащения для такого вида сырья совершенно неэффективны.

Одними из немногочисленных исключений являются желваковые фосфориты. В агрохимии критерием усвояемости фосфора из его соединений служит доля P_2O_5, извлекаемая в раствор 2%-ной лимонной кислоты;

последняя по растворяющей способности близка к гумусовым кислотам почвы. В желваковом фосфате – курските относительное содержание лимоннорастворимой P_2O_5 составляет 25-35%, намного больше, чем, например, в Каратауских или, тем более, апатитовых рудах [62; с.28-32]. Это свойство, обусловленное дефектностью кристаллической структуры курскита позволяет использовать их для непосредственного внесения в почву в виде фосмуки. По ГОСТу 5716-74 дисперсный состав фосмуки после дробления должен отвечать следующему требованию – остаток на сите размером ячеек 0,18 мм не более 10% [75; 240 с.].

В работе [76; с.684-687] были изучены свойства и эффективность природных фосфатов различных месторождений при непосредственном применении в качестве удобрений. Максимально растворимыми в растворе цитрата аммония и в 2%-ной лимонной кислоте оказались фосфориты Туниса и Кюрасао, далее следуют фосфориты Южной Каролины, Флориды, Айдахо, Теннесси и апатит из Виргинии. Тунисский фосфорит имеет максимальную, а виргинский апатит минимальную удельную поверхность. Уплотненность частиц понижает эффективность фосфоритов.

Н.Н.Бушуевым [77; с.36-47] с использованием фокусирующей камеры-монохроматора Гинье FR-552 проведено прецизионное определение структурных характеристик фосфатного вещества без его фракционного выделения. В этой работе определена линейная зависимость агрохимических характеристик известных видов фосфатного сырья различных месторождений от величины параметра „a_o" и „c_o" элементарной ячейки.

По полученным значениям „a_o" фосфориты располагаются в порядке её возрастания: к 1-ой группе отно-

сятся желваковые, ко 2-ой зернистые, к 3-ей ракушечные фосфориты, а к 4-ой группе апатиты. Минимальные значения параметра ячейки находятся у желваковых фосфоритов, а максимальные у апатитов. Делается вывод о том, что чем меньше величина кристаллов, тем больше их взаимодействие с почвенными растворами, следовательно, тем выше агрохимическая эффективность [77; с.36-47]. Поэтому желваковые фосфориты можно прямо использовать как удобрение в виде измельченной муки, не прибегая к многолетним испытаниям.

Использование тонко размолотого фосфорита как непосредственного удобрения без какой-либо химической переработки обеспечивало бы сельское хозяйство наиболее дешевым фосфорным удобрением [78; с.3-6].

Но фосфоритная мука успешно применяется в больших количествах на кислых почвах [79; 120 с.], а на нейтральных и щелочных почвах Узбекистана она неэффективна.

В этих случаях в качестве приёмов, повышающих её эффективность, используют органо-фосфоритные компосты из местных видов органического сырья (навоз, торф, птичий помет, лигнин) [80; с.11-12]. Так, в работе [81; с.10-14] получены органоминеральные удобрения на основе компостирования навоза крупного рогатого скота (КРС) и птичьего помёта с фосмукой Каракалпакстана в зависимости от массового соотношения навоз : фосфорит и продолжительности выдерживания. Установлено, что оптимальным соотношением навоза и помёта к фосмуке считается 1:0,06-1:0,12 и время выдержки 3 месяца. При этом продукт содержит $P_2O_{5усв.}$ – 47,6-54,8% для навоза и 52,5-67,5% для куриного помета. В другом источнике [82; с.54-62] приготовлены компосты

на базе навоза КРС и минерализованной массы, являющейся отходом процесса сухого обогащения фосфоритов Кызылкумов, в зависимости от соотношения навоз : фосфорит (10 : 0,8; 10 : 1; 10 : 1,4), дисперсности минерализованной массы (-0,16; -0,25+0,16; -0,5+0,25; -1+0,5; -3+2; -2+1; -5+3 мм) и продолжительности выдерживания навозно-фосфоритных компостов (1; 15; 30; 45; 60; 75; 90 суток). Показано, что чем меньше количество фоссырья в смеси, чем больше время компостирования и чем выше его дисперсность, тем выше содержание $P_2O_{5усв.}$ по отношению $P_2O_{5общ.}$. Увеличивается и степень превращения органической части навоза в гумусовые вещества, в т.ч. гуминовые, фульвокислоты и водорастворимые органические вещества.

Следует отметить, что в республике ресурсы навоза невелики, имеющийся объем может хватить для ежегодного удобрения всего лишь одной трети от общей площади орошаемой пашни и то только в дозе 3,7 т/га, а торфа и лигнина вообще нет [83; 26 с.].

Чтобы расширить диапазон применения фосмуки и на нейтральные почвы, нужно повысить содержание в ней усвояемых форм фосфора. Сделать это можно с помощью активации фосфатного сырья [21; 112 с.].

Активацию осуществляют механически [84; с.113-114], механохимический [85; 200 с.], химически [86; 17 с.], термически [87; 20 с.], комплексонометрически [88; с.138-140] и микробиологический [89; 332 с.].

Показано, что эффективность механической активации Буренханского фосфорита (Монголия) в планетарной мельнице ЭИ-2х150 в 2-3 раза выше, чем в вибрационной мельнице [84; с.113-114]. При этом реакционная способность образцов фосфорита оценивалась по содержанию P_2O_5, растворимого в 2%-ном растворе лимонной кислоты. Из работы [90; с.725-735] следует, что чем интенсивнее размол фосфатного сырья, чем меньше его частицы, тем больше его удельная поверхность, тем большие изменения происходят в структуре самого фосфатного минерала и тем вероятнее его непосредственное использование в качестве фосфорсодержащего удобрения.

В Государственном институте горнохимического сырья провели механическую активацию фосфоритовой муки Чилисайского месторождения, содержащей $P_2O_{5общ.}$ 17,3%, $P_2O_{5усв.}$ 4,9%, $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 28,3%, в вибромельнице М-400. Относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 повысилось при этом до 53,1% [91; 448 с.].

В работе [92; с.351-358] исследовано влияние механической активации на структуру Сирийского фосфорита. При сопоставлении дифрактограмм неактивированного фосфорита с таковыми для активированных образцов установлена тенденция к уширению рефлексов и убыванию интенсивности этих линий. По результатам рентгенофазового анализа рассчитана степень аморфизации минералов по интенсивности характерных для фосфатного минерала рефлексов. При этом структура исходного образца принимается полностью кристаллической, не содержащей аморфной фазы. Аморфизацию апатита оценивали с межплоскостными расстояниями d = 2.78, 2.69, 2.62 A^0. На дифрактограмме исходного фосфорита наличие кальцита устанавливали по самым интенсивным рефлексам (d = 3.03, 3.86, 2.49 A^0), которые в процессе активации уменьшаются либо исчезают. Кроме структурных изменений результаты РФА показывают на наличие 2-х новых фаз:

$Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ и $Ca_2P_2O_7 \cdot xH_2O$, где x=2. Это служит доказательством твердофазного синтеза.

Вышеуказанные процессы глубокого нарушения структуры фторапатита при механической активации подробно представлены в монографиях Е.Г.Аввакумова [93; 305 с.] и М.В.Чайкина [94; 223 с.]. Все это дает основание полагать, что путем механической активации можно получить активированный фосфорит без кислотной обработки, подходящий для прямого использования в качестве фосфорного удобрения. Судя по результатам работы [95; с.19-25], механическая активация не дает желаемых результатов. Как стандартная фосмука Джерой-Сардарьинского (Узбекистан) и Чилисайского (Казахстан) месторождений, так и активированная механическим путем были одинаково эффективны на дерново-подзолистой почве. Так, эффективность Чилисайских фосфоритов составляла 94% от эффективности двойного суперфосфата, а Джерой-Сардаринских- 93%. Почва была кислой, её $pH_{сол}$ = 3,8, а после известкования - 4,8. Для таких почв, естественно, механическая активация не нужна.

Необходимо обратить внимание на то, что Чилисайские и Ходжакульские фосфориты как по составу, так и свойствам одинаковы. В любом случае механически активированные фосфаты из желваковых фосфоритов Каракалпакстана должны давать положительный эффект и на сероземных почвах. Необходимы широкие агрохимические испытания.

Механохимическая активация - это тоже сверхтонкое измельчение фосфатного сырья, но в присутствии какого-либо химического реагента.

В работе [96; с.62-71] проведена механохимическая активация Тунисского фосфорита в присутствии сульфата аммония. Степень превращения неусвояемой части фосфора в усвояемую, которая достигает величины $P_2O_{5усв.} : P_2O_{5общ.}$ = 83%. С помощью рентгенографии определены продукты механохимического синтеза: $Ca_5F(PO_4)_3$; β – $Ca_3(PO_4)_2$; $(NH_4)_2SO_4$; $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$; $(NH_4)_2H_2P_2O_7$.

В работе [97; с.88-94] осуществлена механохимическая активация Чилисайских и Каратауских фосфоритов в шаровой трехбарабанной мельнице в присутствии гидросульфата натрия и дигидрофосфата калия. Так, при соотношениях фосфорит : соль = 10 : 2 и 10 : 1 получаются продукты с хорошими физическими и химическими свойствами, то есть с высоким содержанием P_2O_5 (80-85% и 75-76%) в цитрате аммония и 2 %-ном растворе лимонной кислоты соответственно.

В диссертационной работе С.Г.Доржиевой [98; 149 с.] определено влияние добавок – лигносульфонатов, цеолитов и бурых углей месторождений Монголии на растворимость Буренханских фосфоритов при их механической активации. По эффективности активации выявлен возрастающий ряд добавок: бурые угли <цеолиты <лигносульфонаты.

Основываясь на опыты академика Д.Н.Прянишникова [99; с.486-495], авторами работы [100; с.5-11] проведена механохимическая активация фосмуки Чилисая в смеси с нитратом, сульфатом, хлоридом аммония, карбамидом, нитратом кальция, хлоридом калия, нитратом мочевины и серой, При этом показано, что все испытанные минеральные соли намного повышают содержание усвояемой формы P_2O_5 в подвергнутом механической активации фосфатном сырье.

В работах [101; с.55-59, 102; с.262-265] изотермическим методом изучена растворимость фаз в тройных водно-солевых системах $Ca_3(PO_4)_2$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, $Ca_3(PO_4)_2$-NH_4NO_3-H_2O и $Ca_3(PO_4)_2$-NH_4CI-H_2O. Выявлено, что растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ – основного компонента фосфатного сырья в воде повышается в присутствии аммонийных солей, особенно сильно в присутствии сульфата аммония. Эти данные явились основой для механохимической активации фосфоритов Кызылкумов.

Механохимической активации подвергались различные сорта фосфоритов Центральных Кызылкумов [103; с.42-44; 104; с.40-43; 105; с.2-6; 106; p.1973-1976] в присутствии азотных, фосфорных и калийных солей. В результате активации построен возрастающий ряд минеральных солей по повышению содержания усвояемых форм фосфора в фосфатном сырье [85; 200с.]: $CO(NH_2)_2$ → KCl → углеаммонийные соли → NH_4Cl → NH_4NO_3 → KH_2PO_4 → $(NH_4)_2SO_4$ → $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$.

Основным недостатком механической либо механохимической активации является высокая дисперсность продуктов, что вызывает их пыление, приводящее к потере продукта, а также затруднения при внесении в почву. Но этот недостаток устраняется путём гранулирования [107; 240 с.].

Авторами работ [108; с.97-104, 109; с.225-232] грануляцию активированной фосмуки проводили различными способами: применением в качестве связующего-пленкообразователя лигно-сульфонатов (ЛС) и легкорастворимых удобрений (хлорида калия, сульфата аммония, карбамида, нитрата аммония и др). Изучены физико-химические, механические и агрохимические свойства полученных удобрений. При этом лучшие результаты достигались при гранулировании с сульфатом аммония.

Для грануляции тонкоразмолотой фосмуки Каратау в качестве связующего агента [110; с.103-107] предложен раствор метасиликата натрия, при этом получено удобрение пролонгированного действия.

Активированные тукосмеси из фосфоритов Кызылкумов и различных минеральных солей гранулировались методом прессования либо окатывания в присутствии воды [111; IAP 02710, 112; с.163-168, 113; с.1-7].

Ещё одним способом переработки фосфатного сырья является термическая обработка в присутствии щелочных солей или фосфатов либо сульфатов калия, магния и натрия [87; 20 с., 114; 294 с., 115; 8 с., 116; с.58-66]. В работе [87; 20 с.] изучен процесс переработки фосфоритов Ходжейлийского и Ходжакульского месторождений в термофосфаты. При этом исследован химизм разложения фосфоритов методом спекания (при 800-1100^oC) с добавкой сульфата натрия и магния. Смесь сульфата натрия и магния соответствует составу обезвоженного астраханита. При этом оптимальным режимом процесса разложения фосфорита является: присутствие астраханита в шихте - 60%; температура - 900^0C; продолжительность нагревания - 20-30 мин. В полученном продукте содержится 11,14% P_2O_5, 10,78% $P_2O_{5усв}$, 11,52% $MgO_{общ}$, 8,23% $MgO_{усв}$. Исследование по спеканию фосфоритов проводили также в присутствии соды. При этом продолжительность спекания составляла 60 мин., а температура процесса 1100^0C. В этих условиях $K_{разл.}$ достигает для пробы I - 89,0%, для пробы II - 82,64%. В работе О.Б. Бердимуратова [117; 24 с.] показано возможность получения жидких NP-удобрений на основе азотнокислотного разложения фосфоритов Каракал-

пакстана. В процессе разложения в раствор перешли CaO, P_2O_5, MgO полностью, частично R_2O_3 и растворимый Si, редкоземельные элементы. Изменение концентрации HNO_3 в пределах 20-55% оказывает большое влияние на степень извлечения фосфора и полуторных окислов. Степень извлечения отдельных компонентов (P_2O_5) меняется в пределах 96,75-98,94%, для окиси кальция 96,9-97,5% и для полуторных окислов 53,96-58,78%. Далее проведена нейтрализация азотнофосфорнокислотных растворов, полученных из Ходжейлийских фосфоритов (P_2O_5-16,82%, CaO-32,56%, MgO-0,51%, R_2O_3-4,45%, K_2O-0,98%). Жидкие продукты содержат от 6,35 до 8,35% P_2O_5 и от 8,86 до 10,76% N. При этом соотношение жидкой фазы к твердой меняется от 10,4:1 до 20,1:1, а питательных элементов от 0,9:1 до 3:1. С повышением pH среды возрастает количество осадков, уменьшая в жидкой фазе содержание $P_2O_{5водн.}$ за счет увеличения $P_2O_{5усв.}$ в виде $CaHPO_4$ и $NH_4Fe(HPO_4)_2$. Плотность и вязкость раствора при 20°C составляет 1,5-1,6 г/см^3 и 25-50 сПз соответственно.

В работе [118; 149с.] освещены вопросы получения комплексных удобрений (нитроаммофоса) азотно-сернокислотной переработкой фосфоритов Каракалпакстана. Для этого при постоянстве концентрации азотной кислоты - 55% и норме смеси кислот от стехиометрии - 100%, концентрация серной кислоты менялась от 30 до 70%. При этом степень осаждения CaO составляет 50%. В случае использования 70 %-ной H_2SO_4 полученная пульпа имеет Ж : Т = 1,9 : 1, что придает пульпе неподвижное состояние. С уменьшением концентрации серной кислоты до 30% отношение Ж : Т достигает 2,6 : 1, при котором подвижность пульпы возрастает и степень перехода P_2O_5 в жидкую фазу повышается от 81,9 до 97%.

Несмотря на положительные результаты, они ещё далеки от внедрения. Необходима опытно-промышленная проверка и экономический расчет. Ещё одним перспективным методом переработки низкосортного фосфатного сырья является химическая активация. Суть этого процесса заключается в обработке сырья кислотой, но в значительно меньших количествах, чем это требуется для полного его разложения. При этом образуются недоразложенные или частично разложенные фосфаты, агрохимические испытания которых показывают их высокую эффективность [119; 17 с., 120; 45 с.].

Из первых подходов для активации бедного фосфатного сырья стала работа [86; 17 с.]. В ней фосмука Егорьевского месторождения (Россия) обрабатывалась фосфорной, азотной и соляной кислотами, взятыми в количестве 3,8; 7,6 и 15,2% от веса фосфорита. Лучшая агрохимическая эффективность получена именно в вариантах с фосфорной кислотой; а эффективность продуктов неполного разложения фосмуки соляной и азотной кислотами была ниже. Оптимальная доза фосфорной кислоты для обработки оказалась равной 7-8% от веса фосмуки.

В ИОНХ АН РУз разработан способ активации низкосортного фосфатного сырья Кызылкумов и Гулиоба концентрированной 93 %-ной серной кислотой при её неполной норме с получением одинарного фосфорного удобрения типа суперфосфата [121; 177 с.]. При низкой норме серной кислоты (а следовательно, меньшей свободной кислоты и большем отношении Т : Ж) получае-

мый суперфосфат обладает лучшими физическими свойствами.

Фосфорнокислотная активация фосфоритов Кызылкумов рассматривалась в работах Х.М.Каноатова [122; с.10-13, 123; с.5-10, 124; 27с.] с получением одинарных фосфорных удобрений для внесения под зябь. Показано, что увеличение долевой части фосфорита, т.е. уменьшение соотношения $P_2O_{5ЭФК}$: $P_2O_{5ФС}$ (от 1 : 0,3 до 1 : 1) приводит к снижению относительного содержания усвояемого фосфора. В зависимости от концентрации ЭФК (29,05-46,00% P_2O_5), вида сырья (фосмука, термоконцентрат) и соотношения $P_2O_{5ЭФК}$: $P_2O_{5ФС}$ содержание общего и усвояемого фосфора в удобрениях колеблется в пределах 30,18-47,46 и 19,00-41,93% соответственно. Разработанная технология прошла технологическую апробацию на АО «Аммофос-Максам» с выпуском опытной партии фосфорного удобрения [85; 200 с.]. Технология получения одинарных фосфорных удобрений под названием димонофосфат кальция путем фосфорнокислотной активации также апробирована на Мелеузовском ОАО «Минудобрения» (Башкортостан) на примере фосфатного сырья желвакового типа: Вятско-Камского (21,5-22,5% P_2O_5), Егорьевского (20% P_2O_5), Чилисайского (17,1% P_2O_5) месторождений, а также остаточно-метасоматического типа Ашинского месторождения (22,5% P_2O_5) [125; с.7-12; 126; с.695-699; 127; 20 с.]. Во всех случаях получены положительные результаты. Продукт содержит 31-43% $P_2O_{5усв.}$ при $K_{разл.}$ = 70-80%. В нем отношение $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5усв.}$ находится в пределах 0,4-0,7, что позволяет растениям более равномерно усваивать питательные вещества в период вегетации, роста и созревания и обеспечивает более эффективное последействие удобрения.

К фосфорнокислотной активации можно отнести технологию получения одинарных фосфорных удобрений, разработанную У.К. Алимовым [128; с.6-10, 129; 26 с.] на основе разложения низкосортных Кызылкумских фосфоритов фосфорнокислотной гипсовой пульпой, являющейся промежуточным продуктом производства Супрефоса-NS. Одинарное удобрение содержит 25,01-25,17% $P_2O_{5общ.}$, $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ и $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ составляют 65,33-69,25 и 29,07-45,29% соответственно.

С целью вовлечения низкосортных фосфоритов Кызылкумов в производство разработана технология нитрокальцийфосфатного удобрения (НКФУ) путём их активации пониженными нормами (25-60% от стехиометрии) 55 %-ной HNO_3 [130; с.64-66, 131; с.50-52; 132; 23 с.]. Образцы НКФУ содержат (вес. %): 13,07-16,56% $P_2O_{5общ.}$; 9,84-10,97% $P_2O_{5усв.}$; 34,80-43,70% $CaO_{общ.}$; 28,83-30,97%$CaO_{усв.}$ и 5,02-11,57% $N_{общ.}$. Технология НКФУ внедрена на АО «Samarqandkimyo» [133; с.5-11, 134; IAP 04239].

Исследования по химической активации Каракалпакских фосфоритов неполными нормами серной и азотной кислот выполнены в диссертационной работе Т.С. Бауатдинова [135; 45 с.]. При этом установлено, что с увеличением нормы 68,9 %-ной серной кислоты от 20 до 80% коэффициент извлечения P_2O_5 из фосмуки Ходжакульского месторождения возрастает от 48,74 до 92,89%, а при концентрации кислоты 79,5% и 92,76%, повышается в среднем на 1,87 и 1,89 раза. Процесс практически завершается в течение 10-15 минут с выделением тепла, которое расходуется для сушки получаемого продукта [136; с.12-14]. Для улучшения качества продукта процесс разложения фосмуки проведен сернокислым раствором сульфата аммония.

С целью получения сложного азотно-фосфорного удобрения изучен процесс переработки фосфоритов Каракалпакии при неполной норме азотной кислоты [137; с.155-159]. Показано, что при норме кислоты 30% и выше наблюдается ухудшение товарного свойства из-за гигроскопичности нитрата кальция. Для улучшения товарного качества азотно-фосфорного удобрения использован азотнокислый раствор нитрата аммония, полученный путем растворения нитрата аммония в азотной кислоте.

Активацию фосфатов можно проводить и растворами солей (бисульфата калия, аммония, сульфата и нитрата аммония и др.) [138; с.136-139, 139; http: //7universum.com/ru/tech/archive/ item/ 6342]. В частности, найдено, что хорошие результаты даёт применение бисульфата аммония.

В работах [140; с.67-71, 141; с.5-8, 142; 24 с.] показано, что плав селитры или карбамида (при 180 или 140°С соответственно) также повышает содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфатном сырье, превращая последний в эффективное азотнофосфорное удобрение (АФУ). Суть такого процесса заключается в добавлении в их расплав фосмуки Чилисая либо Кызылкума в смесителе прямо перед грануляционной башней. На способ получения АФУ на основе плава нитрата аммония и фосмуки Кызылкумов выдан патент РУз [143; IAP 04527]. Технология внедрена на АО «Navoiyazot». Согласно TSh 6.1-00203849-111:2007 АФУ в своем составе содержит 22-28% азота и 1-6% P_2O_5. Прочность его гранул в 4-5 раз превышает прочность чистой селитры.

В работах [144; с.68-73, 145; с.5-10, 146; с.39-42, 147; с.327-332] для процесса фосфатизированной селитры были привлечены желваковые фосфориты из месторождений Ходжакуль, Ходжейли, Назархан, Чукайтукай и Чилисай. Показано, что нитратно-фосфоритные расплавы можно легко гранулировать на гранбашне. Благодаря своему кислому характеру, NH_4NO_3 при высоких температурах разлагает $CaCO_3$, находящийся в фосмуке с образованием $Ca(NO_3)_2$, и курскит с образованием $Ca(H_2PO_4)_2$. При соотношении NH_4NO_3 : Фосмука = 100 : 20 температура термического разложения NH_4NO_3 повышается с 211 до 270°С, а слёживаемость снижается с 5,64 до 1,20 кг/см^2 [7; 124 с.].

Для получения как неслёживающейся (с содержанием не менее 34% N), так и термостабильной (с содержанием не более 28% N) аммиачной селитры в качестве добавки также вовлечены бентонитовые глины Навбахорского, Азкамарского (Навоийск. обл.), Лагонского (Ферганск. обл.) и Каттакурганского (Самаркадск. обл.) [148; p.85-97, 149; с.280-288, 150; с.1-14, 151; с.271-285], Бештюбинского и Крантауского (Каракалпакстан) месторождений [152; с.265-271, 153; с.66-72].

Наработана опытная партия термостабильного продукта – Бентоселитры для агрохимических испытаний под хлопчатник, результаты которых показали, что достоверная прибавка урожая хлопка-сырца составляет в среднем 6,45% (в пересчете на 1 га дополнительный урожай хлопка-сырца – 3,5 ц) [154; 61 с.].

Все это убедительно свидетельствуют о том, что местные агроруды Каракалпакстана можно перерабатывать бескислотными методами в высокоэффективные удобрительные препараты с наименьшими затратами. В этом плане важную роль играют физиологически кислые соли: нитрат, сульфат и фосфаты аммония, мочевина, хлорид калия и др. Отсутствие отходов и неиспользование химических реагентов дает возможность

организовать производство в местах, приближенных к источникам сырья или непосредственно в местах потребления, с целью сокращения радиусов перевозок сырья или готового продукта.

§1.4. Выводы по главе I

Глауконiты, фосфориты и бентониты в первую очередь относятся к агрономическим рудам, повышающим плодородие почвы и урожайность сельскохозяйственных культур.

Глауконит может выступать в качестве бесхлорного калийного удобрения. В настоящее время глауконiты и бентониты как экологически чистые удобрения с уникальными свойствами и содержанием различных микроэлементов (Zn, Mn, Ni, Mo, B Cu, Mo) используются как адсорбент для очистки сточных и питьевых вод, в качестве отличных структурных мелиорантов почв, для борьбы с загрязнением пестицидами и тяжелыми металлами почв, как добавки к кормам животных, а также в экологических программах.

В сельском хозяйстве США ежегодно используется 2600 тыс. т. глауконита и 800 тыс. т. бентонита после соответствующей их обработки.

Применение глауконитовых песков в качестве микроэлемент-содержащих удобрений, имеет огромное значение для регионов Каракалпакстана с их засоленной почвой. Месторождения глауконита имеются в Ташкентской области (Чанги), Сурхандарьинской области (Гулиоб), Кашкадарьинской области (Аксу и Мобика), в Каракалпакстане (Крантауское, Ходжейлийское, Ходжакульское, Бештюбинское). Практический интерес представляют глауконитовые пески, содержащие не менее 40% глауконита.

Отсюда вытекает необходимость обогащения глауконитовых песков и их переработка в микроэлементсодержащие минеральные удобрения.

В Узбекистане основным фосфатным сырьем являются зернистые фосфориты Кызылкумского месторождения. С 2016 года Кызылкумский фосфоритовый комплекс выпускает 716 тыс. т. мытого обожженного концентрата с содержанием 26% P_2O_5. Хотя этот объём не покрывает даже одной мощности аммофосного производства. К тому же термический способ приводит к образованию огромных количеств отхода фосфоритов (134,77 тыс. т. P_2O_5). Этими отходами являются минерализованная масса (12-14% P_2O_5) и шламовый фосфорит (10-12% P_2O_5). Поэтому необходим поиск наиболее эффективных методов обогащения.

В плане расширения фосфатной базы для производства фосфорных удобрений могут быть желваковые фосфориты Каракалпакстана, запасы которых велики (более 70 млн. т. при содержании 10-15% P_2O_5). С технологической точки зрения освоения перспективными считаются месторождения Ходжакуль, Ходжейли, Чукай-Тукай и Назархан. Они находятся в непосредственной близости от потребителя; переработка не требует больших капиталовложений; производство может быть введено в короткие сроки; продукция (сыромолотые фосфориты) значительно дешевле, чем любая другая фосфатная. Но эти фосфориты из-за повышенного содержания полуторных окислов (до 10% R_2O_3) и кварца (до 50% SiO_2) непригодны для получения концентрированных фосфорных удобрений.

Главное преимущество состоит в том, что в желваковом фосфате – курските относительное содержание лимоннорастворимой P_2O_5 составляет до 40%. Это пред-

сказывает перспективность его использования в качестве фосфорного удобрения в виде измельченной муки.

Значит, агроруды Каракалпакстана могут разрабатываться для нужд сельского хозяйства районного, областного и регионального масштабов, что быстро решит вопросы обеспечения микроэлементными фосфорными и калийными удобрениями. Это убедительно свидетельствует, что в Каракалпакстане можно наладить выпуск подобных удобрений для местных нужд.

В связи с этим, проведение систематических исследований по созданию физико-химических основ обогащения глауконитов и фосфоритов Каракалпакстана и технологии получения сложных микроэлементсодержащих удобрений с добавкой минеральных туков является весьма актуальной задачей, на решение которой направлена настоящая работа.

ГЛАВА II. СОСТАВ И СВОЙСТВА ГЛАУКОНИТОВ ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТОВ КАРАКАЛПАКСТАНА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

§2.1. Состав и свойства глауконитовых песков и желваковых фосфоритов Каракалпакстана

Глауконит – монопризматический минерал зеленоватого цвета из группы слоистых водных силикатов с удельным весом 1,7-1,9 г/см^3. Его ионообменная способность 0,1-0,4 моль/кг; пористость 20-25%; твердость 1,3-2,0; плотность-1,8-3,0.

Емкость катионного обмена концентрата глауконита изменяется от 390 до 550 мг/экв на 1 грамм навески. По своим структурно-геохимическим свойствам глауконит является минеральным сырьем многоцелевого назначения. Предлагаются следующие области применения глауконита:

1. Как микроэлементсодержащие удобрения.

2. Как смягчитель жесткой воды. Одна тонна глауконита смягчает 810 м^3 воды любой жесткости. Глауконит может выдерживать более 500 регенераций в год.

3. Для очистки сточных вод от тяжелых металлов. По данным института ботаники АН РУз при очистке сточных вод Ташкентского кабельного завода содержание солей металлов снижалось: Cu от 114,5 до 4,6 мг/л; Sn от 375 до 2 мг/л; Zn от 380 до 40 мг/л. Предельная поглотительная способность по отношению к тяжелым металлам: Cu - 781,2; Ni - 342,4; Fe - 1317 мг/экв на 1 кг минерала. Способность глауконита извлекать тяжелые металлы из растворов составляет (в % от исходного содержания): Pb-99, Hg-64, Co-97, Cd-96, Mn-95, Cr-92, Ni-90, Zn-90, Fe-99.

4. Глауконит эффективно поглощает радионуклиды Ce-137 и Zr-90, снижая суммарную β-активность вод в 28-203 раза, используется для дезактивации вод и почв с повышенной радиоактивностью. Более того, глауконит является активным поглотителем различных фосфорорганических, фторорганических и серосодержащих пестицидов, резко снижая их содержание в почве и водной среде.

5. Глауконит увеличивает в почве накопление питательных веществ, улучшает водно-физический режим и структуру почвы, активизирует деятельность почвенной микрофлоры. В результате повышается урожайность зерновых и бобовых культур на 10-40%, корнеплодов на 30-35%. Глауконит оказывает положительное влияние на урожайность зеленой массы однолетних трав, кукурузы, увеличивает всхожесть (до 40%) бобовых и злаковых культур, снижает заболеваемость растений.

6. В животноводческих и птицеводческих комплексах глауконит можно использовать как кормовую добавку.

Химическая формула кондиционного глауконита может быть представлена в виде: (R_2O +RO)*R_2O_3*4SiO_2*H_2O, где – R_2O-K_2O; Na_2O RO-MgO, CaO, FeO; R_2O_3-Fe_2O_3, Al_2O_3.

Были изучены свойства и эффективность природных фосфатов различных месторождений [77; с.36-47] с использованием фокусирующей камеры-монохроматора Гинье FR-552 проведено прецизионное определение структурных характеристик фосфатного вещества без его фракционного выделения. В этой работе определена линейная зависимость агрохимических характеристик известных видов фосфатного сырья различных месторождений от величины параметра „a_o" и

„c_o" элементарной ячейки. По полученным значениям „a_o" фосфориты располагаются в порядке возрастания: к 1-ой группе относятся желваковые, ко 2-ой зернистые, к 3-ей ракушечные фосфориты, к 4-ой группе апатиты. Минимальные значения параметра ячейки находятся у желваковых фосфоритов, а максимальные у апатитов. Делается вывод о том, что чем меньше величина кристаллов, тем выше агрохимическая эффективность [77; с.36-47]. Исходя из этого можно заключить, что желваковые фосфориты можно прямо использовать в качестве удобрения в виде измельченной муки, не прибегая к многолетним испытаниям.

Среди агрономических руд Каракалпакстана желваковые фосфориты занимают особое место. В желваковом фосфорите относительное содержание лимоннорастворимой P_2O_5 достигает до 40%, намного больше, чем в Каратауских и Кызылкумских или, тем более, апатитовых рудах [62; с.28-32]. Это предсказывает перспективность его использования в качестве минерального удобрения в виде фосмуки или же в составе стандартных минеральных туков [63; с.157-173].

В табл. 2.1.1 и 2.1.2 приведен химический состав глауконитовых песков и желваковых фосфоритов Каракалпакстана, используемых в качестве сырьевых материалов для получения сложносмешанных удобрений. Содержание P_2O_5 в пробах сравнительно невысокое и находится в пределах 6,19-22,84%. Наибольшее содержание P_2O_5 отмечается в руде Ходжакульского и Султан-Уиздагского проявлений. Образец из Бештюбе наиболее бедный по фосфору фосфатный минерал. Содержание P_2O_5 в них колеблется от 5,8 до 7,98%. Кальцит достигает 55-58% от массы руды. Фосфориты отличаются высоким значением отношений R_2O_3:P_2O_5 и Fe_2O_3:P_2O_5.

Для разработки технологии получения сложных удобрений из глауконитов Каракалпакстана необходимы сведения о физико-механических свойствах. К таким свойствам относятся: влажность, насыпная плотность, угол естественного откоса, текучесть, pH, гигроскопичность и влагоёмкость. Результаты этих свойств приведены в табл. 2.1.3.

Так, при влажности 2,0-2,28% свободная насыпная плотность для Крантауского равна 0,99 г/см^3; для Бештюбинского – 1,02 г/см^3; для Ходжакульского глауконита – 1,21 г/см^3, а с уплотнением составляет 1,28; 1,48; 1,35 соответственно. Величина угла откоса для Крантауского глауконита составляет 25 градусов, для Ходжакульских и Бештюбинских глауконитов этот показатель имеет 22-26 градусов. Их сыпучесть составляет 18,04-19,17 сек. Определение текучести показало, что для всех образцов это 10 баллов. Гигроскопическая точка для 1-го образца оказалась равной 37,3%; 2-го – 39,9%; 3-его – 38,7%. Низкое значение объясняется способностью набухания глауконита в воде и удерживания её в большом количестве в межплоскостных пространствах. Предельная влагоемкость глауконитовых глин – 6,24-7,52%, а при более высокой влажности сырьё теряет свою рассыпчатость. Глауконiты, имеющие pH от 6,92 до 7,95 нормализуют кислотнощелочной баланс почвы. Следует отметить, что дисперсный состав и физико-механические свойства различных образцов для различных марки глауконитов незначительно отличаются между собой.

Таблица 2.1.1

Химический состав глауконитов месторождений Каракалпакстана

Образцы место рождений	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_3	ZnO	VO	H_2O	ппп	%
Крантау	68,91	5,59	1,15	0,44	0,04	0,15	8,95	1,15	1,25	1,71	2,89	0,41	0,24	0,011	0,024	2,29	4,31	99,51
Худжакуль	72,31	2,27	1,55	0,29	0,17	0,12	9,07	2,32	2,38	2,51	2,86	0,31	-	0,012	0,024	0,21	3,19	99,59
Бештюбе	72,46	3,47	0,31	0,51	0,02	0,35	9,84	2,81	0,91	1,79	3,85	0,01	0,71	0,012	0,024	0,87	1,80	99,74

Таблица 2.1.2

Химический состав фосфоритов месторождений Каракалпакстана

Образцы место-рождений	Содержание компонентов %																
	P_2O_5	CaO	SiO_2	CO_2	MgO	F	R_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	TiO_2	H_2O	орг. вещ-во.	Na_2O	K_2O			
Ходжакуль	18,05	33,50	26,45	10,45	0,30	1,27	5,96	3,25	2,71	1,38	0,23	0,42	0,12	0,98	0,54			
Беш-тюбе	5,80	39,70	16,80	8,10	0,50	0,71	7,68	2,53	4,45	0,01	0,19	0,35	0,09	1,15	0,60			
Султан-Уиздаг	19,99	20,40	39,70	7,70	0,35	2,05	4,68	2,09	2,60	1,23	0,25	0,45	0,15	0,86	0,40			

Таблица 2.1.3

Физико-механические свойства глауконитов Каракалпакстана

Технические показатели	Технические параметры		
	Крантауский	Ходжакуль	Бештюбе
Исходная влажность, %	2,0	2,19	2,28
Насыпная плотность, г/см^3	0,99	1,21	1,02
Плотность с уплотнением, г/см^3	1,28	1,48	1,35
Угол наклона, ^{0}С.	25	22	26
Сыпучесть, сек.	18,04	19,17	18,26
Гигроскопическая точка, %	37,3	39,9	38,7
Влагоёмкость, %	6,24	6,72	7,52
pH 10 %-ной суспензии	6,92	7,41	7,95

§2.2. Физико-химические методы исследования

Физико-механические характеристики (насыпная плотность, угол естественного откоса, текучесть) образцов фосфорита, глауконита и бентонита определены по методикам, описанным в [155, с.239; 156, с.376]. Влажность – по [157, с.8-12]. Дисперсный состав определяли ситовым анализом. Химический анализ исходных материалов: нитрата аммония, хлорида калия, сульфата аммония, карбамида, аммофоса, желваковых фосфоритов и глауконитового песка различных месторождений, а также готовых образцов сложносмешанных удобрений проводили по методикам [158, с.218]. Содержание азота в продуктах определяли по Къельдалю – отгонкой аммиака в щелочной среде со сплавом Деварда с последующим титрованием 159, ГОСТ 30181.4-94], SO_3^{2-}-ион весовым осаждением в виде сульфата бария [158, с.218].

Определение всех форм P_2O_5 (общей, усвояемой, воднорастворимой) проводили широко применяемым в анализе фосфатных руд дифференциальным способом на приборе КФК-3 (λ=440 нм) в виде фосфорнованадиево молибденового комплекса [158, с.218]. Усвояемые формы P_2O_5 определяли по растворимости как в 2 %-ной лимонной кислоте, так и в 0,2 М растворе трилона Б.

Анализ на Al_2O_3 и Fe_2O_3 проводили также согласно методике [158, с.218] комплексонометрическим методом. Измерение величины pH 10%-ных водных суспензий исходных веществ и готовых удобрений осуществляли в лабораторном иономере И-130М с электродной системой из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ-1М3.1 и ТКА-7 с точностью до 0,05 единиц pH.

Гигроскопические точки исходного сырья и готовых удобрений для гранул размером 2-3 мм определяли при 25°С эксикаторным методом [155, с.239]. Требуемая относительная влажность воздуха создавалась в закрытом эксикаторе с серной кислотой известной концентрации. Сорбционную влагоемкость определяли также эксикаторным методом [155, с.239] при относительной влажности воздуха 40; 50; 62,5; 69,5; 74,5; 80 и 100%.

Прочность гранул удобрений с размерами 2-3 мм определяли в соответствии с ГОСТом 21560.2-82 на автоматическом приборе ИПГ-1, разработанном в НИУИФе [160, с.65-66].

Определение скорости растворения гранул образцов в воде проводили следующим образом. Гранулу удобрения опускали в стакан со 100 мл дистиллированной водой, в которой визуально наблюдали и фиксировали полное её растворение. Температура воды комнатная, испытания в пятикратной повторности.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, пр-во Япония). Применяли CuK_{α}-излучение (β-фильтр, Ni, режим тока и напряжение трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин, а угол сканирования изменялся от 4 до 80°. При снятии образцов применялась камера с вращением, где скорость вращения равна 30 об/мин. Качественная и количественная идентификация фаз представленных образцов производилась с помощью программы MATCH!® Phase identification from Powder Diffraction (Crystal Impact, GbR, Bonn, Germany, 2015) [161].

Морфологию и микроструктуру поверхности и сечение отдельной гранулы удобрений осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа

SEM-EVO MA 10 (Carl Zeiss, пр-во Германия). Данный прибор предназначен для микроскопического анализа структуры и дефектов поверхности неорганических веществ, включая микрочастицы, микроструктуры поверхности. Эксперименты на сканирующем электронном микроскопе проводились следующим образом: для проведения процесса пробоподготовки на предметном столик микроскопе был установлен держатель из металлической ставни, на поверхность которой приклеена алюминиевая фольга с двухсторонней клейкой. На эту фольгу клеились целые гранулы и отдельные сколы гранул. Так как материал не токопроводящий, на поверхность образца был нанесен тонкий слой углерода толщиной 5-10 нанометров с использованием напыления от углеродной нити на установке Quorum-Q150R ES. Далее предметный столик с держателями был установлен в рабочую камеру микроскопа, из которой был откачен воздух для создания вакуума.

Для измерения на филамент подавалось ускоряющее напряжение 20 кВ в режиме детектирования SI (SI-scattered electron detector). При этом рабочее расстояние составляло 8,5 мм. Изображения получены в масштабе 10 мкм с помощью программного обеспечения SmartSEM.

Термический анализ исследуемых глауконитовых песков, чистого глауконита, а также красной и белой глин Крантауского месторождения определяли на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG, с термопарой K-типа (Low RG Silver) с алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-600°С, скорость нагрева - 5К/мин. Количество

образца для одного измерения 8-15 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO_3, In, Bi, Sn, Zn, CsCl. Обработка результатов и компьютерная графика осуществлялась с помощью пакета программ NETSCH Proteus Thermal Analysis [162, 348 p.].

Метод количественного определения микро и макроэлементов методом ОЭС с ИСП элементный анализ исходных и обогащенных образцов глауконита Крантауского месторождения проводился методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной аргоновой плазмой на приборе OPTIMA 2100DV фирмы Perkin Elmer (США). Пробоподготовка образцов проводилась с помощью системы микроволнового разложения Berghof SPEEDWAVE MWS-3+DAP-60 +0,5-0,05 г. исследуемого вещества взвешивают на аналитических весах и переносят в тефлоновые автоклавы. Затем в автоклавы заливают 3 мл концентрированной азотной кислоты (х/ч) и 2 мл перекис водорода (х/ч). Закрывают автоклавы и ставят на прибор микроволнового разложения Berghoff с программным обеспечением MWS-3+ или аналогичного типа прибора микроволнового разложения. Определяют программу разложения исходя из типа исследуемого вещества, указывают степень разложения и количество автоклавов (автоклавы до 12 шт.). После разложения содержимое в автоклавах количественно переносят в 50 мл мерную колбу и доводят объем до метки с 2% азотной кислотой.

Определение исследуемого вещества проводят на приборе ОЭС с ИСП Optima 2400 DV (США) или аналогичном приборе оптика эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной аргоновой плазмой. В методе определения указывают оптимальную длину волны

определяемого микро и макроэлемента, при котором он имеет максимальную эмиссию.

Метод ВЭЖХ-масс-спектрометрии был использован для изучения компонентного состава ацетонового экстракта глауконита. Разделение экстракта на фракции проводилось на ВЭЖХ (Agilent Technologies-1260, USA) с использованием колонки с обращенной фазой 2,1 х150 мм (3,5μ) Eclipse XDB (Agilent Technologies, USA). Как элюент были использованы смеси А-0,05% ного буферного раствора муравьиной кислоты с водой, в ацетонитрил и С-изопропанол с градиентом 0-мин 18% В + 2% С, 15-мин. 72% В +8% С. 18-мин. 18% В +2% С. Скорость потока -0,25 мл/мин.

ESI масс-спектрометрические исследования проводились на масс-спектрометре 6420 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies, USA). Регистрацию масс-спектров образцов проводили с отрицательной и с положительной ионизацией. Параметры масс-спектрометра были выбраны следующие: диапазон сканирования 50-2200 м/г, расход газа осушителя 3 л/мин, температура газа 300^{o}С, давление газа на игле распылителе 20, температура испарителя 300^{o}С, напряжение на капилляре 4000В.

Элементный анализ глауконита Крантауского месторождения проводился методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

§2.3. Выводы по главе 2

Дана физико-механическая характеристика и химический состав исходных сырьевых материалов глауконитового песка и желваковых фосфоритов Крантауского, Ходжакульского, Бештюбинского и Султан-Уиздагского месторождений.

Описаны методики определения химического состава и товарного качества, а также проведения физико-химических исследований исходных сырьевых материалов – глауконитового песка и желваковых фосфоритов Каракалпакстана и готовых продуктов с применением современных приборов исследования (рентгенографический, электронно-микроскопический, термический, оптик эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной аргоновой плазмой - ОЭС с ИСП, ВЭЖХ-масс-спектрометрии, ESI масс-спектрометрические исследования, элементный анализ).

ГЛАВА III. ПОДГОТОВКА АГРОРУД КАРАКАЛПАКСТАНА (ГЛАУКОНИТ И ФОСФОРИТ) ДЛЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

§3.1. Физико-механические свойства глауконитов Каракалпакстана и их сухое обогащение

Как показал гранулометрический состав глауконит-содержащих пород из различных точек участков, в основном они состоят из фракций размером 0,25-0,1 и 0,1-0,05 мм, т.е. относятся к мелкопесчаной и крупноалевритовой фракции (табл. 3.1.1).

Для обогащения глауконитовых песков Каракалпакстана в качестве объекта выбраны месторождения Крантау, Худжакуль и Бештюбе. Для выбора метода обогащения необходимы сведения о минералогических, гранулометрических и физико-механических свойствах глауконитовых песков. Для этого взяты пять образцов из каждого месторождения, и изучены их выше перечисленные свойства.

Как видно из табл. 3.1.1, содержание фракции составляет -0,25+0,1 32,0-62,60; 58,50-79,80; и 70,90-85,20% соответственно по месторождениям Крантау, Худжакуль и Бештюбе. Необходимо отметить, что фракции 0,01-0,005 превосходят в образцах месторождения Крантау, составляя 13,4-35,8%.

Данные табл. 3.1.2 показывают, что основным составляющим компонентом глауконитов месторождений Крантау, Худжакуль и Бештюбе является SiO_2 в виде кварцевых песков и алюмосиликатных соединений, входящий в состав фракций -0,05 и составляющий 68,91, 72,31 и 72,46% соответственно. Основным показателем, определяющим питательные свойства глауконита, явля-

ется содержание K_2O. Из табл. 3.1.2 видно, что его содержание находится в пределах 2,89-3,85%, которое соответствует 23,89-31,43%. В исследуемых образцах по содержанию глауконита самым богатым является глауконит Бештюбинского месторождения. В многочисленных работах описаны наиболее отличительные приметы зерен глауконита, позволяющие выделить ряд характерных признаков, дающих судить о генезисе этого минерала. Это цвет, форма, характер поверхности, размер, удельный вес [163, 320 с.]. Цвет образцов определяется количеством металлов переменной валентности.

Как показывает табл. 3.1.2, в образцах содержание Fe_2O_3 составляет 3,47-5,59%, из-за чего большинство зерен приобретает светло-желтоватый, зеленый оттенок, а содержание FeO составляет 0,31-1,15%, что характерно для темно-зеленого цвета, в результате они имеют темно-зеленые зерна.

Исследование с помощью поляризационного микроскопа LEICA показало, что в пробах глауконит представлен в виде микроагрегатных зерен, ассоциируемых с кварцевыми песками. Наблюдается срастание глауконита с монтмориллонитом с частичным переходом его через стадии смешаннослойных минералов почти до чистого набухающего монтмориллонита. Размер зерен глауконита меняется в пределах от 0,01 до 0,8 мм. Цвет свежих глауконитовых зерен варьирует от оливково-зеленого до черно-зеленого (рис. 3.1.1).

Таблица 3.1.1

Результаты гранулометрического анализа глауконитовых пород

Каракалпакстана сухим способом

№ проб	Всего взято на гран анализ	Вес остатка после отмуч.	Ситовый анализ, вес. %							
			1,0 мм	-1 +0,5 мм	-0,5 +0,25 мм	-0,25 +0,1 мм	-0,1 +0,05 мм	-0,05 +0,01 мм	-0,01 +0,005 мм	-0,005 +0,001 мм	0,001 мм
Месторождение Крантау											
1	100	99,96	0,02	0,04	1,20	56,21	10,01	-	30,10	-	2,4
2	100	99,92	0,10	0,02	1,30	62,60	6,90	-	26,40	-	2,6
3	100	97,12	0,02	0,02	0,08	48,81	10,00	-	35,80	-	2,4
4	100	99,94	0,02	0,02	1,00	49,62	35,72	-	13,40	-	0,2
5	100	96,08	0,02	0,02	0,04	32,00	30,03	-	33,80	-	0,2
Месторождение Худжакуль											
1	100	98,90	10,1	0,02	1,00	58,60	9,10	-	19,00	-	1,08
2	100	97,04	0,02	0,02	0,02	67,40	21,00	-	7,84	-	0,74
3	100	93,68	2,40	0,02	0,40	79,80	8,90	-	1,08	-	1,08
4	100	99,10	0,02	0,02	9,00	75,10	7,00	-	6,60	-	1,36
5	100	99,60	0,02	0,02	20,0	58,50	3,40	-	15,80	-	1,86

Месторождение Бештюбе											
1	100	94,81	0,04	0,02	0,10	84,20	8,20	-	2,01	-	0,24
2	100	97,6	0,04	0,02	0,08	83,20	8,46	-	3,76	-	2,04
3	100	99,76	0,04	0,02	0,10	85,20	5,80	-	7,80	-	0,80
4	100	98,94	0,04	0,02	0,12	71,04	8,72	-	18,02	-	0,98
5	100	99,61	-	0,02	0,10	70,90	7,81	-	19,50	-	1,28

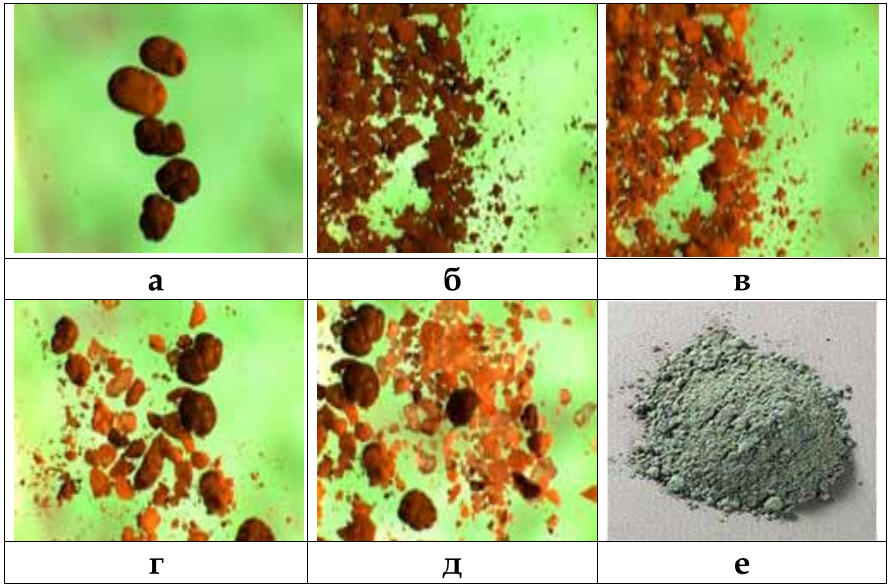


Рис. 3.1.1. Микроснимки образцов глауконитового зерна (а), глауконитные пески (б) и (в), обогащенные глауконитные пески (г) и (д), измельченный глауконит (е).

В исследуемых пробах встречаются различные по форме и размеру зерна глауконита. В изученных породах (песчаники с различным содержанием глауконита) глауконит представлен зернами темно-зеленого цвета, преимущественно округлой и изометричной формы от средних до хорошо окатанных. На сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Evo MA10 (Zeiss, DE) были получены изображения глауконитных кристаллитов и их порошков. На рис. 3.1.2 показано изображение порошка, где видны частицы различного размера (5-100 мкм). С помощью микроскопа и энергетического дисперсионного анализатора (Inca, Oxford Instruments, UK) (ЭДР-анализ) одновременно определены элементные составы этих проб. Результаты ЭДР-

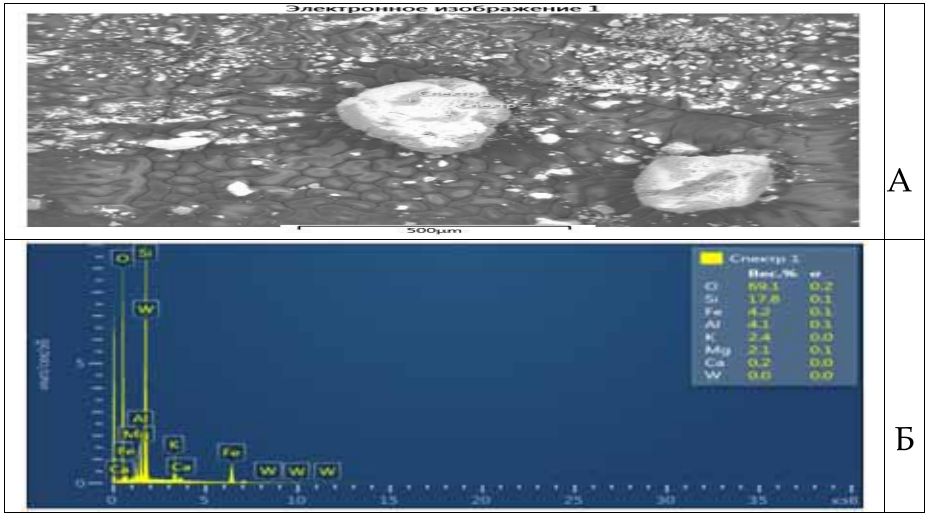


Рис. 3.1.2. Электронные микрофотографии (а) и ЭДР-анализ (б) глауконитного порошка.

анализа показали, что они имеют следующие элементы: O – 68%, Si – 17,8%, Fe -5,2%, Al – 3,9%, K – 2,5%, Mg -- 2,1%, Ca – 0,3%; исходя из этих значений был оценен оксидный состав глауконитных проб: SiO_2 – 38,91%, Al_2O_3 – 15,21%, Fe_2O_3 – 15,7%, CaO - 0,28%, MgO - 3,65%, K_2O - 6,22%. Количество кремния в обеих точках совпадает и составляет 17,8%. Но количество железа значительно отличается и составляет 4,2 и 6,3% соответственно. Коррелирует также количество Al и K (4,1 и 3,7; 2,4 и 2,7% соответственно). Количество Mg и Ca близко по значению.

Снимки поверхности образцов зёрен глауконита при разном увеличении (рис. 3.1.2), сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO®MA10, показывают форму и строение поверхности зерен глауконита месторождения Крантау. Методами электронной микроскопии на поверхности зерен были выявлены разнообразные структуры химической коррозии, которые сопровождались выносом железа по сравнению со свежими сколами зерен (рис. 3.1.3). При этом широко проявлено обрастание зерен глауконита новообразованными минеральными фазами, в составе которых присутствуют Ca.

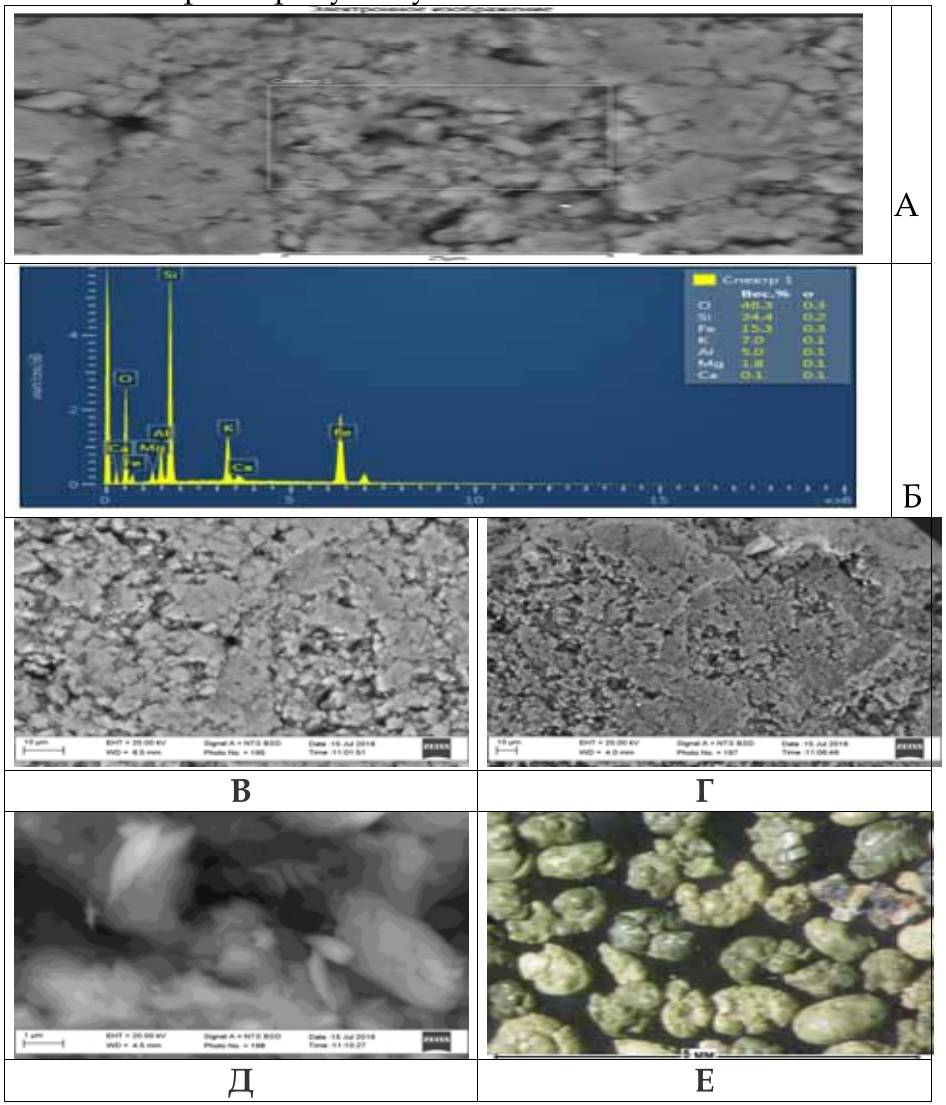


Рис. 3.1.3. Электронные микрофотографии поверхности обогащенного сухим способом глауконитного зерна с разными увеличениями.

Микроскопическими исследованиями по цвету выделено три разновидности зерен глауконита: I) темно-зеленые до почти черного, II) зеленые, различной степени интенсивности III) светло-желтовато-зеленые. Кроме того, изредка встречаются зерна бурые, покрытые гидроокислами железа, а также почти бесцветные, сероватоголубоватые. Все разновидности (I-III) присутствуют в относительно небольшом количестве (до 7-8%), в то время как зерна разновидности II составляют подавляющее большинство. Удельный вес практически всех зерен менее 2,8 г/см^3, лишь отдельные из них наблюдаются в тяжелой фракции и, как правило, относятся к разновидности I. В осадке разнообразие форм зерен свидетельствует об условиях образования глауконитного минерала. Будучи мягким и неустойчивым минералом, он легко подвергается пластической деформации. На форму зерен влияет также, перемыв осадка и химические процессы.

Этим, по-видимому, и обусловлено преобладающее количество зерен неправильной формы. Лопастная же форма зерен, по мнению одних исследователей, возникла в результате дегидратации [164, с.345-349], по мнению других вследствие гидратации [163, 320 с.].

Один из авторов [Фонд КИЕН КК ФАН, 1987] считает, что глауконит из южного Приаралья за длительное время своего существования подвергался как дегидратации, так и гидратации. Из-за гетерогенности глауконит содержащих зерен усыхание и разбухание отдельно взятого зерна шло неравномерно на различных участках, в связи с чем и появились глубокие трещины, растяжения, заполненные затем вторичными образованиями - кальцитом и гидроокислами железа (рис. 3.1.3-е). Различные виды поверхности глауконитовых зерен указывают на неодинаковую степень их изменения. Так, если зерна разновидности I имеют гладкую, глянцевую поверхность, то зерна II разновидности как гладкую, глянцевую, так и матовую, шероховатую. Причем здесь можно наблюдать оба вида поверхностей даже на одном зерне. Зерна разновидности III отличаются сильно измененной, зачастую пятнистой поверхностью. По-видимому, зерна глауконита, образовавшиеся на более ранних стадиях процесса глауконитообразования, успели закончить свое формирование и коллоидная пленка, покрывающая их, более прочная, чем на зернах, образовавшихся позднее, особенно на заключительных стадиях этого процесса. Вероятно, этим вызвана различная степень измененности зерен. Изменчивость тем сильнее, чем сильнее разрушена коллоидная пленка, выполняющая защитные функции. Необходимо отметить, что наиболее полно все три разновидности присутствуют в глауконитоносных отложениях с возвышенности Крантау, где зерна глауконита наименее изменены.

Таким образом, в образцах глауконита содержание зерна не превышает 31,43% и содержит алюмосиликатные соединения и кварц, что ограничивает область применения глауконитных песков. Учитывая вышеизложенное, обогащение сухим или мокрым способами является весьма актуальным и перспективным.

Сухой способ обогащения основан на ситовом разделении фракции -0,25+0,1, которая составляет 32-85,2% и дальнейшего обеспечения полученных фракций под воздушными потоками. При грохочении между ситами -0,25+0,1 отделяется в основном глауконит, содержащий

Таблица 3.1.2*

Химический состав исходных глауконитов месторождений Каракалпакстана

Образцы месторождений		SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_3	ZnO	VO	H_2O	ппп	%
Природные образцы	Крантау	68,91	5,59	1,15	0,44	0,04	0,15	8,95	1,15	1,25	1,71	2,89	0,41	0,24	0,011	0,024	2,29	4,31	99,51
	Худжакуль	72,31	2,27	1,55	0,29	0,17	0,12	9,07	2,32	2,38	2,51	2,86	0,31	-	0,012	0,024	0,21	3,19	99,59
	Бештюбе	72,46	3,47	0,31	0,51	0,02	0,35	9,84	2,81	0,91	1,79	3,85	0,01	0,71	0,012	0,024	0,87	1,80	99,74

*Примечание; Эти данные приведены во 2-ой главе

Таблица 3.1.3

Химический состав обогащенных глауконитов месторождений Каракалпакстана

Образцы месторождений		SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_3	ZnO	VO	H_2O	ппп	%
Обогащенные образцы	Крантау	46,75	26,42	0,38	0,15	0,03	0,20	5,85	1,41	1,49	0,15	5,59	-	0,001	0,011	0,024	4,45	6,45	99,35
	Худжакуль	61,09	8,91	0,39	0,57	0,01	0,17	9,91	1,39	1,05	0,99	5,01	0,17	0,001	0,013	0,24	1,99	4,00	95,90
	Бештюбе	48,01	17,09	0,35	0,29	0,002	0,09	9,01	4,02	1,59	0,71	5,49	0,19	0,002	0,012	0,018	4,13	8,41	99,41

фракция с вымоченными мелкими (0,1 мм) алюмосиликатными фракциями. Под воздействием потока воздуха при скорости более 5 м/с мелкие фракции уносятся в атмосферу и далее поступают на циклон или пенную очистку воздуха. Состав обогащенной пробы приведен в табл. 3.1.3. Из неё видно, что в обогащенных пробах содержание глауконита повышается, при этом K_2O составляет 5,01-5,59%, что соответствует 40,83-45,56% к чистому глаукониту, а содержание SiO_2 снижается на 22,16; 11,22; 24,45% соответственно для глауконитов Крантау, Худжакуль и Бештюбе.

Содержание $A1_2O_3$ в образцах Крантау и Бештюбе снижается на 3,1-0,83%, однако в образцах Худжакуль повышается на 0,84%. Это объясняется тем, что в образцах Крантау и Бештюбе основная масса $A1_2O_3$ входит в состав алюмосиликатов, у который обогащение переходит в поток воздуха, а в образцах Худжакуль $A1_2O_3$ входит в состав зерен глауконита. Что касается Fe_2O_3, то в образцах Крантау, Худжакуль и Бештюбе она повышается на 20,53; 10,64 и 13,62% соответственно. На основе данных элементного анализа определен химический состав глауконита (табл. 3.1.4).

Таблица 3.1.4

Химический состав глауконита по данным элементного анализа

Содержание компонентов, вес. %					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O
42,89	**6,3;**	**43,2;**	**0,03;**	**2,11;**	**5,1;**

Количественное определение минералов в составе глауконитовых песков Крантауского месторождения. Изучен количественный состав минерала глауконитовых песков разной фракции методом количественного рентгеноструктурного анализа. Расчеты были проведены компьютерной программой Profex-3.9.2 [166, с.1573-1580], разработанной сотрудниками Геологического института Nicola Doebelin (Бернский университет, Швейцария) и института Минералогии Reinhard Kleeberg (Горная академия, Фрайбург, Германия). В рассматриваемых пробах расчеты учитываются только для кристаллической фазы. При учете в пробах содержание глауконита колеблется в пределах 30-35%, содержание кварца от 20 до 35%, довольно много содержится гидрослюды (мусковит и иллит) от 15 до 25% и различные типы полевого шпата (анортит, микроклин, альбит) местами больше, чем содержание кварца (табл. 3.1.2). Как было отмечено, в пробах определено содержание галита (NaCl) (около 1-2 %) и других минералов.

Как показывают данные табл. 3.1.5, минеральный состав разных образцов, полученных из месторождений Крантау, содержит в основном глауконит, кварц, анортит, полевой шпат, иллит, мусковит и почти во всех образцах имеется галит до 2,18%. Содержание глауконита во фракциях составляет 29,52-39,81%; 46,8-59,52%; и 25,02-47,97%. Эти данные показывают, что во фракции -0,16 мм содержание глауконита в некоторых образцах более 43%, при этом общая масса относительно исходного составляет 35,98%. С целью увеличения выхода концентрата в нижнем сите необходимо заменить на -0,1. В этих условиях фракция -0,5+0,1 с содержанием глауконита не менее 46,8% достигает 60% (табл. 3.1.5).

Необходимо отметить, что, несмотря на повышение содержания глауконита в концентрате остаются полевые

шпаты 2-4%; иллит 7-8% и хлорид натрия 0,8-2,18%. Они отрицательно влияют на агрономические показатели концентрата. Для отложений, содержащих глауконит с возвышенности Крантау характерно достаточно высокое значение глинистой фракции до 40%, а в некоторых образцах до 55%, что, по-видимому, свидетельствует о более спокойных гидродинамических условиях осадконакопления и формирования глауконитсодержащих зерен.

Для выявления особенностей накопления глауконито-носных пород, а также генетических разновидностей зерен глауконита по гран составу рядом авторов предложены генетические диаграммы [167, с.114-124].

На основании представлений о хемогенно-диагенетических образованиях глауконита был разработан сравнительный анализ грансостава зерен глауконита и вмещающих пород, который в сочетании с анализом морфологических особенностей зерен позволяет выявить генетические разновидности микроконкреций. Общей характерной чертой гран состава зерен является их приуроченность к мелкопесчаным и алевритовым фракциям, независимо от грансостава и степени отсортированности терригенного материала. При этом в песках концентрация зерен глауконита происходила за счет выноса из них при перемыве относительно более мелких частиц (в участках Крантау, Бештюбе, Ходжакуль), а в алеврите за счет привноса обломков микроконкреций наряду с саммитовыми частицами терригенных минералов (Ходжакуль).

Это позволяет сделать вывод о том, что диагенетическое образование глауконит-содержащих зерен происходило в мелкозернистых песках, подвергшихся затем различной длительности перемыва в мелководноморских условиях.

Таблица 3.1.5

Минеральный состав глауконитовых песков Крантауского месторождения, обогащенных сухим способом

№ пробы	Содержание минералов, вес. %														
Глауконит песок	Кварц	Анортит	Поле-вой шпат	Иллит	Муско-вит	Гидро-талкит	Каоли-нит	Ириги-нит	NaCl	Флюел-лит	Гилле-брандит	Бутле-рит	Каль-ций-фосфат	Глауко-нит	Фрак-ция %
1 проба Сито - 1+0,5	26,01	15,17	5,46	11,10	-	0,23	-	-	2,00	-	-	-	0,18	39,81	0,1
1 проба Сито - 0,5+0,16	25,01	6,24	4,50	8,79	5,40	0,64	-	-	2,18	0,29	-	0,15	-	46,80	57,4
1 проба Сито -0,16	20,01	13,40	3,07	7,66	10,00	0,24	-	-	2,00	0,34	-	-	-	43,28	42,5
2 проба Сито-1+0,5	27,99	15,29	10,87	12,56	-	0,24	-	-	1,22	0,34	0,80	-	-	29,52	0,12
2 Сито - 0,5+0,16	24,01	10,72	4,15	7,37	5,21	-	-	0,49	0,78	-	-	-	-	47,27	63,9
2 проба Сито -0,16	32,01	15,02	9,24	8,30	6,80	-	-	0,93	1,85	-	-	0,94	-	25,02	35,48
3 проба Сито - 1+0,5	18,51	15,36	4,85	6,86	8,20	0,97	5,01	0,36	1,79	-	-	0,27	-	37,82	0,1
3 проба Сито - 0,5+0,16	18,01	3,30	2,25	8,33	5,95	0,78	-	0,29	1,56	-	-	-	-	59,52	48,8
3 проба Сито -0,16	23,01	11,88	2,82	5,93	6,02	-	-	0,39	1,95	-	-	-	-	47,97	51,19

Определение формальных признаков зерен глауконита играет важную роль в решении одного из наиболее важных задач, т.е. вопроса о происхождении этого минерала.

Состав и физико-механические свойства агрономических руд Каракалпакстана еще раз доказывают возможность их применения в качестве микроэлементсодержащих сложных удобрений в присутствии удобрительных солей.

§3.2. Исследование химического и минералогического состава глауконитовых концентратов, обогащенных сухим способом

Наличие больших запасов глауконитсодержащих песков на территории Каракалпакстана и их доступность создают благоприятные условия для использования их в качестве сырья при производстве местных минеральных удобрений.

Применение глауконитовых песков непосредственно в качестве агрономического удобрения, а также использование полученных на их основе смешанных микроэлементсодержащих удобрений имеет огромное социально-экономическое значение, особенно для Каракалпакстана. Реализация технологии получения и обогащения глауконита, с одной стороны, позволяет обеспечить сельское хозяйство комплексными глауконит и фосфоритсодержащими удобрениями, с другой создать технологическую базу для поиска и освоения местных минеральных ресурсов и совершенствования технологии производства новых видов удобрений.

Таблица 3.2.1

Результаты оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой

Обнаруженная концентрация мг/дм³													
As	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	Se				
0,9864	5106,36	1,5725	29,5741	24,8085	88155,7	20,8785	12932,655	360,0987	—				
Обнаруженная концентрация мг/дм³													
Pb	Zn	K	Al	Hg	Ag	Na	Rb	Ti	V				
6,3564	105,1023	≥8500	33230,23	—	0,0975	8697,658	313,2543	-	144,142				
Обнаруженная концентрация мг/дм³													
Cr	Ni	Ga	Si	Pd	Pt	Sr	Cs	In	Tl				
92,3120	35,9751	70,7178	9410,558	120,1295	3,57676	76,9949	52,3906	45,9860	1,2477				

Результаты элементного анализа приведены в табл. 3.2.1. Химический состав монофракций глауконита показывает большое сходство во всех пробах. Им свойственно высокое содержание железа, которое резко преобладает над алюминием и калием. Железо присутствует почти в оксидной форме, содержание его составляет в среднем 43,2%. Таким образом, в данном месторождении преобладает железистая форма глауконита.

Глауконитовые пески, добываемые в промышленном масштабе, нуждаются в обогащении, поскольку для использования их в качестве минеральных удобрений нужно, чтобы они имели процент содержания глауконита не менее 50%. В предоставленных образцах этот процент составляет не более 30%. Сложность определения количественного содержания глауконита в глауконитовых песках рентгенофазовым методом, как наиболее оперативным, состоит в том, что содержащийся в них глауконит имеет плохую кристалличность и большое содержание органических остатков. Тем не менее, рентгенофазовый анализ чистого глауконита был исследован на порошковом дифрактометре SHIMADZU и идентифицирован со спектром, внесенным в базу данных MATCH! Database code amcsd 0005026 (рис. 3.2.1-3.2.3) [168, с.30-35].

В дифрактограммах проб можно увидеть разницу содержания глауконита, а также изменение состава этих песков. В одних пробах увеличивается содержание кварца, во вторых других минералов.

Наиболее оптимальным способом обогащения глауконитовых песков является просеивание исходного сырья через сито с различным размером ячеек. Количественное содержание глауконита в пробе после обогащения анализировали также методом порошковой дифрактометрии.

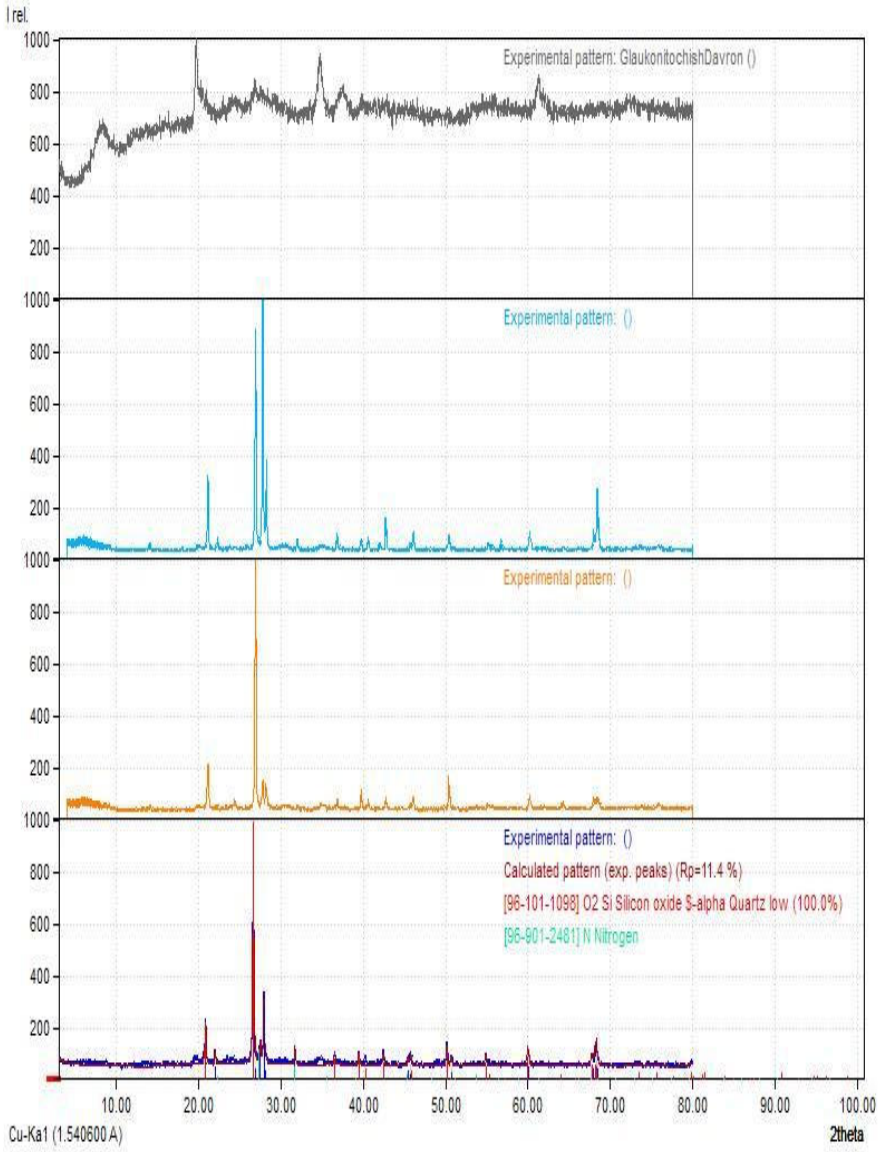


Рис. 3.2.1. Фазовая диаграмма глауконитовых песков: а) необогащенный образец, б) после просеивания ситом 0,25, в) после просеивания ситом 0,16, г), отобранные вручную под микроскопом глауконитовые зерна.

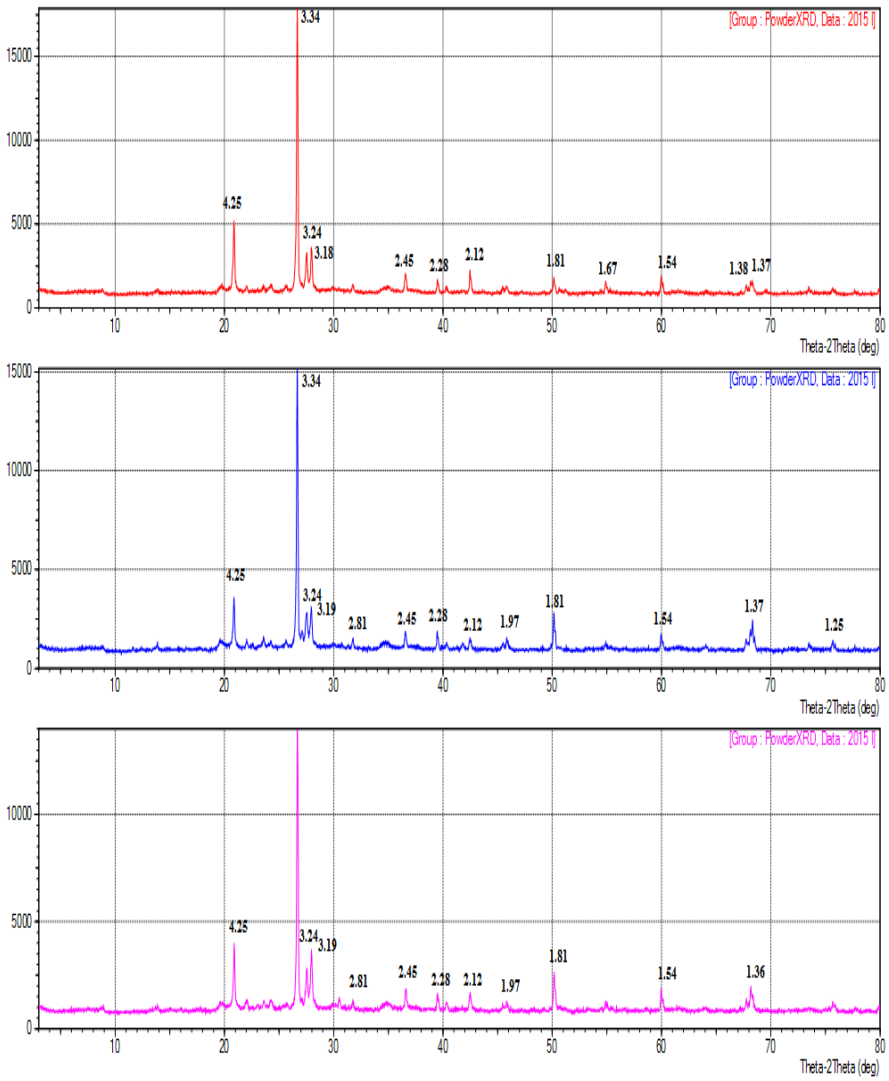


Рис. 3.2.2. Дифрактограммы глауконитовых песков (просеянных через сито разного размера) а) -1+0,5; б) -0,5+0,25; в)-0,25+0,16;Крантауского месторождения.

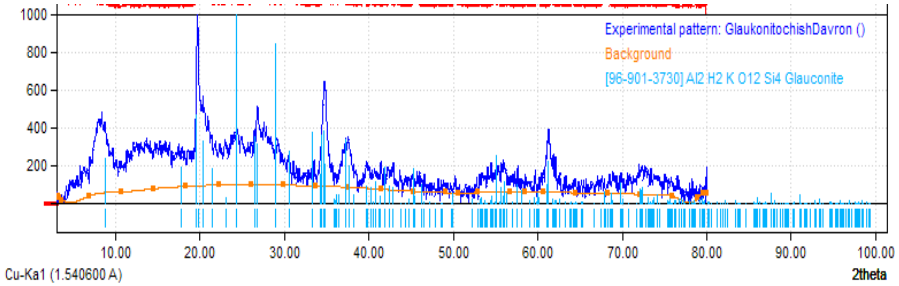


Рис. 3.2.3 Идентификация исследуемого глауконита Крантауского месторождения с глауконитом из базы данных программы MATCH!® (database_code_amcsd 0005026).

Как видно из рисунка 3.2.2, с уменьшением размера ячеек сита количество глауконита в пробе увеличивается. Об этом говорит появление характерного для глауконита пика в области 20 равной 8° (рис. 3.2.2 б, в). Для сравнения на рис. 3.2.2 а, приведена дифрактограмма чистого глауконита, отобранного под микроскопом с помощью иглы. На этом спектре характеристический пик в области 8° достигает значительной величины.

Как видно из рис. 3.2.3 (синим цветом приведен спектр глауконита Крантауского месторождения) наш спектр довольно хорошо согласуется с базовым, что говорит о возможной изо структурности данных форм глауконита [59, с.348]. Т.е. можно с большой долей уверенности говорить о кристаллографических параметрах нашего глауконита: Пр. гр. C2/m, a=5.247, b=9.076, c=10.181, β=101.1, V=475.817.

Приведенные данные говорят о том, что метод обогащения глауконитовых песков методом просеивания может иметь место, однако не является достаточным. По-видимому, требуется поиск дополнительных способов обогащения.

Качественное определение минерального состава глауконитовых песков Крантауского месторождения. Минеральный состав глауконитовых песков определен методом рентгенофазового анализа. Образцы вначале были изучены методом качественного рентгенофазового анализа программой MDI JADE 5.0. Кроме кварца (SiO_2) в пробах присутствуют каолинит, мусковит, иллит, монтмориллонит, галит (поваренная соль), разновидности полевого шпата анортит, альбит, микроклин и следовые количества фосфоритов и хлоритов.

Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 3.2.4), что в глауконитовых песках присутствуют разновидности полевого шпата, где максимумы пиков находятся при 2θ=27,49° (d/n=3,24 А) и 2θ=27,92° (d/n=3,19 А). Они являются основными пиками микроклина и анортита (анальбита).

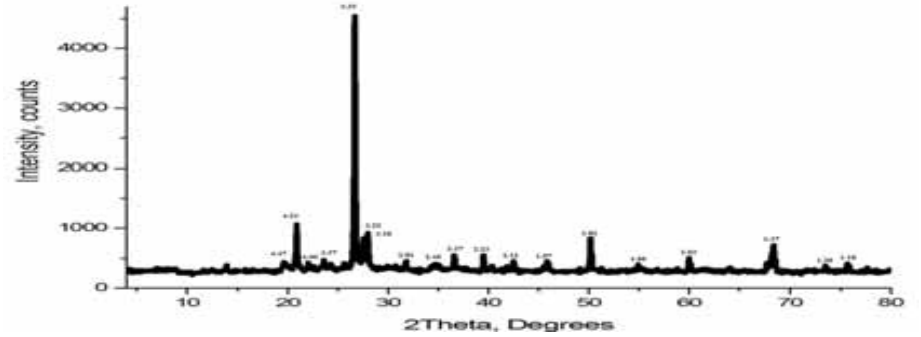


Рис. 3.2.4. Дифрактограмма глауконитового песка Крантауского месторождения.

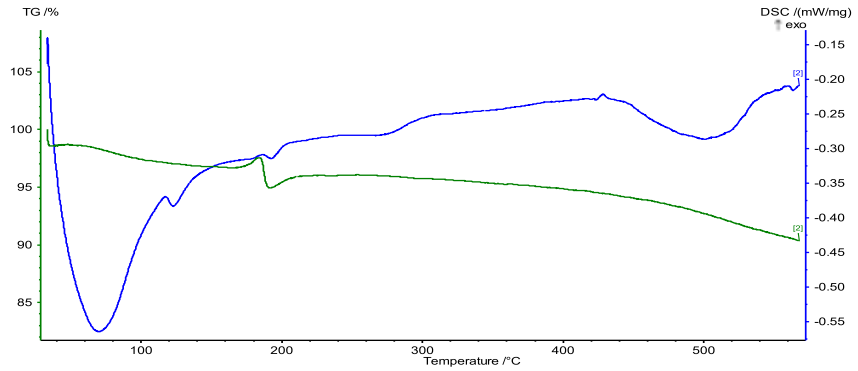
Самый высокий пик принадлежит кварцу с соответствующими значениями 2θ=26,64° (d/n=3,342 А). Низкий пик 2θ=12,29° (d/n=7,19 А) соответствует базальным отражениям каолинита. Явно выраженное отражение мусковита в дифрактограмме не заметно, которому должно было соответствовать 2θ=8,81° (d/n=10,03 А).

Присутствие минерала иллита показывает базальный пик при 2θ=20,70° (d/n=4,29 А). Присутствие галита не всегда заметно даже в пробах из одной точки с разным размером ячейки сита, положение пика равно 2θ=31,73° (d/n=2,82 А). Аморфно-кристаллический глауконит не проявляется отражениями, но его присутствие с монтмориллонитом видно из-за бугорка 2θ=5-8°

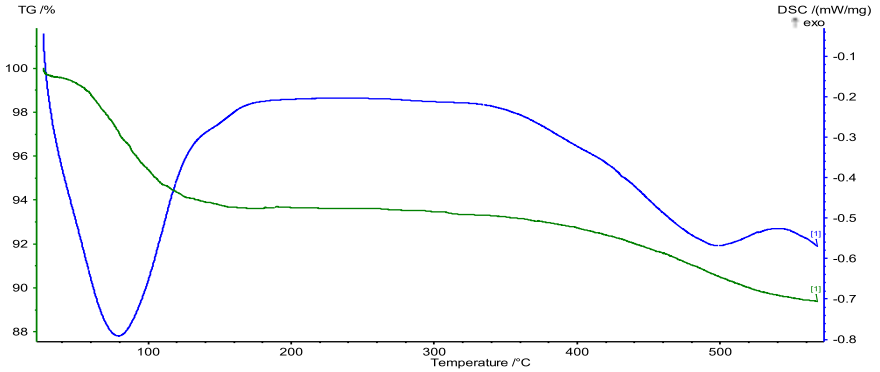
Таким образом, в пробах глауконитных песков кроме глауконита и кварца присутствуют минералы полевого шпата (микроклин, ортоклаз, альбит, анортит), гидрослюды (иллит, мусковит), каолинит, монтмориллонит, галит и следы хлоритов и фосфоритов.

Термический анализ песчанно-глинистых глауконитов Крантауского месторождения. Как известно, сущность термического анализа заключается в изучении поведения минерала при его непосредственном нагреве. Кривые, полученные при дифференциальном термическом анализе (рис. 3.2.5) характеризуются максимумами эндо- и экзотермических реакций. Известны эталонные реакции для глауконитов. В температурном интервале 100-200°С наблюдается эндотермический пик, связанный с удалением H_2O (несвязанной воды в объеме глауконита); при 250°С наблюдается переход Fe^{2+} в Fe^{3+}; и наконец, в температурном интервале 500-700°С происходит выделение гидроксильной (включенной в кристаллическую структуру) воды. Одновременно с глауконитом проведены термоаналитические исследования других глин, в частности красной глины Кызылжарского месторождения.

Из рис. 3.2.5 хорошо заметны отличия между образцами глауконитового песчаника и красной глины.



(а)



(б)

Рис. 3.2.5. ТГ-ДСК кривые красной глины (Кызылжарское месторождение) (а) и глауконита (Крантауское месторождение) (б).

На кривой ДСК виден фазовый переход в области 200-220°С, характеризующийся в красной глине переходом железа из Fe^{2+} в Fe^{3+}. На следующей термограмме (рис 3.2.5-б) данный переход не наблюдается. Следовательно, в глауконите железо уже представлено в виде в Fe^{3+}. Таким образом, можно предположить, что глауконитовый песчаник образовался в более кислой среде, чем красная глина. При 500-700°С происходит выделение гидроксильной воды, включенной в

кристаллическую решетку обеих глин. Этот процесс виден на обоих образцах.

Синхронный термический анализ показал (рис. 3.2.5-б), что изучаемый глауконит характеризуется двумя четко выраженными эндотермическими эффектами. Первый в интервале 30-180°С с максимумом при 79,5°С соответствует выделению адсорбционной влаги. При этом потеря веса составляет 6,34%. Второй, менее интенсивный эндотермический эффект в области 420-600°С с максимумом при 498,6°С обусловлен выделением кристаллизационной воды. Потеря веса составляет 4,15%. Температурный интервал данного эффекта характерен для слюды. Достаточно высокие значения потери веса указывают на то, что глауконит содержит смешанно-слойную разбухающую смектит-иллитовую фазу.

§3.3. Физико-химическая основа мокрого способа получения глауконцентрата из низкосортных глауконитовых песков Каракалпакстана

Как показано в подразделе 3.2, при сухом обогащении можно получить концентрат с содержанием до 60% глауконита. Остальная часть содержит кварцевые пески, алюмосиликаты и определенное количество (до 2,2%) растворимых солей хлорида и сульфата натрия. Такой продукт целесообразно использовать для получения глауконитсодержащих сложных удобрений.

Известно, что глауконит широко используется для получения окрашенных пигментов и красок, кормовых добавок и в качестве адсорбента радиационных и тяжелых металлов. Однако концентрат, полученный по сухому способу, не отвечает требованиям. Исходя из этого, целью работ, описанных в данном подразделе, являлось

снижение содержания алюмосиликатов и растворимых солей в глауконитовом концентрате путем фракционирования в мокром режиме. Суть способа заключалась в сухом фракционировании, набухании и отделении концентрата от суспензии растворенных глинистых минералов. Поэтому изучали влияние размера частиц на набухаемость, продолжительность набухания на размер частиц после набухания и pH суспензии и минералогический состав. Результаты экспериментальных опытов по получению глауконцентрата приведены в табл. 3.3.1-3.3.3.

Из табл. 3.3.1 видно, что с увеличением продолжительности набухания pH суспензии снижается на 0,55; 0,07; 0,25; 0,3 и колеблется от 6,27, 6,30, 6,46, и 6,54 до 5,92, 6,20, 6,21 и 6,24 соответственно для суспензии, приготовленной от фракции -1+0,5; -0,5+0,25; -0,25+0,16; -0,16 мм.

Таблица 3.3.1

Влияние технологических параметров обогащения глауконита мокрым способом на гран состав образцов

Фракция после сухого грохочения,сито, мм	Продолжительность набухания, час	pH воды после набухания	Гран состав после набухания, вес. %						
			1	2	3	4	5	6	
	Сито, мм		+1	-1+0,5	0,5+0,25	0,25+0,16	-0,16+0	шлам	
-1+0,5	6	6,27	–	0,66	12,32	41,34	16,44	29,24	
	12	6,18	–	1,08	12,92	40,60	18,58	26,82	
	24	6,15	–	1,02	12,40	40,16	19,5	26,92	
	48	5,92	–	0,86	11,34	42,86	17,02	27,92	
-0,5+0,25	6	6,30	–	–	37,08	39,25	9,9	17,16	
	12	6,24	–	–	32,1	37,72	13,16	17,02	
	24	6,23	–	–	34,04	39,62	11,26	15,08	
	48	6,20	–	–	36,50	37,04	9,98	16,48	
-0,25+0,16	6	6,46	–	–	0,26	79,18	10,18	10,38	
	12	6,39	–	–	0,86	78,12	10,80	10,22	

	24	6,27	–	–	0,20	82,64	10,22	6,94
	48	6,21	–	–	0,34	79,18	9,72	10,76
-0,16+0	6	6,54	–	–	–	12,76	56,68	30,56
	12	6,33	–	–	–	0,68	60,12	39,20
	24	6,29	–	–	–	4,52	57,14	38,34
	48	6,24	–	–	–	5,34	64,76	29,19

Таблица 3.3.2

Минеральный состав глаукоконцентрата, полученного мокрым способом из Крантауского месторождения

№ п/п	После набухания по часам	Содержание минералов, вес. %										Глауконит кристалл-й	Глауконит аморфный
1		Кварц	Анортит	Микроинит	Иллит	Мусковит	Кристобалит	Доломит	Ди-оп-сид	Турмалин	Фосфорит		
	-1+0,5 6 час -0,5+0,25	2,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,28	92,76
2	-1+0,5 6 час -0,25+0,16	40,01	23,04	13,32	11,94	-	-	-	-	-	2,68	-	8,97
3	-1+0,5 6 час -0,16+0	19,35	20,23	1,91	9,79	-	0,16	0,30	0,71	1,78	2,67	-	43,06
4	-0,5+0,25 6 час	8,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,74	77,90
5	-0,5+0,25 6 час -0,25+0,16	22,23	11,74	14,61	16,51	-	-	-	-	0,57	1,04	-	33,25

6	-0,5+0,25 6 час -0,16+0	27,66	9,18	10,46	16,34	-	-	-	-	1,59	-	-	34,73
7	- 0,25+0,16 6 час - 0,25+0,16	34,45	14,81	9,80	8,55	-	-	4,74	-	1,42	1,23	-	24,97
8	- 0,25+0,16 6 час -0,16+0	42,58	27,61	11,19	8,09	-	0,65	0,71	-	3,42	2,59	-	3,16
9	-0,16+0 6 час - 0,25+0,16	35,02	26,00	12,41	9,16	6,70	1,64	-	-	-	5,43	-	3,64
10	-0,5+0,25 48 час	6,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,02	82,44
11	- 0,25+0,16 48 час	36,65	31,7	13,7	10,45	-	0,65	-	-	2,94	2,59	-	1,34
12	-0,16+0 48 час - 0,25+0,16	21,32	40,6	8,94	16,05	9,34	0,76	-	-	0,64	1,84	-	0,51

Таблица 3.3.3

Состав водной вытяжки после набухания глауконита по часам

№ проб	Время набухания	Сухой остаток %	CO_3	HCO_3	Cl	SO_4	Ca	Mg	Анионы катионы мг/экв	Na+K		Сумма солей %	Тип засоления	Примечания
										мг/экв	%			
1	1 час	0,551	-	0,024	0,071	0,264	0,050	0,046	7,9	1,65	0,064	0,519	Хлоридно сульфатный	Среднезасоленная
2	6 час	0,465	-	0,020	0,057	0,250	0,060	0,046	7,12	0,32	0,007	0,440	Хлоридно сульфатный	Среднезасоленная
3	12 час	0,725	-	0,059	0,114	0,346	0,072	0,092	11,36	0,16	0,004	0,687	Хлоридно сульфатный	Среднезасоленная

																		Среднезасоленная	Слабозасоленная
																	Хлоридно сульфатный		
																0,545			0,331
															0,001				0,012
														0,04				0,52	
													8,84					5,12	
												0,068						0,019	
											0,064							0,060	
										0,278								0,192	
									0,071									0,028	
								0,063										0,020	
							-										-		
						0,578											0,352		
					24	час										48	час		
				4											5				

Необходимо отметить, что с уменьшением размера фракции pH суспензии повышается на 0,27, т.е. от 6,27 до 6,54 при продолжительности набухания 6 часов. Это объясняется увеличением карбонатных составляющих фракций. Содержание шлама снижается с увеличением продолжительности набухания и размера фракций. Например, размер фракций-0,16+0 резко увеличивается до 29,19-30,56%. При снижении размера фракций от -1+0,5 до -0,25+0,16 содержание шлама уменьшается от 29,24 до 10,38% и от 27,92 до 10,76% соответственно при набухании 6 и 48 часов.

С уменьшением размера сухой фракции содержание фракций -0,5+0,16 увеличивается на 19,16 и 7,6%; равно в среднем 53,33, 72,48, и 80,19 соответственно -1+0,5, -0,5+0,25, -0,25+0,16 мм сухой фракции.

Как показывают данные табл. 3.3.2, минералогический состав образцов связан с сухой и мокрой фракцией. Суммарное количество кристаллической и аморфной части глауконитов достигает 97,04, 91,64 и 93,46% в мокрой фракции с размерами частиц -0,5+0,25, соответственно в сухой фракции с размерами -1+0,5 и -0,5+0,25 мм при продолжительности набухания 6 и 48 часов.

При мокрой фракции с размерами частиц -0,25+0,16 получен глаукоконцентрат с содержанием 34-43%, что можно использовать для получения сложных удобрений и/или окрашенных стройматериалов.

Выход концентратов по фракции рассчитывается по формулам:

М глаукоконцентрат (мокрый -0,5+0,25)=m $[(\frac{a_1}{100} * \frac{в_1^3}{100}) + (\frac{a_2}{100} * \frac{в_2^3}{100})]$

М глаукоконцентрат (мокрый -0,25+0,5)=m $[(\frac{a_1}{100} * \frac{в_1^4}{100}) + (\frac{a_2}{100} * \frac{в_2^4}{100})]$

где, М - количество глаукоконцентрата, кг; m – количество исходного кварцевого песка, кг; a_1, a_2 – доля сухой фракции -1+0,5 и -0,5+0,25 соответственно, %; $в_1^3$, $в_2^3$ – доля мокрой фракции -1+0,5 и -0,5+0,25 мм; $в_1^4$, $в_2^4$ – доля мокрой фракции -0,25+0,16мм в % соответственно при сухой фракции -1+0,5 и -0,5+0,25 мм.

Анализ жидкой фазы после набухания (табл. 3.3.3) показывает, что в раствор переходят сульфаты и хлориды натрия, сумма солей в растворе составляет 0,331-0,687% при Т:Ж=1:4. Это доказывает, что при мокром обогащении 2,59% растворимых солей от исходного песка из глауконита переходят в раствор.

§3.4. Исследование скорости отстаивания суспензий и их реологические свойства

Как было установлена в разделе 3.3, путем мокрого обогащения можно получить глаукоконцентрат с содержанием более 90%. В данном разделе изучали процесс отстаивания и реологические свойства суспензии исходного глауконитового песка, шлама и концентрата.

Как показано на рис. 3.4.1, из суспензии в течение 5-10 минут быстро осаждаются зеленоватые глаукониты с явными границами, а в верхней части остается серо-зеленая окрашенная шламовая суспензия, которая постепенно осветляется, не образуя коксопедельное отстаивание.



а	б	в	г

Рис. 3.4.1. Внешний вид процесса отстаивания исходного глауконита (а, б), шлама (в) и концентрата (г).

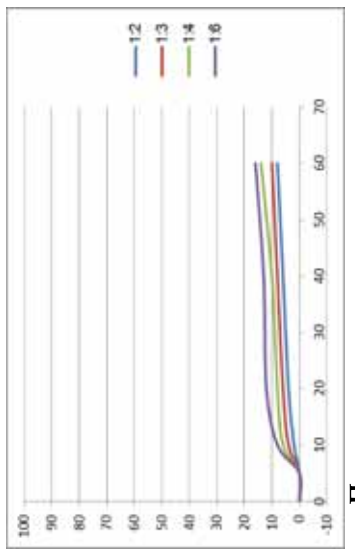
На рис 3.4.1-б показано, что через 24 часа заканчивается процесс отстаивания с образованием слоя; прозрачных растворов шлама и концентрата. При отдельном отстаивании шлама (рис. 3.4.1-в) и концентрата образуются два слоя; прозрачный раствор и пустая суспензия шлама или концентрата соответственно. Необходимо отметить, что при отстаивании суспензии концентрата образуется яркая прозрачная осветленная часть. Для определения размера аппаратов на стадиях разделения концентрата от шлама, получения промывного концентрата, сгущения шлама изучали кинетику степени осветления их суспензии при 15 и 30^0С.

К зимнему и летнему периоду при Т:Ж = 1:2, 1;3, 1:4 и 1:6, который соответствует исходной и сгущенной суспензии.

Полученные данные изображены на рис. 3.4.2 и 3.4.3 в виде графиков. При отстаивании исходной суспензии образуются три слоя; нижний концентратный

слой образуется в течение 10 мин, а средняя шламовая часть, который не имеет четкого разделения с верхними слоями и верхний мутный слой, которая начинается с постепенным осветлением и образованием границы разделения через 60 мин. Из рис. 3.4.2 видно, что процесс осветления практически заканчивается в течение 10 минут. Со снижением Т:Ж от 1:2 до 1:6 степень осветления повышается от 62,41 до 70 и 74% соответственно при 15 и 30^{0}С. Необходимо отметить, что влияние температуры на степень отстаивания усиливается с повышением соотношения Т:Ж и увеличивается с понижением температуры. Например, степень отстаивания при 30^{0}С равна 40, 55 и 60% тогда как при 15^{0}С - 60, 68 и 71% соответственно при Т:Ж = 1:2, 1:3 и 1:4. Из рис. 3.4.3 видна такая же закономерность по влиянию температуры и Т:Ж на степень отстаивания шлама, но не превышает 10 и 18% при 15 и 30^{o}С соответственно при Т:Ж = 1:6 в течение 60 мин.

Повышение Т:Ж до 1:2 степен осветления снижается на 5 и 8% соответственно при 30 и 15^{0}С. Поэтому с целью ускорения скорости отстаивания и создания условия консолидарного отстаивания использовали 0,1% ПАА в количестве 1,5 г/л. При этом степень осветления в течение 24 часов достигала более 45%. Изучена минералогический состав шлама по количественному анализу, он и состоит из следующих минералов: мусковит 8,79%; аксайит 4,66; иллит; анортит 20,01; диопсид 1,60; бентонит 45,61%; глауконит 2,00, соответственно.



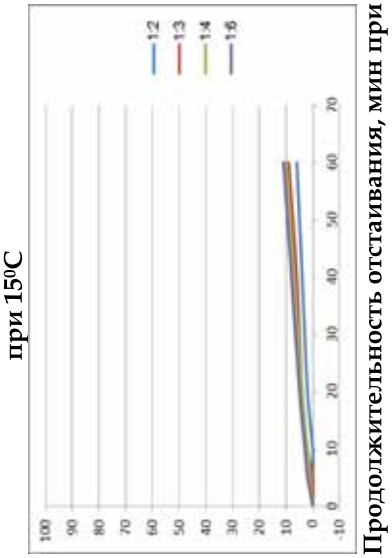
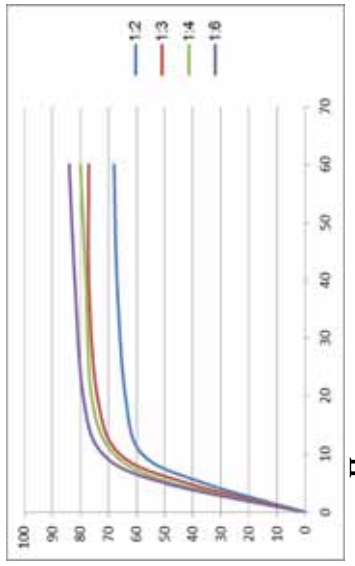


Рис. 3.4.3. Степень осветления суспензии шлама, образующегося при мокром обогащении глауконита.



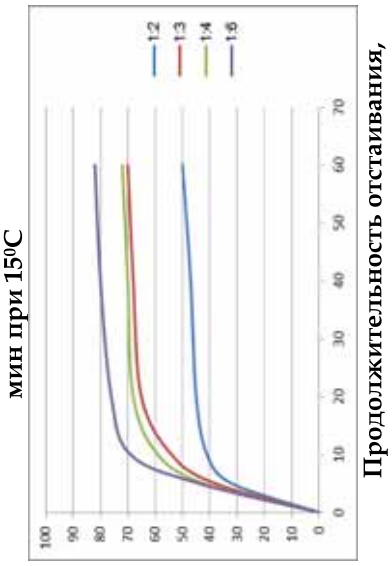


Рис. 3.4.2. Степень осветления суспензии концентрата, образующегося при мокром обогащении глауконита.

Для подбора насосов и расчета технологического оборудования необходимо изучить плотность и вязкость растворов и суспензии. Плотность образцов определяли пикнометрическим методом, а вязкость вискозиметрическим методом. Изучали реологические свойства суспензии, приготовленной из исходных глауконитовый песок, глаукоконцентрат и шлама при Т:Ж = 1:2, 1:3, 1:4 и 1:6 (табл. 3.4.1).

Таблица 3.4.1

Реологические свойства суспензии, образующейся при мокром обогащении природного глауконита

N проб	Соотношение Т:Ж	Плотность, г/см³		Вязкость, спз	
		15⁰С	30⁰С	15⁰С	30⁰С
1	**Исходный глауконит**				
	1:2	1,167	1,169	6,17	6,09
	1:3	1,040	1,090	6,02	5,98
	1:4	1,036	1,042	5,91	5,80
	1:6	1,021	1,031	5,79	5,64
2	**Концентрат глауконита**				
	1:2	1,169	1,172	5,98	5,79
	1:3	1,101	1,120	5,91	5,66
	1:4	1,048	1,075	5,80	5,58
	1:6	1,009	1,019	5,18	4,97
3	**Шлам глауконита**				
	1:2	1,196	1,211	6,80	6,12
	1:3	1,158	1,170	6,12	5,96
	1:4	1,097	1,122	5,94	5,74
	1:6	1,060	1,071	5,24	5,02

Полученные результаты приведены в табл. 3.4.1. Из неё видно, что плотность суспензии колеблется в интервалах 1,031-1,169; 1,019-1,172 и 1,071-1,211 г/см³ соответственно. Необходимо отметить, что со снижением Т:Ж плотность суспензии снижается. Например, при снижении Т:Ж от 1:2 до 1:0,3 и 1:0,4 плотность уменьшается на

79, 127, 52,97 и 41,89% соответственно для суспензии исходных песков, глаукоконцентрата и шлама.

Вязкость также снижается с уменьшением Т:Ж и самые высокие значения вязкость достигает в шламовой суспензии при Т:Ж = 1:2.

§3.5. Изучение элементного состава и адсорбционных свойств зерен обогащенного глауконита

В литературе не имеется данных по определению элементного состава, набухаемости и адсорбционные свойства зерен глауконита. Зерно глауконита является не кристаллическим и имеет определенную пластичность, которая связана с содержанием органических частиц материала. Поэтому в данном подразделе описано изучение элементного состава, адсорбционные свойства и содержание органических веществ в зерне глауконита с применением современных физико-химических методов анализа и приборов.

В разделах 3.3 и 3.4 показаны возможности отделения глауконитовых зерен механическим (под окуляром микроскопа) и мокрым фракционированием через комплект сит после набухания исходных глауконитовых песков. Для определения адсорбционных свойств частиц глауконитовых зерен их погружали в дистиллированную воду и через определенное время вынимали с протиранием фильтровальной бумагой и высушивали при комнатной температуре 25°С. Продолжительность набухания составляла 4, 6 и 24 часов. Водоадсорбционную способность глауконита определяли с помощью ТГ-ДСК кривой. Результаты анализов приведены на рис. 3.5.1-3.5.3.

Из рис. 3.5.1 видно, что у глауконитового зерна, собранного под микроскопом, при термическом воздействии на DSC-кривой не наблюдается яркий термоэффект,

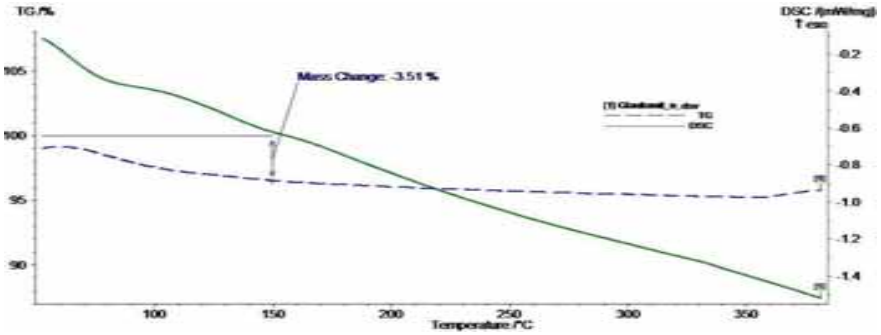


Рис. 3.5.1. ТГ-ДСК кривые обогащенного глауконита сухим способом.

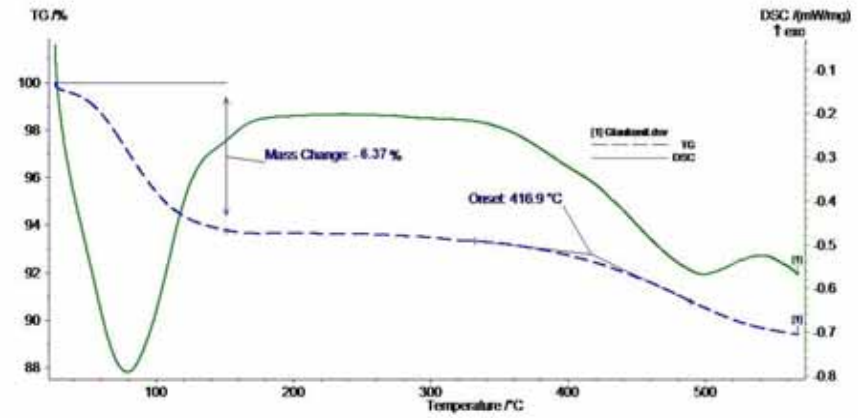


Рис. 3.5.2. ТГ-ДСК кривые отобранного глауконита, обогащенного мокрым способом после 6 часового. набухания

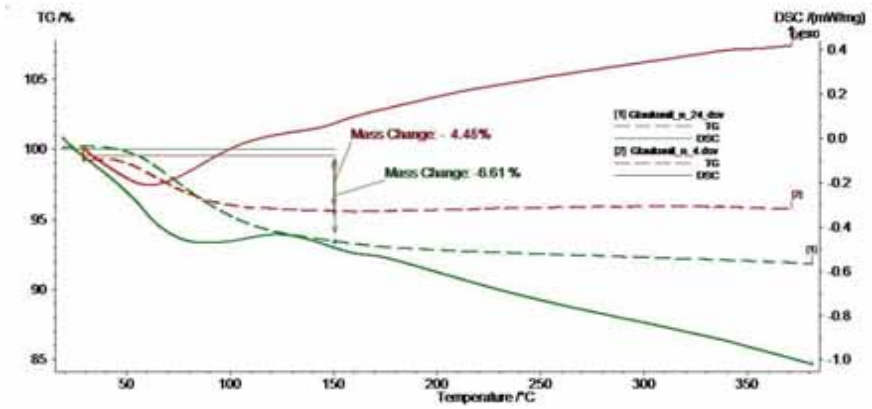


Рис. 3.5.3 ТГ-ДСК кривые измельченного глауконита, обогащенного мокрым способом после 4-24 часового. набухания

а на ТГ кривая потери массы составляет 3,51% от общей массы при 150^{0}С. Из риса 3.5.2-3.5.3 видно, что с увеличением продолжительности набухания, степень потери массы увеличивается на 0,94, 2,86 и 3,10% относительно исходного и составляет 4,45, 6,37 и 6,61 соответственно при набухании 4,6 и 24 часа. Необходимо отметить, что на DSC-кривой наблюдается яркий эндотермический эффект с минимумом при 75^{0}С, который соответствует свободно адсорбционной воде.

На рис. 3.5.4 показано изменение степени адсорбции воды глауконитом, где точка, а и б соответствует потере массы от исходного глауконита при 75 и 150^{o}С соответственно. На рис. 3.5.4 кривые, а и е показывают изменение адсорбционного показателя глауконита в зависимости от продолжительности набухания. Из кривой видно, что водоадсорбционный показатель глауконита в течение 8 часов под углом 50^{o}С прямолинейно увеличивается до 7%, при дальнейшем повышении про-

должительности набухания этот показатель практически не меняется.

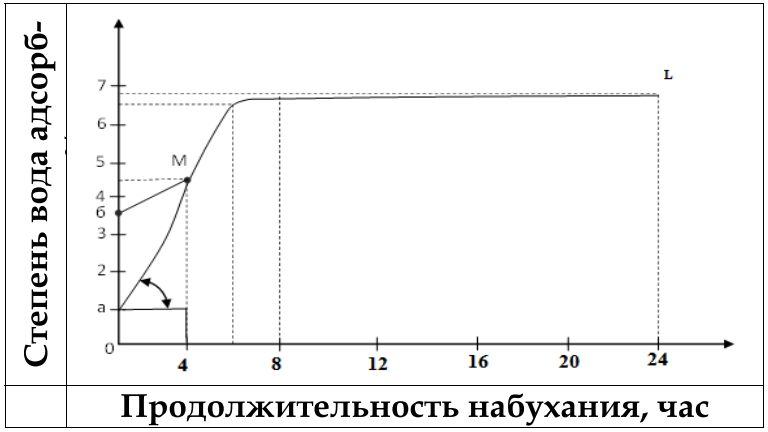


Рис. 3.5.4. Изменение степени адсорбции воды глауконитом в зависимости от продолжительности набухания.

При продолжении процесса нагрева образцов более 416,9°С на кривой ДСК наблюдается второй эндоэффект с потерей массы 3,63%, что можно объяснить сгоранием органических веществ, входящих в состав глауконита.

Необходимо отметить, что нагретый до 150°С глауконит после охлаждения сохраняет свою адсорбционную влагу, а при нагревании до 416,9°С образцы теряют свою адсорбционное свойство. Для определения элементного состава и структуры поверхности образцов глауконитов, обогащенных сухим и мокрым способами, применяли микроскоп с энергетическим дисперсионным анализатором. Полученные данные изображены на рис 3.5.5 и 3.5.6. На рис. 3.5.6 показано изображение глауконита после набухания.

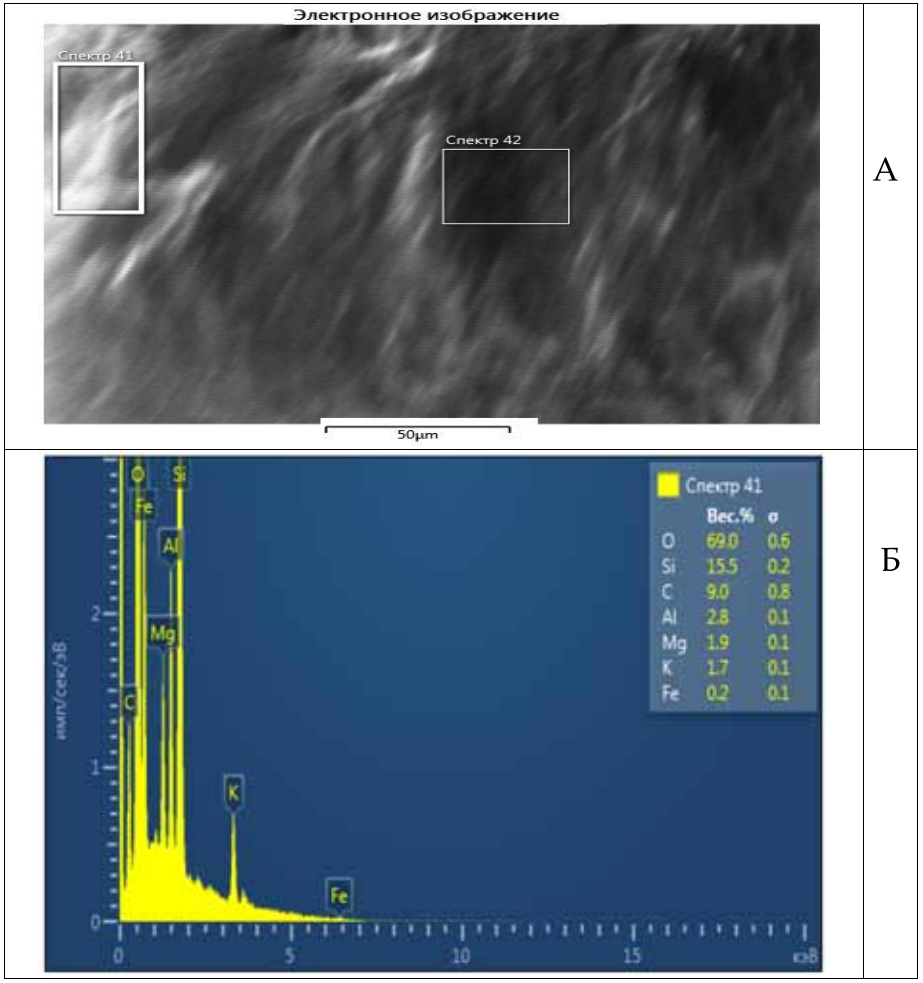


Рис. 3.5.5. Электронные микрофотографии поверхности обогащенного сухим способом глауконитного зерна с разными увеличениями.

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон
C	K серия	0.28	0.00283	8.96	0.78	C Vit	Да
O	K серия	14.19	0.04775	68.99	0.63	SiO_2	Да
Mg	K серия	0.23	0.00153	1.91	0.09	MgO	Да
Al	K серия	0.35	0.00252	2.78	0.09	Al_2O_3	Да
Si	K серия	1.99	0.01574	15.48	0.20	SiO_2	Да
K	K серия	0.22	0.00189	1.68	0.08	KBr	Да
Fe	K серия	0.02	0.00021	0.20	0.08	Fe	Да
Сумма:				100.00			

С помощью микроскопа и энергетического дисперсионного анализатора (Inca, Oxford Instruments, UK) (ЭДР-анализ) одновременно определен элементный состав этих проб. Результаты ЭДР-анализа сухого обогащенного глауконитового образца показали следующий элементный состав: O – 69%, Si – 15,5%, C – 9,0%, Fe – 0,2%, Al – 2,8%, Mg – 1,9%, K – 1,7%: а ЭДР-анализа мокрого обогащенного глауконитового образца показали следующий элементный состав: O – 69,2%, Si – 14,5%, C – 7,1%, Fe – 0,0%, Al – 2,5%, Mg – 1,9%, K – 1,5%, Ta – 2,7%, In – 0,6%. Количество кремния в обеих исследованных точках очень близко между собой и составляет 15,5-14,5%, O и Mg – одинаковый [168, с.30-35].

Рис. 3.5.6. Электронные микрофотографии поверхности обогащенного мокрым способом глауконитного зерна с разными увеличениями.

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон
C	K серия	0.18	0.00183	7.07	0.65	C Vit	Да
O	K серия	11.42	0.03844	69.20	0.66	SiO_2	Да
Mg	K серия	0.18	0.00117	1.86	0.06	MgO	Да
Al	K серия	0.25	0.00181	2.51	0.07	Al_2O_3	Да
Si	K серия	1.48	0.01170	14.53	0.22	SiO_2	Да
K	K серия	0.15	0.00129	1.46	0.07	KBr	Да
Fe	K серия	0.00	0.00000	0.00	0.00	Fe	Да
In	L серия	0.05	0.00048	0.64	0.15	InAs	Да
Ta	M серия	0.20	0.00196	2.73	0.55	Ta	Да
Сумма:				100.00			

Количество железа значительно отличается 0,2 и 0,1% соответственно. Количество Al и K (2,8 и 2,5; 1,7 и 1,5%) близко между собой. По анализу можно увидеть разницу между сухими и мокрыми пробами. В сухом обогащенном глауконите не наблюдается элементов Ta и In, они обнаруживаются только в глауконите, обогащенного мокрым способом. Это свидетельствует о том, что обогащение глауконита по мокрому способу дает положительный эффект по сравнению с глауконитовым песком, полученным сухим обогащением. Снимки поверхностей образцов зерен глауконита при разном увеличении (рис. 3.5.5 и 3.5.6), сделанные при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO®MA10, показывают форму и строение поверхности зерен глауконита месторождения Крантау [169, с. 122-125].

Как показано, в зернах глауконита содержится органическое вещество, обеспечивающее эластичность и адсорбционную способность. Для определения составной части органики получен экстракт глауконита и определен вид органического соединения с помощью ИК-спектроскопического метода.

ИК-спектроскопия позволила выявить некоторые особенности их тонкой структуры. Для ИК-спектров поглощения (рис. 3.5.7) исследуемых зерен в целом характерны полосы деформационных колебаний Si-O (492, 453, 433 $см^{-1}$), которые свидетельствуют о диоктаэдричности минерала. Присутствие полосы поглощения при 1637 $см^{-1}$ деформационных колебаний свободных молекул воды связано с высокой дисперсностью минерала и присутствием в его структуре смектитовых межслоевых промежутков. В области валентных колебаний OH-групп наблюдаются широкие полосы при 3200-3600 $см^{-1}$,

относящиеся к колебаниям абсорбированной воды, и осложняющая эти широкие полосы менее интенсивная полоса поглощения с частотой 3543 $см^{-1}$, которую можно отнести к Fe^{+3}. Отсутствие характерной для глауконита полосы 3600 $см^{-1}$ объясняется крайне низким содержанием Al^{+3} в октаэдрическом слое. Максимумы поглощения в области 2957, 2924,2851$см^{-1}$ относятся к органическим примесям.

LC-MS-исследования ацетонного экстракта глауконита. Количественное определение минералов в составе глауконитовых песков Крантауского месторождения. Изучен количественный состав минерала глауконитовых песков разной фракции методом количественного рентгеноструктурного анализа. Эти расчеты были проведены компьютерной программой Profex-3.9.2, разработанной сотрудниками Геологического института Nicola Doebelin (Бернский Университет, Швейцария) и института Минералогии Reinhard Kleeberg (Фрайбург, Германия).

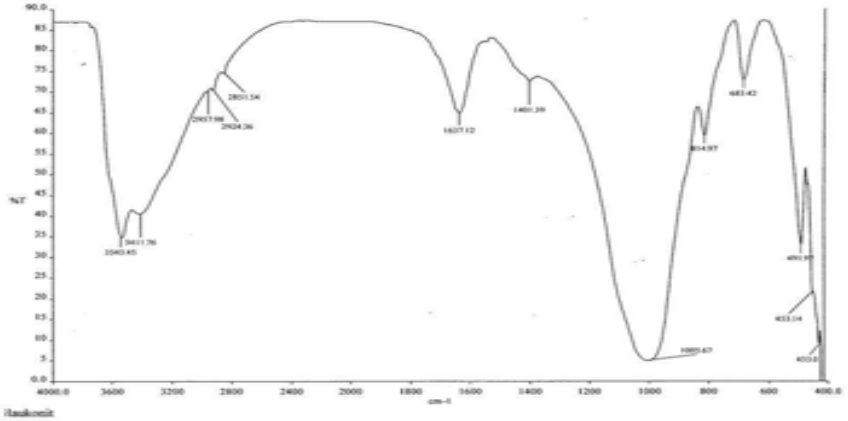


Рис. 3.5.7. ИК-спектры глауконита.

В рассматриваемых пробах учитываются только кристаллические фазы. При расчете в пробах содержа-

ние глауконита колеблется в пределах 30-35%, содержание кварца колеблется от 20 до 35%, довольно много содержится гидрослюды (мусковит и иллит) от 15 до 25% и разные типы полевого шпата (анортит, микроклин, альбит), местами больше, чем содержание кварца (табл. 3.3.3). Как отмечено выше, в пробах выявлено содержание галита (NaCl) (около 1-2 %), иногда других минералов.

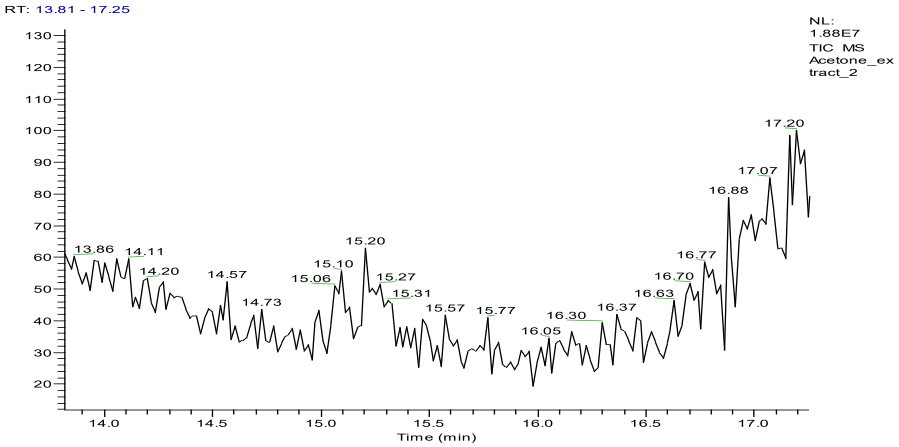


Рис. 3.5.8. Хроматографическая картина изученного экстракта.

Известно, что в составе почвы присутствуют органические вещества, являющиеся продуктами разложения бактерий и грибной плазмы, а также продукты их последующего взаимодействия. Основную органическую часть почвы представляют гумусовые и фульвокислоты. Эти группы кислот обуславливают основные свойства почвы. Метод ВЭЖХ-масс-спектрометрии был использован для изучения компонентного состава ацетонового экстракта глауконита (рис. 3.5.8).

Методом ESI-масс-спектрометрии (электроспрей) были получены масс-спектры исследуемого глауконита, спектр которого представлен на рис. 3.5.9.

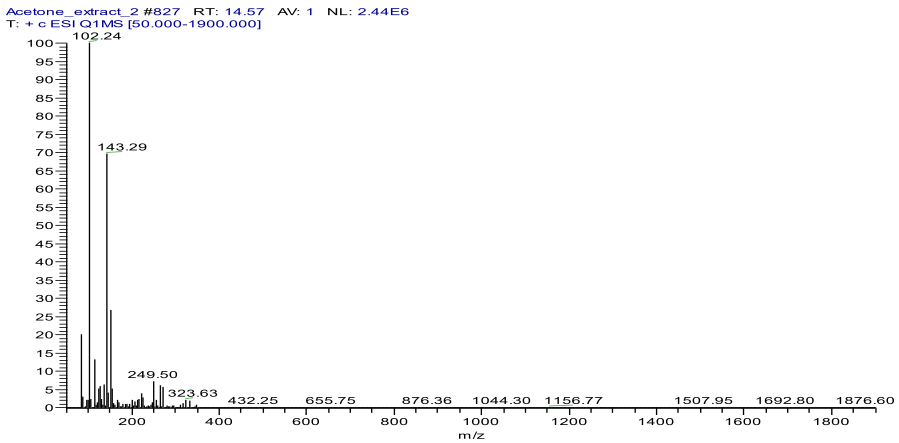


Рис. 3.5.9. Масс фрагментация изученного экстракта.

Изучение по молекулярным фрагментам показывает, что в ацетоновом экстракте глауконита находятся фрагменты гуминовых кислот (ГК), гиматомелановые кислоты (ГМК) и фульвокислоты (ФК).

§3.6 Технологическая схема обогащения глауконитов Каракалпакстана сухим и мокрым способами

На основании выше приведенных исследований нами предложена 2 варианта обогащения глауконита:

1. Сухое грохочение (рис. 3.6.1)
2. Мокрое грохочение (рис 3.6.2)

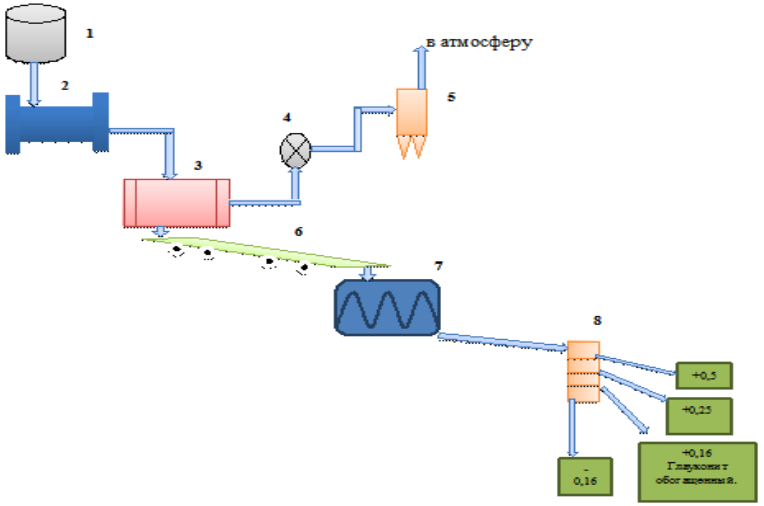


Рис. 3.6.1. Технологическая схема обогащения глауконита сухим способом:
1 - бункер, 2 – сушилка, 3 – дробилка, 4 – вентилятор, 5 – циклон, 6 – ленточный конвейер, 7 – шнек, 8 – классификатор (вибросито).

В 1-ом варианте в бункер (1) подаётся природный глауконит. Из бункера (1) глауконит направляется в сушильный аппарат (2). Там и происходит процесс высушивания глауконита. Далее высушенный глауконит подаётся на измельчение в дробилку (3). В процессе измельчения образующаяся пыль с помощью вентилятора (4) направляется в циклон (5) и оттуда утилизируется.

Из дробилки с помощью ленточного конвейера (6) и шнека (7) измельченный глауконит направляется на классификацию сухим способом обогащения. Для этого из шнека (7) измельченный и обеспыленный глауконит передается на вибросито (8), где разделяется на следующие фракции: +0,5 мм механические примеси; -0,5+0,16 мм обогащенный глауконит; -0,16 мм хвостовая часть. Основная фракция (-0,5+0,16) – обогащенный материал с содержанием не менее 45-50% глауконита отправляется для получения глауконитсодержащих сложных удобрений. Первую и третью фракцию можно использовать в качестве добавки к строительным материалам.

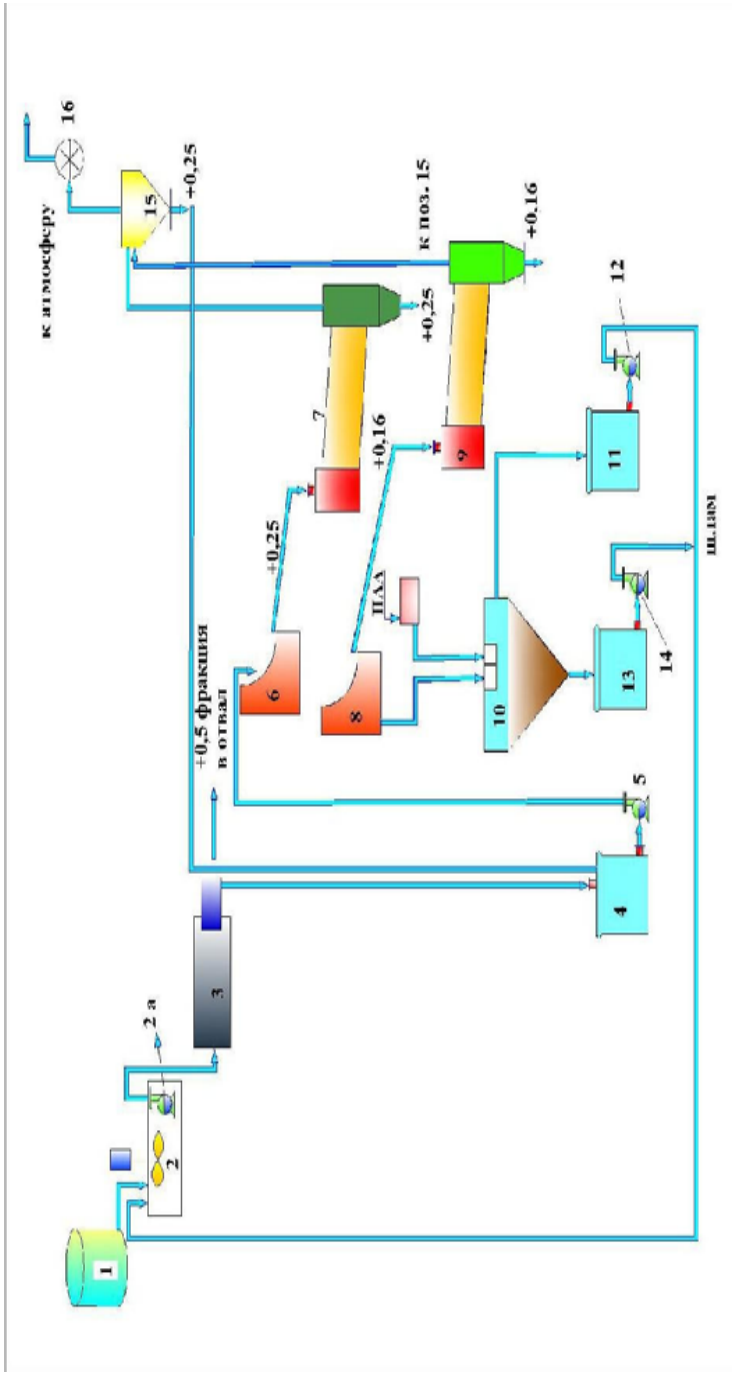


Рис. 3.6.2. Технологическая схема обогащения глаконита мокрым способом:
1 бункер – дозатор, 2 - репульпатор набухания, 2а - погружной пульповый насос, 3 - бутар, 4 сборник пульпа, 5, 12, 14 – центробежные насосы, 6, 8 – сита, 7, 9 – барабанные сушилки, 10 – отстойник, 11 – сборник обратного раствора, 13 – сборник шлам.

В настоящее время по предложенной схеме создана и действует полупромышленная установка по измельчению глауконитового песка Каракалпакстана до состояния муки и обогащению глауконита, которая размещена в цехе на базе Академии наук ККО АНРУз. Производительность установки от 500 до 1000 кг/час готового обогащенного глауконита.

В настоящее время на основе обогащенной формы глауконита и фосфорита разработаны различные виды сложных удобрений (глаукофос, глаукокалий, глаукосульфофос, глауконитрофос, глаукокарбофос), которые уже успешно применяются в сельском хозяйстве Каракалпакстана под хлопчатник и зерновые культуры. При применении нового вида удобрения - Глаукофоса урожайность хлопчатника повышается, структура почвы улучшается, в почве содержание гумуса повышается от 0,5 до 0,75-0,89%, влажность почвы сохраняется в течение вегетационного периода и составляет 55-60%, что позволяет экономить поливную воду на 10-12% от годовой нормы.

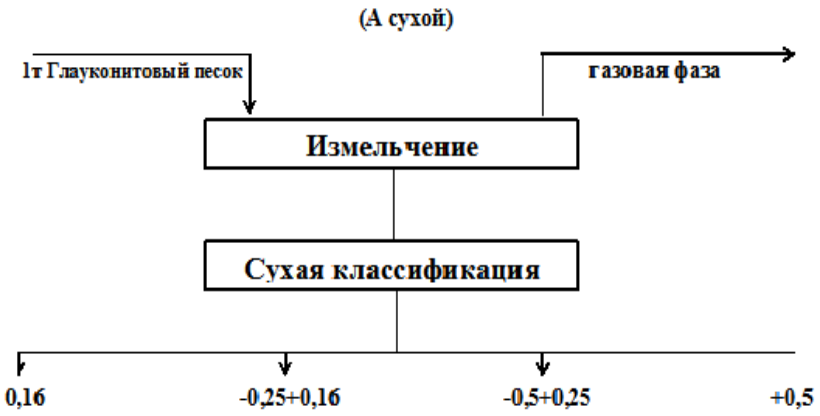
Во 2-ом варианте обогащения исходный глауконит из бункера (1) поступает в репульпатор (2), где репульпируется с остаточной водой, поступающей из сборника (11) с помощью центробежного насоса (12). Образующаяся пульпа с помощью погружного насоса (2а) направляется в бутар (3), где зерна глауконита отделяются от цементированных примесей и крупных фракций размером более +0,5 мм. Однородная суспензия из сборника (4) с помощью центробежного насоса (5) перекачивается на последовательно установленные сита размерами ячейки +0,25 и 0,16 мм в позициях (6), где отделяется практически чистый глауконит с содержанием 91-97% в

позиции (8) обогащенный глауконит с содержанием не менее 60-65% основного минерала.

Полученные продукты высушиваются в барабанных сушилках (7 и 9). Суспензия после отделения фракции +0,16 мм поступает в отстойник (10), где одновременно добавляется 0,1 %-ный раствор флокулянта марки ПАА.

Сушеный шлам поступает в сборник (13), где с насосом (14) транспортируется в шлам-накопитель, осветленная жидкость собирается в сборнике (11) и далее с помощью центробежного насоса (12) возвращается к началу процесса для репульпации и набухания исходного глауконита

На основе полученных данных разработаны блок-схемы производства глауконита, обогащенного сухим и мокрым способами (рис. 3.6.3).



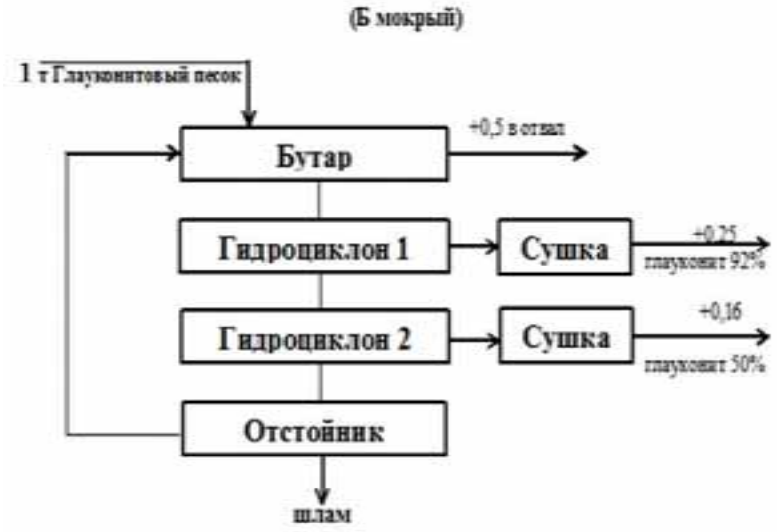


Рис. 3.6.3. Блок-схема получения глауконцентратов по сухому (А), и мокрому (Б) способам.

§3.7. Выводы по главе III

Определен ситовой и минералогический состав и изучены физико-химические свойства исходных и обогащенных сухим способом глауконитов месторождений Каракалпакстана: Крантау, Худжакуль и Бештюбе. Указано, что основная часть глауконитов приходится на фракции -0,25+0,16 мм, которые составляют 32,00-62,6; 58,5-79,8 и 71,04-85,20% соответственно

Был оценен оксидный состав глауконитных проб: SiO_2 – 38,91%, Al_2O_3 – 15,21%, Fe_2O_3 – 15,7%, CaO - 0,28%, MgO - 3,65%, K_2O - 6,22%. Количество кремния в обоих исследованных точках составляет 17,8%. А количество двухвалентного железа колеблется в интервале 4,2 и 6,3%.

Изучены физико-механические свойства глауконитов Каракалпакстана. При влажности 2,0-2,28% свободная насыпная плотность для Крантауского глауконита

равна 0,99 г/см^3; для Бештюбинского – 1,02 г/см^3; для Ходжакульского глауконита – 1,21 г/см^3, а с уплотнением составляет 1,28; 1,48; 1,35 г/см^3. Величина угла откоса для Крантауского глауконита составляет 25 градусов, для Ходжакульских и Бештюбинских глауконитов – 22-26 градусов. Сыпучесть составляет 18,04; 19,17 и 18,26 сек. соответственно. Определение текучести показало, что они для всех образцов равняются 10-ти баллам. Гигроскопическая точка для 1-го образца оказалась равной 37,3%; для 2-го – 39,9%; для 3-его – 38,7%. Низкое их значение объясняется способностью набухания глауконита в воде и удерживания её в большом количестве в межплоскостных пространствах.

Показано, что в обогащенных пробах содержание глауконита повышается, поскольку K_2O составляет 5,01-5,59%, что соответствует 40,83-45,56% чистого глауконита, окиси кремния снижается на 22,16; 11,22; 24,45%, соответственно для Крантау, Худжакуль и Бештюбе. Содержание окиси алюминия в образцах Крантау и Бештюбе снижается на 3,1-0,83%, однако в образцах Худжакуль повышается на 0,84%.

Установлено, что Крантауский глауконит состоит в основном из глауконита, кварца, анортита, полевого шпата, иллита, мусковита и галита. Данные показывают, что во фракции -0,16 мм содержание глауконита в некоторых образцах достигает 3% от общей массы руды. Фракция -0,5+0,1 мм с содержанием глауконита не менее 46,8% достигает 60%.

Изучена мокрый способ обогащения глауконитов с установлением оптимальных технологических параметров, позволяющих получить глауконцентрат с содержанием более 92%.

Изучено продолжительность набухания и установлена максимальная адсорбционная способность глауконита, позволяющая получить глауконцентрат с максимальным выходом.

Изучены скорости отстаивания и реологические свойства суспензии, образующей в стадии мокрого обогащения исходных глауконитов.

Разработана технологическая схема и блок-схема получения, обогащенного глауконцентрата, технически и удобрительного назначения с содержанием более 92-45% глауконита.

ГЛАВА IV. СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТОВ И ФОСФОРИТОВ КАРАКАЛПАКСТАНА В ПРИСУТСТВИИ УДОБРИТЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ

В предыдущей главе показана возможность обогащения низкосортных песчаных глауконитов Каракалпакстана двумя способами: сухим и мокрым. По сухому способу получается продукт, содержащий не менее 50% глауконита, а по мокрому два вида продуктов: глауконцентрат с содержанием более 92% и обогащенный глауконит с содержанием не менее 45% глауконитового минерала.

Обогащенные концентраты, содержащие не менее 45 и 50%, соответственно, по мокрому и сухому способу, желательно использовать в качестве удобрения или для получения сложных удобрений в присутствии минеральных удобрений и желвакового фосфорита Каракалпакстана.

Данная глава описывает технологию получения сложных удобрений с применением обогащенного глауконита, азотных и калийных удобрений; глауконита и желвакового фосфорита в присутствии минеральных туков; даёт оценку агрохимической эффективности глауконит содержащих сложных удобрений; разработку технологической схемы, расчет материальных потоков и технико-экономическое обоснование производства новых видов сложных удобрений.

§4.1. Исследование процесса получения сложных удобрений на основе глауконитов, азотных и калийных удобрений

В лабораторных условиях мы решили проверить возможность получения сложносмешанных микроэлементсодержащих глауконитовых удобрений с применением минеральных солей на основе их гранулирования в тарельчатом грануляторе. В качестве удобрительных солей использовались минеральные удобрения (хлористый калий, аммиачная селитра, аммофос, сульфат аммония, карбамид), выпускаемые на химических предприятиях республики, желваковую фосмуку из месторождений Худжакуль, глауконитовые концентраты Крантау с содержанием 45 и 50% глауконитового минерала, полученных по сухому и мокрому способу. Условия получения глауконцентратов описаны в разделах 3.1 и 3.2.

Получение экспериментальных образцов и их исследование. Сначала гранулированные минеральные удобрения измельчали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. Полученные порошки смешивали с обогащенными глауконитовыми песками при массовых соотношениях Глауконит : хлористый калий, аммиачная селитра, сульфат аммония, карбамид = (10-90); (30-70); (70-30), затем их тщательно перемешивали до получения однородной массы, увлажняли от 7-16,6% от общей массы и положили в тарельчатый гранулятор. При этом образовались микроэлементсодержащие гранулы, по внешнему виду похожие на гранулы стандартных удобрений, выпускаемых на заводах. Полученные продукты анализировали на содержание N, P_2O_5, K_2O и SO_4 по общеизвестным методикам [158, с.218]. Производили замер прочности гранул. Результаты приведены в табл. 4.1.1.

Таблица 4.1.1

Прочность гранул удобрений, полученных на основе удобрительных солей + H_2O Крантауского глауконита Каракалпакского месторождения

№ проб	Массовое соотношение Глауконит : Добавка	Содержание влаги в смеси, %	N, %	K_2O, %	SO_3, %	Сумма питат-ных комп-тов N+K+SO_3 %	Прочность гранул	
							кг/ гранулу	кгс/см²	МПа
с добавкой хлористого калия									
1	10:90	10,71	–	54,53	–	54,53	0,68	13,77	1,35
2	30:70	11,54	–	43,61	–	43,61	0,86	17,34	1,70
3	70:30	12,22	–	21,93	–	21,99	0,51	10,30	1,01
с добавкой аммиачной селитры									
4	10:90	7,41	31,54	0,51	–	32,05	0,51	10,40	1,02
5	30:70	7,43	24,51	1,62	–	26,13	2,23	45,08	4,42
6	70:30	7,43	10,52	3,91	–	14,43	1,22	24,68	2,42
с добавкой аммоний сульфата									
7	10:90	9,12	19,08	0,51	*5,33	24,89	1,27	25,90	2,54
8	30:70	9,91	14,84	1,62	*4,11	20,56	1,80	36,72	3,61
9	70:30	10,72	6,36	3,91	*1,72	11,98	1,75	35,70	3,52
с добавкой карбамида									
10	10:90	9,12	41,44	0,51	–	41,95	1,63	32,94	3,23
11	30:70	10,72	32,21	1,62	–	33,84	2,09	42,43	4,16
12	70:30	10,72	13,86	3,91	–	17,77	2,16	43,55	4,27

Результаты показывают, что чем больше количество добавки (аммиачная селитра, сульфат аммония, карбамида) вводится в состав глауконита, тем выше прочность гранул продукта. Если прочность гранул стандартной АС составляет 1,6 МПа, то при Гл : АС = (10-90) : (70-30) этот показатель увеличивается от 1,02 до 2,42 МПа. Наибольший эффект прочности гранул – 4,42 МПа достигается при Гл : АС = 30 : 70.

В отличие от добавки АС, при использовании сульфата аммония получаются менее прочные гранулы Гл : $(NH_4)_2SO_4$ = (10-90) : (70-30). Так, при Гл : $(NH_4)_2SO_4$ = (10-90) прочность гранул составляет 2,54 МПа, при 70 : 30 – 3,5 МПа, а при 30 : 70 – 3,6 МПа. То есть сульфат аммония по сравнению с АС даёт наименьший эффект увеличения прочности гранул.

С добавкой карбамида прочность гранул с увеличением соотношения Гл : карбамид = (10-90) : (70-30) колеблется в интервалах 3,23-4,27 МПа, а с добавкой хлористого калия и Худжакульской фосмуки этот показатель равен 1,35-1,70 МПа и 1,38-1,40 МПа соответственно. Можно судить о том, что АС, $(NH_4)_2SO_4$ и карбамид обладают связующей способностью и позволяют получить прочные гранулы, чем при применении хлористого калия.

Из табл. 4.1.1 видно, что в готовых продуктах содержание K_2O колеблется в пределах 21,9-54,5% и 0,5-3,9% соответственно, при добавке хлорида калия и азотных удобрений. С увеличением массовой доли глауконита Гл:КС1 от 10:90 до 70:30 содержание K_2O в готовом удобрении снижается от 54,5 до 21,9%, важно, что при применении в качестве добавки азотных удобрений повышается от 0,5 до 3,9%, а при применении сульфата

аммония в составе продукта появляется шестой питательный элемент (S). В зависимости от количества исходных компонентов его содержание составляет 1,7-5,9%.

Сумма питательных элементов в зависимости от Гл:Добавка и влажности колеблется в пределах 21,9-54,5%; 14,42-32,01%; 11,96-24,88% и 17,73-41,9% при применении хлорида калия, аммиачной селитры, сульфата аммония и карбамида. Результаты изучения физико-механических и товарных характеристик глауконитсодержащих сложных удобрений приведены в табл. 4.1.2.

Таблица 4.1.2

Физико-химические свойства гранул удобрений, полученных на основе удобрительных солей Кранта-уского глауконита Каракалпакского месторождения

Массовое соотношение Глауконит : Добавка	Характеристика показателей						
	Содер-жание H_2O,%	Насыпной вес, г/см^3	Гигроско-пическая точка, %	Рассып-чатость, %	Угол естествен-ного наклона, °С	Теку-честь, сек	Проч-ность гранул, МПа
с добавкой хлористого калия							
30:70	1,30	1,09	63	100	44	38	1,70
с добавкой аммиачной селитры							
30:70	1,18	1,10	55	100	42	40	4,42
с добавкой аммоний сульфата							
30:70	1,20	1,08	79	100	39	35	3,61
с добавкой карбамида							
30:70	1,18	1,06	75	100	37	41	4,16

Самая низкая гигроскопическая точка 55% проявляется у продукта, содержащего аммиачную селитру, а

самая высокая 79% в случае применения сульфата аммония.

Насыпная плотность образцов, независимо от вида добавки, составляет практически одинаковое значение – 1,06-1,10 г/см^3, рассыпчатость одинаковая – 100%. Прочность продуктов равняется более 3,5 МПа, кроме калиевых солей, которое равно 1,70 МПа.

§4.2. Исследование процесса получения сложных удобрений на основе глауконитов и фосфоритов Каракалпакстана в присутствии минеральных солей

В данном разделе изучена возможность получения глауконит содержащих РК-удобрений на основе глауконита и фосфатной добавки, а также NPK-удобрений на основе глауконита, желваковой фосмуки и минеральных солей. Методика приготовления продуктов описана в разделе 4.1. Полученные данные приведены в табл. 4.2.1. Из неё видно, что с увеличением соотношения глауконит : фосмука в продуктах содержание K_2O повышается от 0,5 до 3,9%, а $P_2O_{5общ}$ снижается от 16,68 до 5,46%, при этом сумма питательных компонентов также снижается от 17,18 до 9,36%.

При применении аммофоса сохраняется такая же закономерность, но в составе удобрений появляется ещё один дополнительный питательный элемент – азот. Его содержание колеблется в пределах 3,3-9,9%, но при этом продукты содержат в 3 раза больше P_2O_5 и сумма питательных компонентов, чем при применении фосмуки Ходжакульского месторождения.

В удобрениях, полученных из глауконита и фосмуки, содержание $P_2O_{5усв.}$ по лимонной кислоте и трилону Б колеблется в интервалах 42,03-53,64% и 41,27-52,38% соответственно.

Таблица 4.2.1

Прочность гранул удобрений, полученных на основе обогащенного Крантауского глауконита, Ходжакульской желваковой фосмуки и удобрительных солей

Массовое соотношение Глауконит : Добавка : ФМ	Содержания влаги в смеси, %	N, %	K_2O %	$P_2O_{5общ.}$ %	P_2O_5 по 0,2М тр.Б, %	P_2O_5 усв по 2 %-лим. к-те, %	P_2O_5 водн. %	P_2O_5 усв $P_2O_{5общ}$ по 0,2М тр.Б %	P_2O_5 усв $P_2O_{5общ}$. по 2%-лим. к-те, %	$P_2O_{5водн}$ $P_2O_{5общ}$ %	Сумма питат-ных комп-тов $(N+P+K+SO_3)$, %	Прочность гранул, МПа
На основе обогащенного глауконита и желваковой фосмуки												
10:90	16,6	-	0,5	16,68	8,73	8,94	-	52,38	53,64	-	17,18	1,38
30:70	16,6	-	1,6	13,01	5,92	6,01	-	45,52	46,19	-	14,61	1,40
70:30	16,6	-	3,9	5,46	2,25	2,29	-	41,27	42,03	-	9,36	1,34
На основе обогащенного глауконита и порошковидного аммофоса												
10:90	15,8	9,9	0,5	41,24	39,33	39,74	33,12	95,36	96,37	80,31	51,64	2,86
30:70	16,6	7,7	1,6	32,12	29,94	30,26	25,76	93,23	94,21	80,19	41,42	2,26
70:30	16,6	3,3	3,9	13,8	12,42	12,55	11,04	90,00	90,94	80,00	21,19	1,2
На основе обогащенного глауконита, хлористого калия и желваковой фосмуки												
1:2,31:4,38	7,2	-	18,1	10,2	4,98	5,02	-	48,47	48,89	-	28,7	2,70
1:2,33:2,22	9,8	-	26,2	7,14	3,19	3,26	-	44,81	45,65	-	33,6	2,40
1:0,44:0,31	11,6	-	18,1	3,08	1,23	1,25	-	40,05	40,74	-	21,4	1,10
На основе обогащенного глауконита, аммофоса и желваковой фосмуки												
1:2,29:0,87	13,6	6,07	1,34	28,88	25,25	25,75	20,25	87,43	89,16	70,12	36,7	2,80

1:2,25:1,75	11,5	5,01	1,11	27,02	22,06	22,27	16,56	81,64	82,42	61,28	33,5	2,70
1:0,42:0,33	14,5	2,68	3,18	14,26	11,74	11,91	8,83	82,34	83,55	61,94	20,2	2,5
На основе обогащенного глауконита, сульфата аммония и желваковой фосмуки												
1:2,4:1,6	7,5	10,16	1,11	5,59	3,63	3,71	-	64,97	66,32	-	46,2	5,4
1:2,24:0,76	10,2	12,06	1,39	3,19	1,95	1,97	-	61,33	61,95	-	61,6	5,2
1:0,43:0,29	10,4	5,31	3,24	2,87	1,61	1,64	-	56,13	57,08	-	28,8	4,9
На основе обогащенного глауконита, аммиачной селитры и желваковой фосмуки												
1:2,35:2,53	5,3	13,9	0,95	7,85	4,77	4,89	-	60,76	62,41	-	28,9	5,80
1:2,32:1,23	6,7	17,7	1,22	5,02	2,85	2,90	-	56,80	57,75	-	24,1	5,69
1:2,31:0,54	6,4	9,03	1,45	2,30	1,12	1,13	-	48,98	49,09	-	13,1	5,38
На основе обогащенного глауконита, карбамида и желваковой фосмуки												
1:2,33:3,33	5,1	16,04	0,83	9,11	4,75	4,99	-	52,11	54,82	-	26,3	5,4
1:2,3:1,7	7,3	21,42	1,11	6,06	2,81	2,90	-	46,39	47,86	-	28,8	5,7
1:0,41:0,31	9,6	11,35	3,24	3,12	1,30	1,33	-	41,72	42,61	-	17,9	6,4

В табл. 4.2.1 для уравновешивания компонентов P_2O_5:K_2O и N:P_2O_5:K_2O в композициях, состоящих из глауконита и фосмуки добавляли азотные и калийные туки до соотношений 0: (0,2-0,7):1; и 0,23 : (0,01-0,28) :1. Составы полученных продуктов приведены в табл. 4.2.1. Из неё видно, что при добавке КС1 с соотношением P_2O_5:K_2O = 0,27:1 можно получить РК-удобрения с прочностью гранул 2,40 МПа и суммой питательных компонентов 33,6%, при этом 26,2% K_2O и 7,14% $P_2O_{5общ}$, из которого 44,81% находится в усвояемой форме.

При добавке от 0,42 до 2,4 г аммофоса и от 0,29 до 1,75 г фосмуки по отношению к 1 г глаукоконцентрата получается NPK удобрение состава (вес. %): 2,68-6,07 N, 1,11-3,24 K_2O, 14,23-28,88 $P_2O_{5общ.}$, из них 82,42-89,16% и 61,28-70,12% находятся в усвояемой и водорастворимой формах. Прочность их гранул составляет 2,42-2,80 МПа.

Среди удобрений самыми концентрированными по сумме питательных компонентов ($N+P+K+SO_3$ = 27,5-61,6%) являются продукты в присутствии сульфата аммония. При этом необходимо отметить, что при смешении желваковой фосмуки с физиологически кислыми солями, особенно сульфатом аммония, происходит активация фосфатного минерала сырья, приводящая к повышению усвояемой формы P_2O_5. При применении селитры и карбамида более концентрированные по питательным компонентам удобрения (28,9 и 28,8%) получаются при соотношениях Глауконит. : Добавка : ФМ = 1:2,35:2,53 и 1:2,3:1,7.

В табл. 4.2.2 приведены физико-химические и механические характеристики сложных глауконитных и фосфоритных композиций с добавкой различных удобрительных солей. Из неё видно, что самая низкая гигроскопическая точка среди изучаемых композиций составляет 52%.

Таблица 4.2.2

Физико-химические и механические свойства полученных удобрений на основе глауконитов и фосфоритов Каракалпакстана в присутствии минеральных солей

Массовое соотношение Гл:Добавка :Фм	Характеристика показателей удобрения					
	Содержание H_2O, %	Насыпной вес, г/см^3	Гигроскопическая точка, %	Рассыпчатость, %	Угол естественного наклона, ^{0}C	Текучесть, сек.
с добавкой Худжакульский фосмуки						
1:0:2,33	1,44	1,04	43	100	41	39
с добавкой хлористого калия						
1:2,31:4,38	1,77	1,08	58	100	41	39
1:2,33:2,22	1,68	1,04	51	100	38	36
с добавкой аммофоса						
1:2,33:0	1,42	1,07	72	100	44	33
1:2,29:0,87	2,09	1,04	65	100	36	28
1:2,25:1,75	1,97	1,07	69	100	40	34

с добавкой аммоний сульфата						
1:2,4:1,6	1,75	1,09	66	100	37	36
1:2,24:0,76	1,68	1,05	61	100	33	31
с добавкой аммиачной селитры						
1:2,35:2,53	2,02	1,11	52	100	45	42
1:2,32:1,23	1,99	1,09	49	100	41	37
с добавкой карбамида						
1:2,33:3,33	1,73	1,06	60	100	31	35
1:2,3:1,7	1,69	1,02	55	100	34	29

Необходимо отметить, что гигроскопическая точка образцов, содержащих аммофос, самая высшая среди выбранных композиций и равна 72%. Насыпная плотность образцов сильно не отличается и колеблется в интервалах 1,04-1,11 г/см^3. Все образцы являются 100% рассыпчатыми, их текучесть не превышает 42 секунд с углом естественного наклона 31-44^0

§4.3. Исследование минералогического состава сложных глауконит содержащих удобрений

В разделах 4.1 и 4.2 показана возможность получения сложных удобрений на основе глауконита и фосмуки в присутствии удобрительных солей. Показано, что удобрительные вещества изменяют физико-химические и механические показатели готовых продуктов, при этом количество P_2O_5 фоссырья повышается. Это доказывает, что при приготовлении глауконит-содержащих сложных удобрений протекает обменная химическая реакция.

В данном разделе изучен минералогический состав сложных удобрений с применением рентгенофазового и термического методов анализа. На рис. 4.3.1-4.3.4 показана рентгенограмма чистых азотных калийных удобрений и их смеси с глауконитами. Составы образцов приведены в табл. 4.1.1.

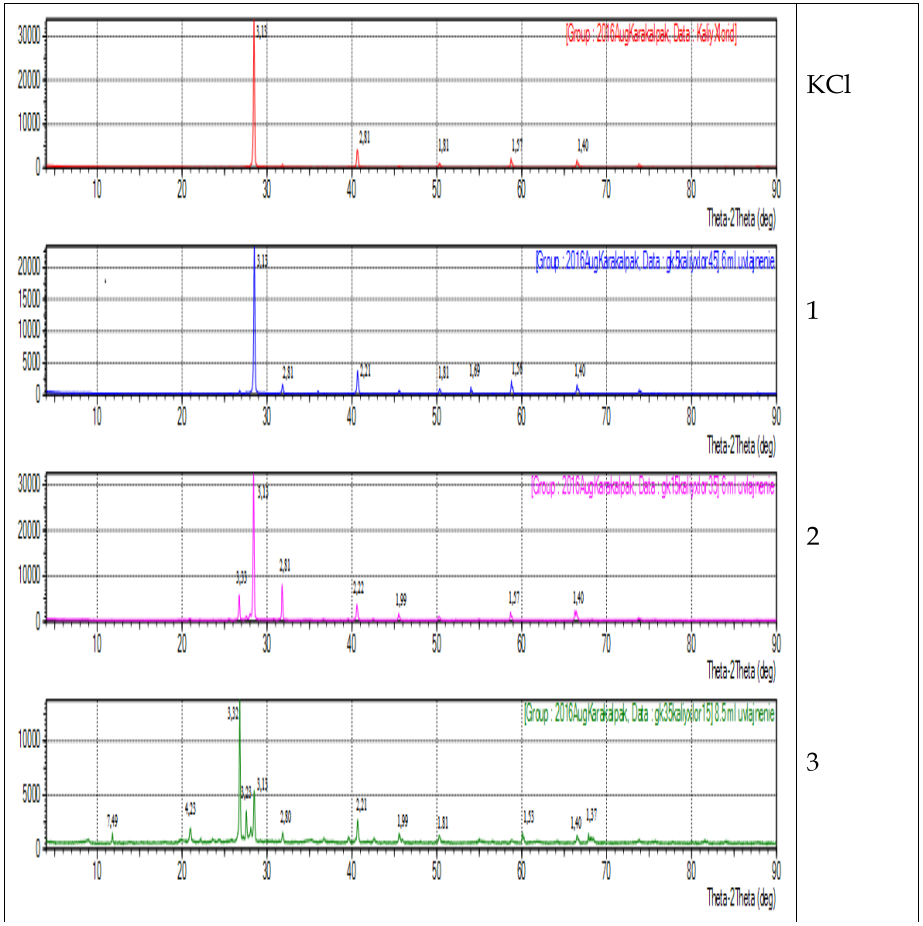


Рис. 4.3.1. Рентгенограммы образцов глауконитизированного калийного удобрения с добавкой KCl, номера образцов соответствуют с номерами табл. 4.1.1.

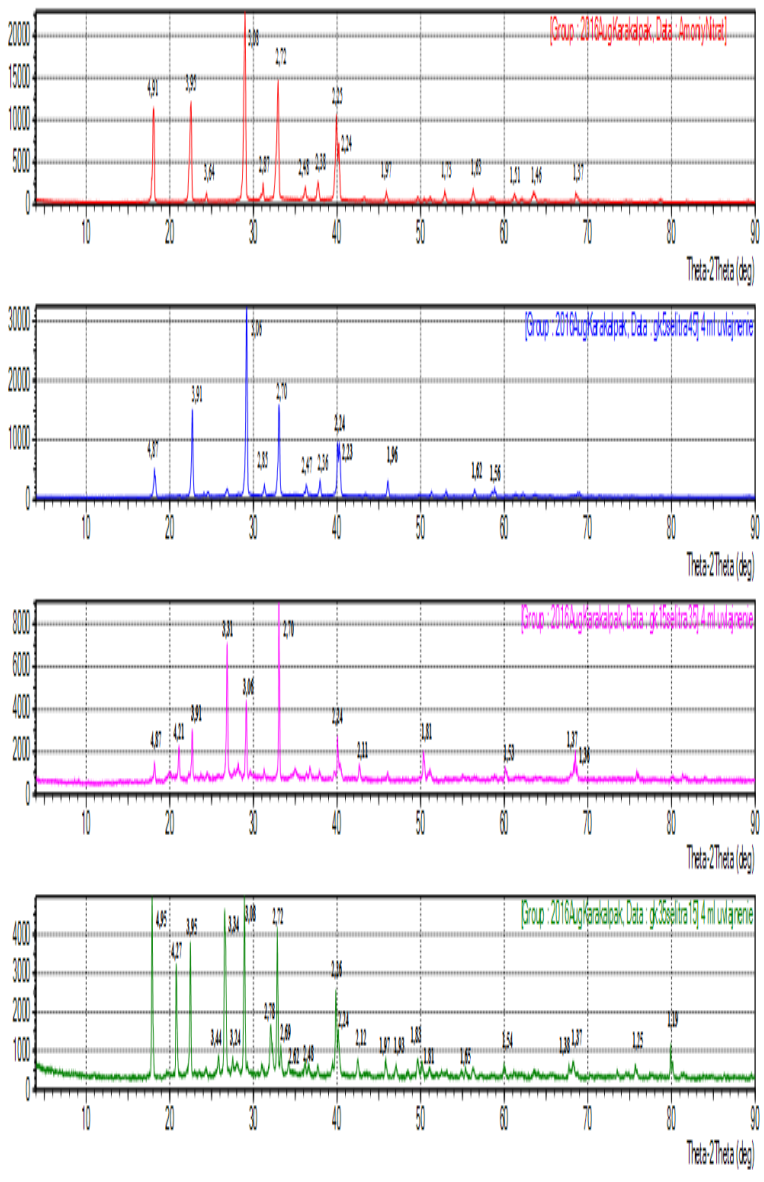


Рис. 4.3.2. Рентгенограммы образцов глауконитизированного азотного удобрения с добавкой NH_4NO_3, номера образцов соответствуют с номерами табл. 4.1.1.

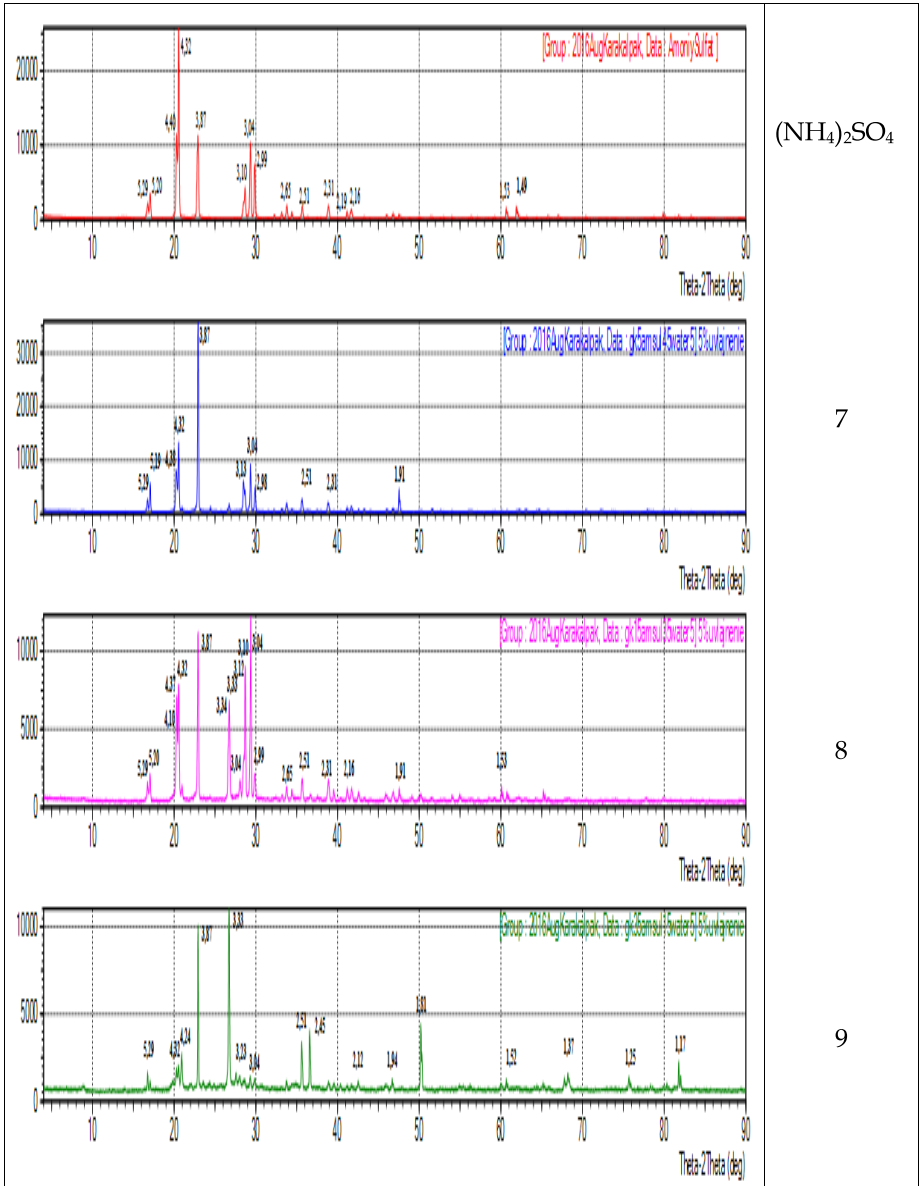


Рис. 4.3.3. Рентгенограммы образцов глауконитизированного аммоний сульфатного удобрения с добавкой $(NH_4)_2SO_4$, номера образцов соответствуют с номерами табл. 4.1.1.

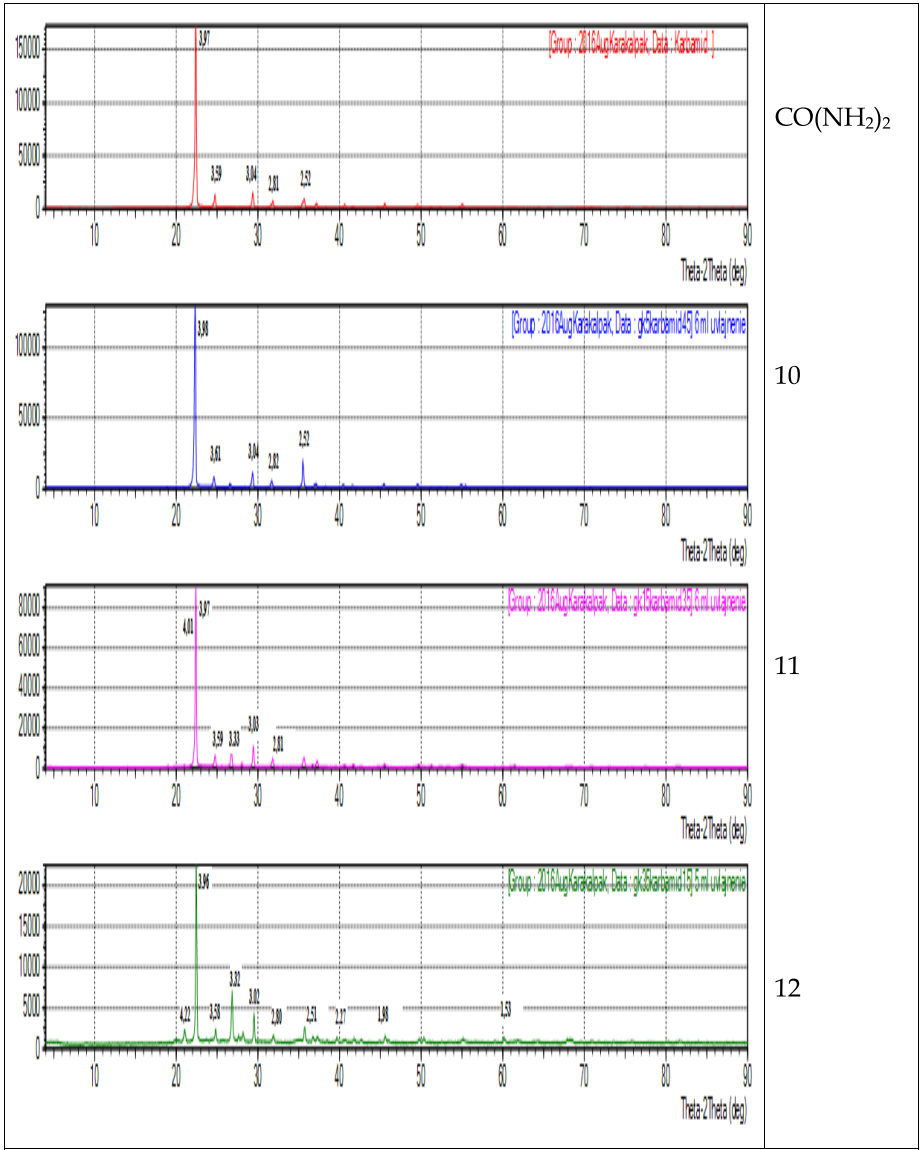


Рис. 4.3.4. Рентгенограммы образцов глауконитизированного карбамидного удобрения с добавкой Карбамида, номера образцов соответствуют с номерами табл. 4.1.1

В 3-ей главе диссертации установлено, что глауконит имеет аморфную структуру, поэтому рассматривается минерал – кварц. Из рис. 4.3.1 видно, что с повышением соотношения Гл : KCl, характерный пик для хлорида калия 3,13;2,21, 1,57, 1,40A^{o} убавляется, при этом усиливаются пики, характерные к кварцу 4,23; 3,33; 1,97; 1,81A^{o}.

Такая же закономерность сохраняется при добавке азотных удобрений рис. 4.3.2-4.3.4. Из рис. 4.3.4 видно, что при соотношении Гл: $(NH_4)_2SO_4$ = 70:30 характерные пики сульфата аммония 4,40; 4,32; 3,04, 2,99 практически исчезают. Это подтверждает, что сульфат аммония реагирует с составными компонентами глауконита с образованием $CaSO_4$. Как показано в табл. 4.2.1, прочность гранул композиции, состоящий из глауконита и фосмуки, составляет 1,3 МПа, о чём свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа, при котором не наблюдается новых соединений, отличающихся от песков глауконита и фосфорита. Такая же картина наблюдается в образцах на основе глауконита и хлорида калия.

При применении в качестве добавки аммофоса некоторые пики, характерные для чистого аммофоса: 7,63; 6,03; 2,00; 1,80A^{o} убавляются или исчезают. А прочность достигает 2,70 МПа, что в 2 раза выше, чем с добавкой фосфоритной муки.

Удобрительные минеральные азотные соли в композициях из глауконита и фосмуки сильно изменяют фазовый состав готовых удобрений (рис. 4.3.5-4.3.7). По результатам рентгенофазового анализа количественный состав разработанных удобрений приведен в табл. 4.3.1.

Из неё видно, что в продуктах появляются новые соединения, такие, как фосфат кальция, брушит, хлорид кальция, нитрат калия, которые подтверждают протекание химической реакции в рассмотренных системах при изучаемых интервалах варьирования технологических параметров.

На рис. 4.3.8 приведены ТГ-ДСК кривые чистого аммофоса и образцов, состоящих из глауконита и аммофоса при соотношениях Гл : Аммофос – 1:0,25 и 1:2 [169, с.122-125].

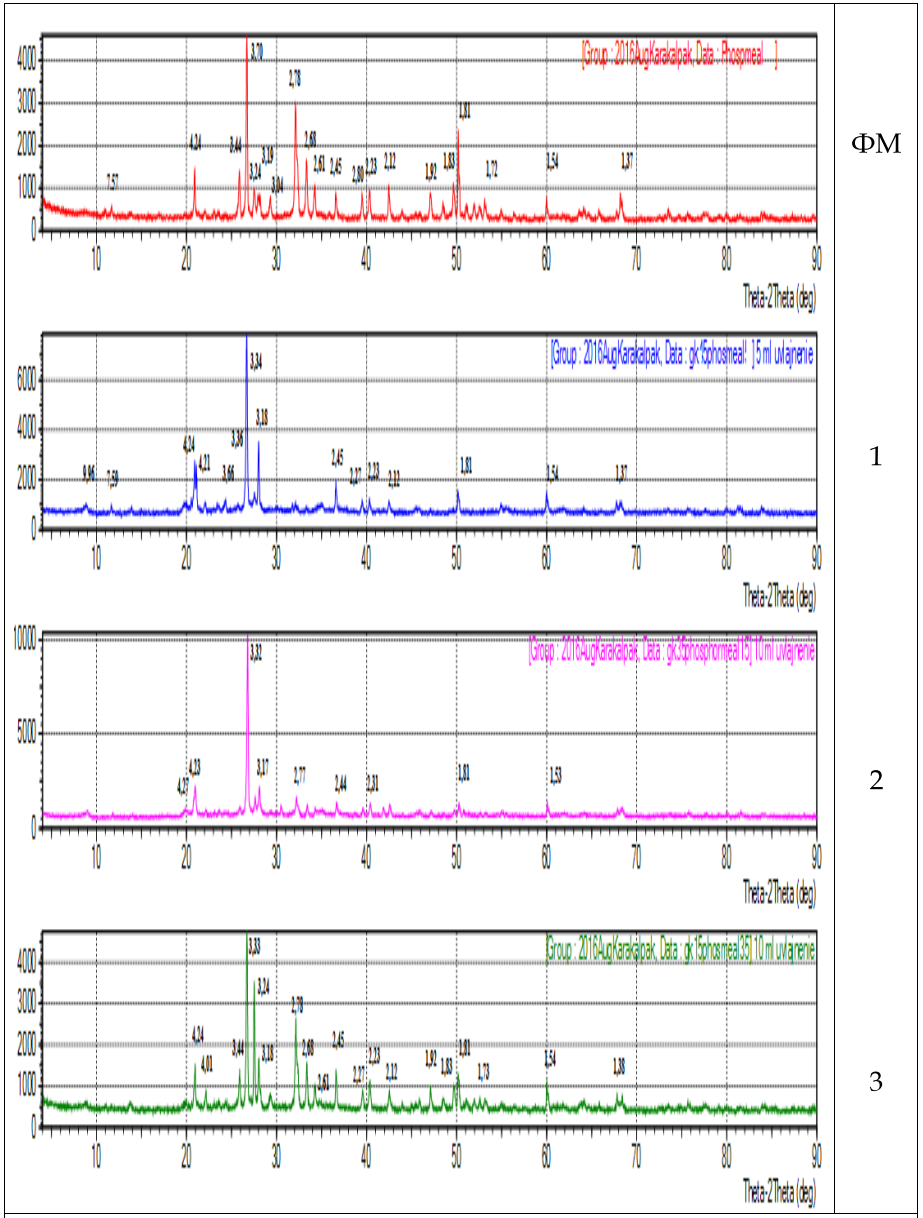


Рис. 4.3.5. Рентгенограммы образцов глауконит фосфоритизированного удобрения с добавкой Фос муки, номера образцов соответствуют с номерами образцов в табл.4.2.1.

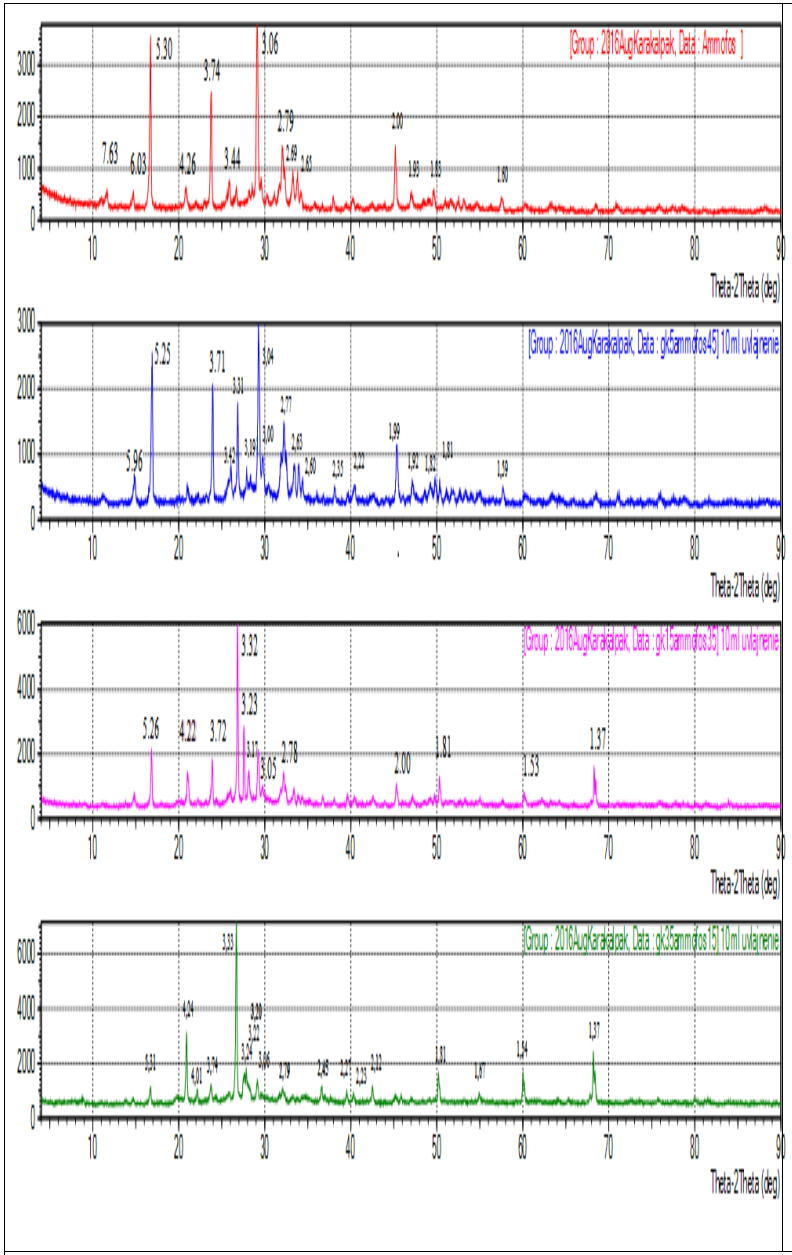


Рис. 4.3.6. Рентгенограммы образцов глауконитизированного аммофосного удобрения с добавкой Аммофоса, номера образцов соответствуют с номерами табл. 4.1.1.

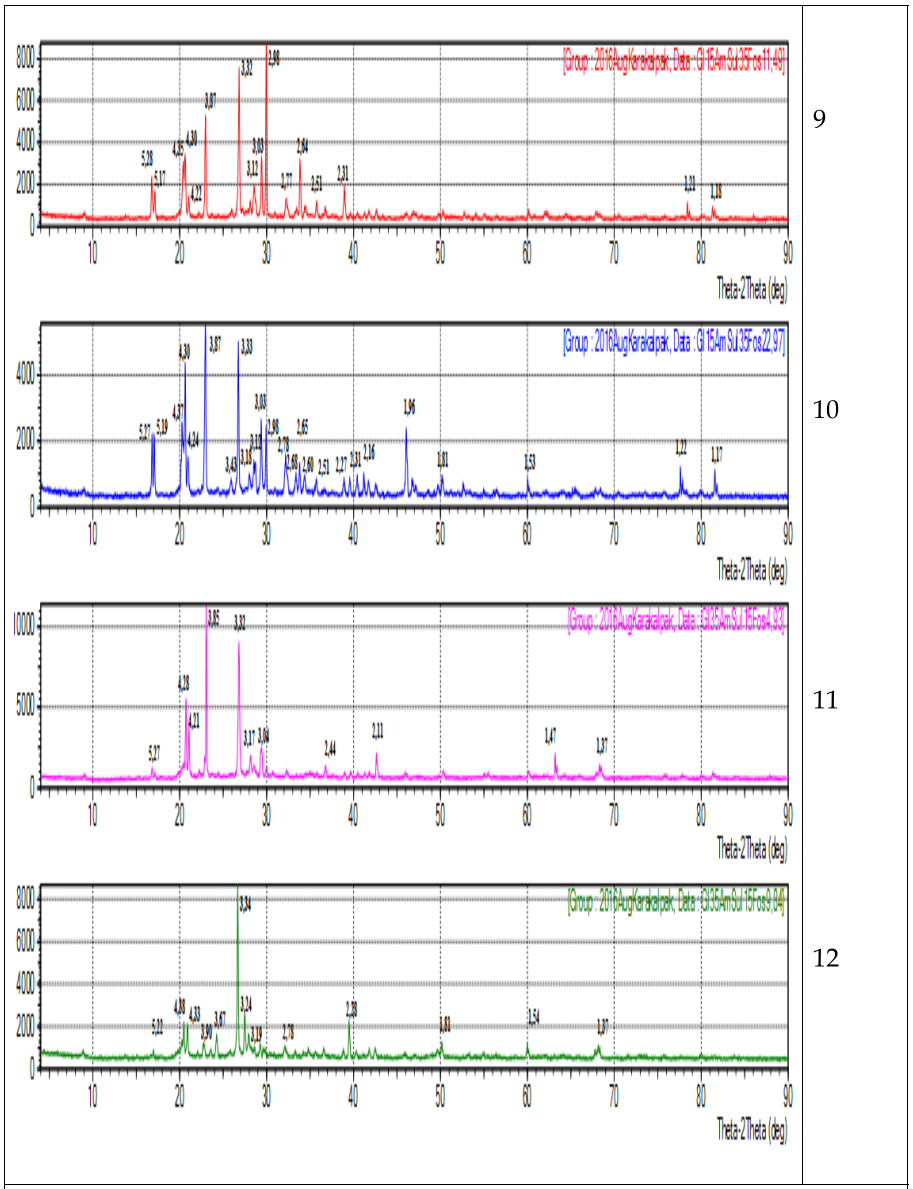


Рис.4.3.7. Рентгенограммы образцов удобрений глауконит, фос мука, номера образцов соответствуют с номерами образцов табл. 4.2.2.

Таблица 4.3.1

Количественный анализ комплексного удобрения состава глауконит:аммофос:KCl-1:2,33:0,89 (а); и 1:2,33:1,79 (б)

А) Глауконит:Аммофос:KCl 1:2,33:0,89			Б) Глауконит:Аммофос:KCl 1:2,33:1,79	
Минерал %			Минерал %	
кварц	8.00		кварц	7.00
Анортит	12.02		Анортит	9.37
Микроинт	3.00		Микроинт	4.39
Мусковит	0.49		Мусковит	3.07
Иллит	3.33		Иллит	0.77
Галит	1.86		Галит	1.83
KCl	3.37		KCl	0.72
Аммофос	9.18		Аммофос	0.78
Кальций фосфат	2.19		Кальций фосфат	0.58
Тальк	1.66		Тальк	1.07
Гидроксиапатит 2	8.14		Гидроксиапатит 2	1.99
Брушит	1.22		Брушит	1.02
Кальцит Mg	5.80		КальцитMg	1.01
$CaCl_2$	0.39		$CaCl_2$	0.48
Лизардит	0.34			
Аморфная часть	38.91		Аморофная часть	65.85

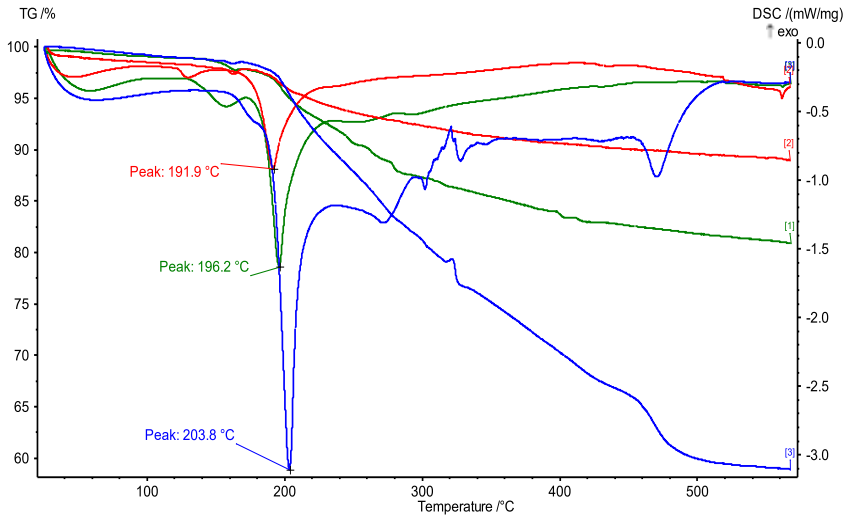


Рис.4.3.8. Термогравиметрические исследования образцов, состоящих из глауконита и аммофоса с соотношением ГЛ : АФ, 1:0.25 (1) и 1:2 (2), чистого аммофоса.

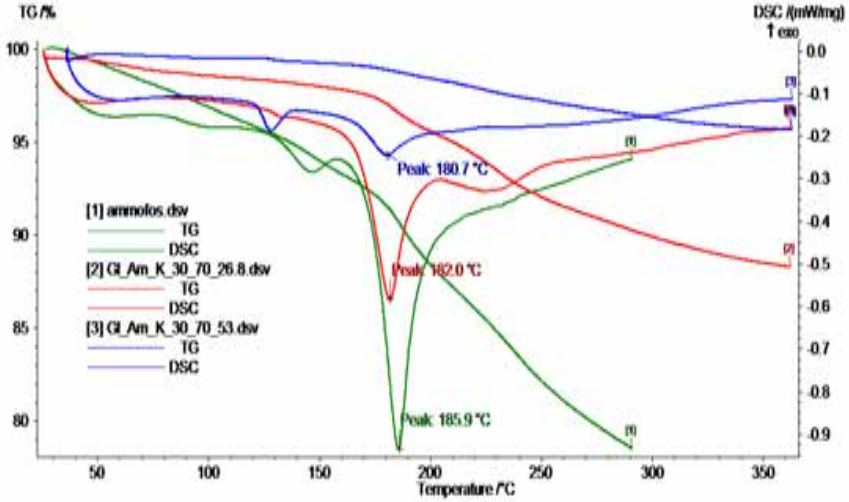


Рис. 4.3.9. Термический анализ изученных комплексных удобрений состава глауконит:аммофос:KCl-1:2,33:0,89 (красная линия), глауконит:аммофос:KCl-1:2,33:1,79 (синяя линия), чистого промышленного аммофоса (зеленая линия).

При Гл : Аммофос = 1:0,25 в интервале температур 95-120^{0}С наблюдается 5%-ная потеря массы, соответствующая выделению адсорбционной воды. Из рис. 4.3.8 видно, что с повышением соотношения Гл : Аммофос эндотермическое разложение аммофоса при соотношении Гл : Аммофос 1:0,25 снижается от 203,8 до 191,9^{0}С, соответственно снижается потеря массы от 35 до 8% [169, с.122-125].

На рис. 4.3.9 приведены также ТГ-ДСК кривые сложных глауконит содержащих удобрений, состоящих из глауконита, моноаммонийфосфата (МАФ) и хлорида калия при Гл : МАФ : KCl = 1:2,33:0,89 и 1:2,33:1,79 и чистой МАФ. На ТГ-кривой этих образцов наблюдаются потеря веса связанной воды и разложение МАФ (при 185,9^{0}С). Но температура разложения МАФ ниже, чем аммофоса, а с добавлением глауконита и хлорида калия глубина эндотермического эффекта снижается одновременно со снижением минимумов температуры до 180,7^{0}С [169, с.122-125].

§4.4. Агрохимическая эффективность сложных удобрений на основе глауконитов, фосфоритов Каракалпакстана и удобрительных солей

Анализ существующей литературы показывает, что глауконит восстанавливает плодородность почв и благоприятно влияет на растения [3; http://sadovymir.ru]. Возникает закономерный вопрос: за счет чего достигается столь высокая эффективность глауконитовых песков? Это возможно только при наличии приведенных ниже механизмов воздействия глауконита на почву и растения, так как глауконит обладает следующими положительными свойствами:

1) глауконит служит не только источником макроэлемента для питания растений, но и средством для улучшения структуры и плодородия почвы;

2) высокая удельная поверхность глауконита, по всей видимости, позволяет ему сорбировать ионы и равномерно их распределять в период вегетации, повышая тем самым эффективность минеральных удобрений;

3) высокая поглощающая и ионообменная способность глауконита повышает водоудерживающие свойства, что способствует эффективному использованию питательных элементов, содержащихся в самой почве. Благодаря улучшению адсорбционных свойств почвы повышается КПД удобрений. Это позволит постепенно отдавать влагу из почвы в растение. Как было отмечено, адсорбционная способность глауконита составляет более 10%. Данное свойство особенно важно для условий Каракалпакстана, где испытывается острая нехватка в водных ресурсах.

Водоудерживающее свойство глауконита было подтверждено в полевых исследованиях, проведенных в 2013 году в Караузякском районе Республики Каракалпакстан. Эксперименты проведены при выращивании хлопчатника. Для изучения влияния внесения глауконита на урожайность хлопка на экспериментальном участке были проведены специальные исследования. На первом участке по стандартной технологии выращивался хлопчатник. Для сравнения на другом участке выращивался хлопчатник по той же технологии, но с внесением глауконита. Этот период был маловодным, поэтому на обоих участках был сделан неполноценный полив. Результаты показывают, что при одинаковых условиях урожайность хлопчатника, выращенного без вне-

сения, составила 13,5 ц/га, а урожайность хлопчатника, выращенного с внесением глауконита составила 25,2 ц/га.

Проведенные на опытном участке Каракалпакского отделения АН РУз агрохимические исследования подтверждают о высоком водоудерживающем свойстве глауконита.

На рис. 4.4.1 представлены результаты изменения влажности почвы (толща 0-0,3 м) до и после внесения обогащенного глауконита. Результаты показывают, что почва при его внесении приобретает более высокую влажность по сравнению с влажностью почвы без внесения глауконита. Это характеризует водоудерживающую способность глауконита.



Рис. 4.4.1. Влияние внесения глауконита на влажность почвы:

1- до внесения глауконита при влажности почвы не комкающегося состояния: 2- после внесения глауконита при достижении почвы не комкающегося состояния после полива, 3- через месяц после достижения почвы не комкающегося состояния.

К тому же глауконит способствует повышению содержания гумуса в почве. Так, в грунт (толща 0-0,3 м)

вносился обогащенный глауконит (60%) из расчета 800 кг/га. На рис. 4.4.2 представлена зависимость изменения содержания гумуса по годам, анализ которого показывает, что происходит значительный рост содержания гумуса в почве, например, за три года содержание гумуса в почве повысилось с 0,08 до 1,48%.



Рис. 4.4.2. Влияние глауконита на содержание гумуса.

Исследование влияние глауконитового удобрения на засоленность почвы. Для подтверждения данного обстоятельства на рис. 4.4.3 приведены результаты полевых исследований по изучению влияния обогащенного глауконита на содержание хлоридных солей.

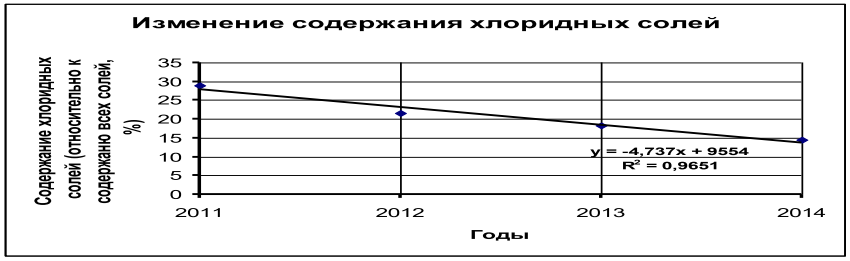


Рис. 4.4.3. Влияние внесения обогащенного глауконита (60%) из расчета 800 кг/га на содержание хлоридных солей.

Анализы показывают, что ежегодное внесение обогащенного глауконита из расчета 800 кг/га приводит к значительному снижению содержания солей. При этом выявлено, что зависимость содержания солей от времени апроксимируется линейной функцией в сторону убывания содержания солей.

Аналогичные результаты получены при изучении влияния внесения, обогащенного (60%) глауконита на содержание вредных сульфатных солей для сельхозкультур. На рис.4.4.4 представлен график, описывающий влияние обогащенного глауконита на содержание вредных сульфатный солей, результаты которого показывают, что внесение глауконита снижает вредное воздействие сульфатных солей.



Рис. 4.4.4. Влияние внесения обогащенного глауконита (60%) из расчета 800 кг/га на содержание сульфатных солей.

Зависимость содержания вредных сульфатных солей от времени (при ежегодном внесении обогащенного глауконита) аппроксимируется линейной функцией в сторону убывания содержаний сульфатных солей.

На рис. 4.4.5 представлены исследования по изучению влияния невредных примесей глауконита на сельскохозяйственные культуры, что говорит о том, что вредные соли под воздействием глауконита нейтрализуется, что подтверждают результаты.



Рис.4.4.5 Влияние внесения обогащенного глауконита (60%) из расчета 800 кг/га на содержание невредных для сельхозкультур солей: $CaSO_4$; $Ca(HCO_3)$.

Одной из экологических проблем Каракалпакстана является засоленность почвогрунтов вредными растворимыми солями. Причем наблюдается засоление грунтов, что нарушает экологическое равновесие региона. Исследования показывают, что 95% орошаемых земель засолены (общая площадь орошаемых земель около 500 тыс. гектаров). Засоленность почвогрунтов в основном относится к вредным сульфатным и сульфатно-хлоридным типам солей (по действию на культуры). Эти соли оказывают негативное влияние на урожайность культур.

§4.5. Разработка технологической схемы и технико-экономического обоснования процесса получения глауконит содержащих удобрений

На основании полученных данных установлены оптимальные параметры получения сложных удобрений, состоящих из глауконита, фосфорита и удобрительных солей. Получены образцы сложных удобрений и испытана их агрохимическая эффективность.

Была разработана обобщенная технологическая схема получения глауконитсодержащих сложных удобрений (рис. 4.5.1), материальный поток и технико-экономический расчет 6 видов образцов, содержащих глауконит, азот, калий и фосфорные компоненты (табл. 4.5.2).

5 видов образцов, содержащих смесь глауконита; фосфоритной муки и удобрительных солей (табл. 4.5.2).

Технологическая схема включает следующие стадии.

-приготовление сухой смеси;

- дезинтегрирование;

- уплотнение;

- окатка, грануляция и сушка;

- классификация.

Согласно схеме, на бункер (1) подаётся обогащенный глауконит, после шнекового дозатора (2) подается на дробилку (3). Из неё измельченный глауконит подаётся в дезинтегратор (9), а от газовой фазы отделяется пыль с помощью циклона (4), из него всасывается с помощью вентилятора (5). Далее из дезинтегратора (9) одновременно из сборника (6) с помощью шнекового дозатора (7) направляются NH_4NO_3, аммофос, карбамид, $(NH_4)_2SO_4$ и KCl. В свою очередь из дезинтегратора (9), продукты направляются в шнековый увлажнитель, оттуда одновременно с помощью шарового дозатора (11) из сборника (10) подаётся вода. Далее из шнекового смесителя (12) увлажнённый продукт подаётся в барабан гранулятор - сушилки (13). Гранулированный продукт с помощью элеватора (14) направляется в классификатор (15), в котором более крупные фракции измельчаются в дробилке (16) и вновь возвращаются в элеватор и затем на классификацию. Из классификатора готовый продукт направляется на склад.

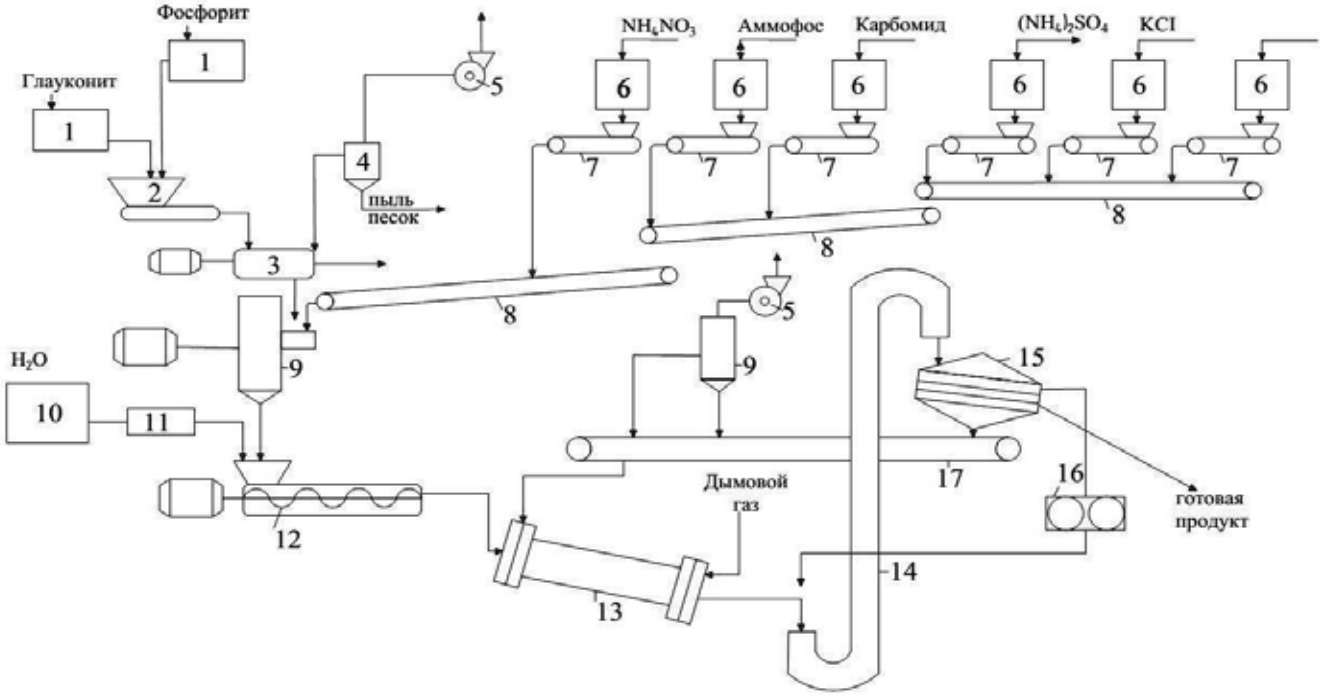


Рис. 4.5.1. Принципиальная технологическая схема получения глауконит содержащего сложного удобрения:

1, 6, 10-сборник, 2, 7-шнековый дозатор, 3- дробилка, 4-циклон, 5-вентилятор, 8,17-ленточный конвейер, 9-дезинтегратор, 11-шаровой дозатор, 12-шнековый смеситель, 13-барабан грануляторсушилка, 14-элеватор, 15-классификатор, 16-дробилка.

1	2	3	4	5
431	500	320	570	210

№	I	II
1	300	170
2	300	150
3	300	200
4	300	130
5	300	240

	I	II
1 NH_4NO_3	700	399
2 $(NH_4)_2SO_4$	700	350
3 $CO(NH_2)_2$	700	480
4 KCl	700	300
5 Аммофос	700	550



Рис. 4.5.2. Материальный поток получения глауконитсодержащих сложных удобрений.

Такую же последовательность проходят остальные глауконит содержащие сложные удобрения. Результаты материального баланса и технико-экономических расчётов производства глауконитсодержащих сложных удобрений представлены на рис. 4.5.2 и в табл. 4.5.1 и 4.5.2.

Как показала калькуляция себестоимости из табл. 4.5.1 и 4.5.2 глауконит содержащих удобрений их себестоимость на 5-6% ниже, чем чистых минеральных удобрений:

Глаукоазот 1150 – (883000+0,3*88300/1000) = 2,11

Глаукофос 1950 – (1443000+0,3*1443000/1000) = 74,13

Глаукокалий 1183 – (906100+0,3*906100/1000) = 5,07

Глауко сульфат аммония 1094 – (843800+0,3*843800/1000) = 2,94

Глаукокарбомид 1130 – (869000+0,3*869000/1000) = 0,31

Глаукофосмука 130 – (169000+0,3*169000/1000) = 89,70

Глауконитрофос 1150 – (559080+0,3*559080/1000) = 423,19

Глаукокарбофос 1130 – (499500+0,3*499500/1000) = 480,65

Глаукосульфофос 1094 – (618720+0,3*618720/1000) = 289,66

Глаукоаммофос 1950 – (1162200+0,3*1162200/1000) = 439,14

Глаукокалийфос 1183 – (462800+0,3*462800/1000) = 581,36

А что касается стоимости сложных удобрений на основе глауконита, фосфорита и удобрительных солей, то она в 1,5 раза дешевле, чем цена стандартных удобрений при практическом сохранении всех агрохимических показателей.

Таблица 4.5.1

Калькуляция себестоимости глауконит содержащих сложных удобрений

Состав расходы	Цена кг, сумм	Виды сложных удобрений					
		Глаукоазот		Глаукофос		Глаукокалий	
		расход кг	расход сумм	расход кг	расход сумм	расход кг	расход сумм
Глауконит	260	300	78000	300	78000	300	78000
Аммоний нитрат	1150	700	805000				
Карбамид	1130						
Аммоний сульфат	1094						
Хлорид калия	1183					700	828100
Аммофос	1950			700	1365000		
Фосфорит месторождений Худжакуль	130						
Итого	6897	1000	883000	1000	1443000	1000	906100
Производственные расходы 30% от стоимости сырьевых расходов			264900		432900		271830
Стоимость 1 т продукта			1147900		1875900		1177930

Состав расходы	Цена кг, сумм	Виды сложных удобрений					
		Глаукосульфат аммония		Глаукокарбамид		ГлаукоФМ	
		расход кг	расход сумм	расход кг	расход сумм	расход кг	расход сумм
Глауконит	260	300	78000	300	78000	300	78000
Аммоний нитрат	1150						
Карбамид	1130			700	791000		
Аммоний сульфат	1094	700	765800				
Хлорид калия	1183						
Аммофос	1950						
Фосфорит месторождений Худжакуль	130					700	91000
Итого	6897	1000	843800	1000	869000	1000	169000
Производственные расходы 30% от стоимости сырьевых расходов			253140		260700		50700
Стоимость 1 т продукта			1096940		1129700		219700

Таблица 4.5.2

Калькуляция себестоимости глауконит и фосфорит содержащих сложных удобрений

Состав расходы	Цена кг, сумм	Виды добавки											
		Нитрат аммония		Карбамид		Сульфат аммония		Хлорид калия		Аммофос			
Глауконит	260	170	44200	150	39000	200	52000	130	33800	240	62400		
Аммоний нитрат	1150	399	458850										
Карбамид	1130	-		350	395500								
Аммоний сульфат	1094	-				480	525120						
Хлорид калия	1183	-						300	354900				
Аммофос	1950	-								550	1072500		
Фосфорит месторождений Худжакуль	130	431	56030	500	65000	320	41600	570	74100	210	27300		
Итого	6897	1000	559080	1000	499500	1000	618720	1000	462800	1000	1162200		
Производственные расходы 30% от стоимости сырьевых расходов			167724		149850		185616		138840		348660		
Стоимость 1 т продукта			726804		649350		804336		601640		1510860		

При внесении предлагаемых новых видов глауконит и фосфорит содержащих удобрений на основе местного сырья структура почвы заметно улучшается, при этом экономятся дорогостоящие минеральные удобрения на 30-35%. А урожайность хлопчатника повышается на 2-4% ц/га. Следует отметить, что экономия воды для орошения составляет от 10 до 12%.

§4.6. Выводы по главе IV

Изучена возможность получения глауконитсодержащих удобрений на основе глауконита, азотных и калийных удобрений, при которой содержание K_2O колеблется 21,9-54,5; 0,5-3,9% соответственно для добавки хлорида калия и азотных удобрений. Стало заметно, что с увеличением соотношения Гл:Добавка от 10:90 до 70:30 при добавке хлорида калия в готовом продукте содержание K_2O снижается от 54,5 до 21,9%, а с использованием азотных удобрений повышается от 0,5 до 3,9%, с применением сульфата аммония состав продукта обогащается шестым макроэлементом (S). Его содержание составляет 1,7-5,9%.

Сумма питательных компонентов в зависимости от соотношений Гл+Добавка колеблется в пределах 21,9-54,5; 14,42-32,01; 11,96-24,88% и 17,73-41,9% при применении хлорида калия, аммиачной селитры, сульфата аммония и карбамида соответственно.

При получении сложных удобрений на основе глауконита, фосфорита Каракалпакстана и удобрительных солей установлено, что среди полученных удобрений самый концентрированный по содержанию питательных элементов является продукт в присутствии сульфата аммония с соотношением Гл:Добавка: ФМ=1:2,4:1,6 с суммой компонентов 61,6%. При применении аммиачной селитры и карбамида более концентрированное удобрение с суммой питательных элементов 28,9 и 28,8% получается при Гл : Добавка : ФМ = 1:2,35:2,53 и 1:2,3:1,7.

Изучено взаимодействие составных компонентов, состоящих из глауконита, фосфорита и удобрительных солей, при этом установлен их минералогический состав с применением современных физико-химических методов анализа.

Проведены агрохимические испытания в полевых условиях и показаны возможности водоудерживающий способности повышения влажности и гумуса в почве глауконитсодержащих удобрений, при этом снижение отрицательных воздействий хлоридных и сульфатных солей на засоление почв, а также на рост и развития растений в жарких климатических условиях.

Предложена технологическая схема и рассчитан материальный баланс и технико-экономические показатели процесса получения глауконитсодержащих удобрений.

При внесении предлагаемых новых видов глауконит и фосфоритсодержащих удобрений на основе местного сырья улучшается структура почвы, тем самым экономятся дорогостоящие стандартные минеральные удобрения на 30-35%. Урожайность хлопчатника повышается на 2-4% ц/га. Экономия орошаемой воды составляет от 10 до 12%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными научными и практическими результатами, полученными при написании монографии, являются следующие:

1. Изучен дисперсный и минералогический состав, а также физико-химические свойства исходных и обогащенных сухим способом глауконитов месторождений Крантау, Ходжакуль и Бештюбе, для них основная часть глауконитов приходится на фракции -0,25+0,16 мм.

2. Показано, что в обогащенных пробах содержание глауконита повышается, так как концентрация K_2O составляет 5,01-5,59%, что соответствует 40,83-45,56% чистому глаукониту, при этом содержание окиси кремния снижается до минимального. Образцы глауконитов из месторождений Крантау состоят в основном из глауконита, кварца, анортита, полевого шпата, иллита, мусковита и галита. Показано, что во фракции -0,16 мм содержание глауконита достигает 43%. Фракция -0,5+0,1 мм содержит не менее 46,8% глауконита.

3. Мокрый способ обогащения с установлением оптимальных технологических параметров позволяет получить глауконцентрат с концентрацией более 92%. Изучена скорость отстаивания и реологические свойства суспензии, образующейся на стадиях мокрого обогащения глауконитовых песков. Разработана технологическая схема и рассчитан материальный баланс получения технического и удобрительного глауконцентрата с содержанием более 92 и 45% глауконита.

4. Показана возможность получения глауконит содержащих удобрений на основе глауконита, азотных и

калийных удобрений, в них содержание K_2O колеблется в пределах 21,9-54,5 и 0,5-3,9 % при добавке хлорида калия и азотных удобрений.

5. Исследован процесс получения сложных глауконит содержащих удобрений на основе глауконита, желвакового фосфорита Каракалпакстана и удобрительных солей. Установлено, что среди разработанных удобрений самым концентрированным по сумме питательных элементов является продукт, полученный в присутствии сульфата аммония. При этом следует отметить, что физиологически кислые соли позволяют активизировать фосфатное сырье, то есть перевести неусвояемую форму фосфора в усвояемую для растений форму.

6. С применением физико-химических методов анализа показано, что минералогический состав композиции состоит из глауконита, фосфорита и удобрительных солей, в результате которого в системах образуются новые соединения, не имеющийся в исходных компонентах, в частности сульфата кальция, брушита, хлорида-кальция и т.д.

7. Агрохимическая эффективность глауконит содержащих удобрений показывает водоудерживающую способность глауконита, снижение отрицательного воздействия хлоридного и сульфатного засоления при повышении гумуса в почве, оптимизацию роста и развития растений в жарких климатических условиях.

8. Предложена технологическая схема и рассчитаны материальные и технико-экономические показатели процесса получения глауконит содержащих удобрений. Для производства глауконит содержащих сложных удобрений среди удобрительных солей в качестве эффективной добавки считается аммофос.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……. 3

ГЛАВА I. ГЛАУКОНИТЫ, ФОСФОРИТЫ И БЕНТОНИТЫ КАК АГРОНОМИЧЕСКАЯ РУДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ…….. 8

§1.1 Характеристика агрономических руд и области их применения…….. 8

§1.2 Глауконiты, фосфориты и бентониты Каракалпакстана и их отличительные особенности… 20

§1.3 Вовлечение агрономических руд (низкосортных глауконитов, бентонитов и фосфоритов) в сельскохозяйственное производство.. 28

§1.4 **Выводы по главе I ……..** 45

ГЛАВА II. СОСТАВ И СВОЙСТВА ГЛАУКОНИТОВ, ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТОВ КАРАКАЛПАКСТАНА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ …….. 48

§2.1 Состав и свойства глауконитовых песков и желваковых фосфоритов Каракалпакстана…… 48

§2.2 Физико-химические методы исследования…… 54

§2.3 **Выводы по главе II……..** 59

ГЛАВА III. ПОДГОТОВКА АГРОРУД КАРАКАЛПАКСТАНА (ГЛАУКОНИТ И ФОСФОРИТ) ДЛЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ…… 60

§3.1 Физико-механические свойства глауконитов Каракалпакстана и их сухое обогащение…….. 60

§3.2 Исследование химического и минералогического составов глауконитовых концентратов, обогащенных сухим способом…… 75

§3.3 Физико-химическая основа мокрого способа получения глаукоконцентрата из низкосортных глауконитовых песков Каракалпакстана……..……. 84

§3.4 Исследование скорости отстаивания суспензий и их реологические свойства…….. 93

§3.5 Изучение элементного состава и адсорбционных свойств зерен обогащенного глауконита……... 98

§3.6 Технологическая схема обогащения глауконитов Каракалпакстана сухим и мокрым способами……. 110

§3.7 **Выводы по главе III……** 115

ГЛАВА IV. СЛОЖНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТОВ И ФОСФОРИТОВ КАРАКАЛПАКСТАНА В ПРИСУТСТВИИ УДОБРИТЕЛЬНЫХ СОЛЕЙ…….. 118

§4.1 Исследование процесса получения сложных удобрений на основе глауконитов, азотных и калийных удобрений…… 118

§4.2 Исследование процесса получения сложных удобрений на основе глауконитов и фосфоритов Каракалпакии в присутствии минеральных удобрений……..... 123

§4.3 Исследование минералогического состава сложных глауконит содержащих удобрений... 129

§4.4 Агрохимическая эффективность сложных удобрений на основе глауконитов, фосфоритов Каракалпакстана и удобрительных солей 141

§4.5 Разработка технологической схемы и технико-экономического обоснования процесса получения глауконит содержащих удобрений……. 147

§4.6 **Выводы по главе IV……** 155

ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..... 157

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ…… 162

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЕ… 182

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 от 29 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».
2. Постановление Президента Республики Узбекистан ПП-5853 от 23 октября 2019 года «Об утверждении Стратегии развития сельского хозяйства Республики Узбекистан на 2020-2030 годы».
3. http://sadovymir.ru.
4. Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Чернова Р.К., Доронин С.Ю., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Солдатенко Е.М. Глауконит Саратовской области, свойства, композиты на его основе, области применения. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – т. 39., №8. – С. 17-26.
5. Muller F., Drits V., Plancon A., Robert J. Clays and Clay minerals. – 2000. – vol. 48. – pp. 572-585.
6. Uddin F. Clays, nanoclays and montmorillonite minerals. // Metallurgical and materials Transactions. – 2008. – vol. 39, N12. – pp. 2804-2814.
7. Маденов Б.Д. Разработка технологии получения термостабильной аммиачной селитры с неорганическими добавками: Дисс. … доктора философии (PhD). – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2018. - 49 с.
8. Urakaev F.Kh., Assilov A.B., Balgysheva B.D., Kuanysheva G.S. Mechanochemical modification of glauconite, diatomite and vermiculite to obtain sorbents. // The 15th Annual conf. Yucomat. Belgrade: Materials Res. Soc. of Serbia, 2013. – p. 85.
9. Куанышева Г.С., Балгышева Б.Д., Асилов А.Б., Уракаев Ф.Х. Модифицированные глауконiты и их сорбцион-

ные свойства. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. - №22. – С. 39-44.
10. Аношко Я.И., Унукович А.В., Варакса В.В. Минерально-сырьевые ресурсы в народнохозяйственном комплексе Республики Беларусь. // Беларусский экономический журнал. – 2010. - №4. – С. 133-142.
11. Васильев А.А. // Аграрный вестник Урала. – 2009. - №8 (80). – С. 632-640.
12. Yapparov A.K. Changes in the properties and productivity of leached chernozem and gray forest soil under the impact of meliorants. // Eurasian Soil Science. – 2015. – vol. 48, N10. – pp. 1149-1158.
13. Левченко М.Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2008. - №2. – С. 27-31.
14. Пындак В.И., Новиков А.Е. Природные мелиоранты на основе кремнезёмов и глинозёмов. // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса. – 2015. - №2. – С. 76-77.
15. Яковлева Е.А., Бакалов А.Н. Глауконит как потенциальное местное удобрение на Кубани. // Научный журнал КубГАУ. – 2012. - №82. – С. 622-631.
16. Волков М.Ю., Дрель И.В., Овчинников А.А. Оценка влияния природного алюмосиликата глауконита на перевариваемость и использование питательных веществ рациона жвачных животных. // Ветеринарная медицина. Серия физиология. – 2010. – вып.2 – С. 26-28.
17. Григорьева Е.А. Глауконит – калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязненных радионуклидами земель. // Сборник докладов конференции: Челябинск: Изд-во ЧДУ. – 2003. – С. 55.
18. Яковлева Е.А., Бакалов А.Н. Глауконит как потенциальное местное удобрение на Кубани. // Научный журнал КубГАУ. – 2012. - №82 (08). – С. 1-10.

19. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В. Кремниевые удобрения: прошлое, настоящее и будущее // Труды 2-ой Национальной конф. с международным участием «Проблемы истории, методологии и философии почвоведения», Пущино, 5-9 ноября 2007 год, Том 2. – Пущино: Фотон-век, 2007. - С. 397-400.
20. Шеуджен А.Х., Кемечева М.Х., Шхапацев А.К. Теория и практика применения кремниевых удобрений на посевах риса. – Майкоп: Изд-во МГТИ, 2003. - 103 с.
21. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Умаров Т.Ж. Активация природного фосфатного сырья. - Ташкент – Ургенч: Изд-во «Хорезм», 1999. - 112с.
22. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. –Ташкент 2013. – 460 с.
23. Фосфор – «элемент жизни», его возрастающая роль для человечества //Фосфаты на рубеже XXI века. – Москва, Алматы, Жанатас, 1996. 108 с.
24. Ангелов А.И., Левин Б.В., Классен П.В. Мировое производство и потребление фосфатного сырья. // Горный журнал. – 2003. - №4-5. – С. 6-11.
25. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. / Л.: Химия, 1981. - 221с.
26. Технология фосфорных и комплексных удобрений. / под. Ред С.Д. Эвенчика и А.А.Бродского. М.: Химия, 1987. – 464 с.
27. Ангелова М.А. Производство и потребление фосфатного сырья в США // Химическая промышленность. – 1997. - №2. - С.92-97.
28. Шаякубов Т.Ш., Ильяшенко В.Я., Бойко В.С., Кудряшёв Н.С., Туранов У.Т. Палеогеновые фосфориты Узбекистана // Советская геология. - 1982. - № 7. - С. 3-12.
29. Шаякубов Т.Ш., Михайлов А.С., Бойко В.С., Кудряшёв Н.С., Журавлев Ю.П. Центрально кызылкумский фосфоритоносный район и его перспектива // Геол. методы поисков и разведки месторождений неметалл. по-

лезн. ископаемых. Обзор / ВНИИ экон. минер. сырья и геол. - развед. работ. ВИЭМС. - М.: 1983. - 28 с.
30. Шинкоренко С.Ф., Хрящев С.В., Михайлова Т.Г., Левкина Т.Т. Обогащение форфоритов Кызылкумского месторождения с применением обжига. // Химическая промышленность. – 1989. – № 3. - С. 187-189.
31. Дехканов З.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Беглов Б.М. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их обогащение.// Узбекский химический журнал. – 2016. - №3. – С. 70-80.
32. Войтович И.В., Сушеница Б.А., Капранов В.Н., Дышко В.Н. Применение промышленной фосфоритной муки и местных сыромолотых фосфоритов: Рекомендации. / Немчиновка (Московск.обл.): Изд-во НИИСХ ЦРНЗ, 2004. – 23с.
33. Горная энциклопедия. // http://www.mining-enc.ru/b/bentonit/.
34. Фридман С.Д., Скум Л.С., Демченко В.А., Кириндасова Р.Я., Дубова В.Н., Беляева Н.Н. Получение и свойства гранулированной аммиачной селитры с бентонитовой добавкой. // Тр. Гос. науч.-исслед. и проект. ин-та азотной промышленности. – 1974. - вып. 24. - С. 15-21.
35. Васильянова Л.С. Бентониты в экологии. // Новости науки Казахстана. – Алматы, 2016. - №3(129). – С. 70-100.
36. http://www.marketing-services.ru
37. Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Исследование по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин. // Успехи современного естествознания. – 2011. - №12. – С.29-31.
38. Балыкбаева Г.Т., Еримбетов К.А., Маликова Г.М., Мусабеков К.Б. Очистка сырдарьинской воды от патогенных бактерий бентонитовыми глинами. // Вестник КазНУ. Сер. Химическая. – 2012. - №3. – С.159-163.

39. Shirvani M., Farajollahi E., Bakhtiari S., Ogunseitan O. Mobility and efficacy of 2,4-D herbicide from slow-release delivery systems based on organo-zeolite and organo-bentonite complexes. // Journal of environmental science and health. Part Bpesticides Food contaminants and Agricultural wastes. – 2014. – vol. 49, N4. – pp. 255-262.
40. Кармацких Ю.А. Использование бентонита Зырянского месторождения в животноводстве и птицеводстве. – Курган (Россия), 2009. – 404 с.
41. Семененко М.П. Фармакология и применение бентонитов в ветеринарии. – Краснодар (Россия), 2004. – 339 с.
42. Сабитов А.А., Кислов Г.И., Тетерин А.Н. Бентониты – для сельского хозяйства // Химизация сельского хозяйства. – 1990. - № 5. – С. 46-48.
43. Лембриков В.М., Малахова Н.Н. Жидкие комплексные удобрения. // Труды НИУИФ (к 85-летию НИУИФ). - Москва, 2004. – С. 211-220.
44. Беспятых Н.С. Нетрадиционное минеральное сырьё для сельского хозяйства // Химизация сельского хозяйства. – 1990. - № 5. – С. 75-77.
45. Авлиякулов А., Тунгушова Д., Слесарёва Л. Применение агроруд под хлопчатник // Сельское хозяйство Узбекистана. – Ташкент, 2003. - № 9. - С. 15.
46. Цыкалов А.Н. Влияние внесения бентонитов и минеральных удобрений на урожайность и качество семянок подсолнечника в условиях степной зоны Центрального Черноземья. // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2016. - №3 (50). – С. 40-46.
47. Бобоходжаев И.И. Эффективно использовать богатство недр // Химизация сельского хозяйства. – 1989. - №12. – С. 41-44
48. Мушкетов И.В. Туркестан, Т.1, изд.2, Петероград, 1915. - 588 с.

49. Архангельский А.Д., Семихатов Б.Н. Петерографические и химические типы русских фосфоритов. // В кн. Фосфориты СССР. - Л.: Геолком, 1927.
50. Жураев Ш., Архипов Э.А., Агзамходжаев А.А., Азимова М.И. О комплексном использовании Крантауского месторождения глауконита Каракалпакии. // Докл. Всесоюз. конф. «Научно-технические проблемы комплексного использования месторождений полезных ископаемых». - вып.3. - М., 1977. - С.200-215.
51. Бауатдинов С., Бауатдинов Т.С. Глауконiты Каракалпакстана и их применение в сельском хозяйстве. / Нукус: «Илим», 2013. - 160 с.
52. http://www.mineral.ru/News/1669.html
53. Бауатдинов С., Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Эркаев А.У., Алланиязов Д.О. Исследование фосфоритов, глауконитов и бентонитов Каракалпакстана с целью применения их в качестве местных удобрений. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2014. – т.91, №7. – С. 346-352.
54. Бауатдинов С., Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Реймов А.М., Алланиязов Д.О. Глауконiты Каракалпакстана как сырье комплексных микроэлементсодержащих удобрений. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2017. – т.94, №1. – С. 11-16.
55. Бауатдинов С., Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Эркаев А.У., Алланиязов Д.О. Исследование глауконита Каракалпакстана как удобрения и применение его под хлопчатник. // Вестник Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. - Нукус, 2013. – №1. –С.11-15.
56. Рудмин М.А. О возможности использования в сельском хозяйстве глауконита из пород Бакчарского месторождения (Западная Сибирь). // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – т.27, №11. – С. 6-16.

57. Палыбеков А., Жураев Ш. Химико-минералогическая характеристика фосфоритоносных отложений Каракалпакии. // Сборник «Современное состояние природных ресурсов Каракалпакии», Ташкент: Изд-во «ФАН», 1977. - С. 45-63.
58. Бауатдинов Т.С., Бауатдинов С., Таджиев С.М., Реймов А.М., Алланиязов Д.О. Характеристика фосфоритов Каракалпакстана и их физико-химические, механические свойства. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2016. – т.93, №6. – С. 284-290.
59. Ильяшенко В.Я., Баскаков М.П., Птушкин Э.М. Отчет о поисково-разведочных работах на фосфориты в низовьях Аму-Дарьи за 1953-1954 гг., Фонд Главной Геологии УзССР.
60. Цетлин М.М., Ильяшенко В.Я., Таджиев Г. Отчет Ходжейлийской партии о поисково-разведочных работах на Нижнем Амударьинском месторождении фосфоритов за 1953-1955 гг. - Фонд Главной Геологии УзССР.
61. Usmanov K., Chernyakova R., Dzhusipbekov U. Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites. // Perspectives of Innovations, Economics & Business. – Prague, 2010. – vol. 6, Issue 3. – pp. 135-137.
62. Вейдерма М.А. Сравнительная физико-химическая и технологическая характеристика природных фосфатов // Известия Эст. ССР. Сер. “Химия, геология”. - №1, т. 26. – 1977. – С. 28-32.
63. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Дехканов З.К., Курбаниязов Р.К. Фосфоритовая мука – бескислотная форма фосфорных удобрений. // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2017. – № 3 (59). – С.157-173.
64. Курбаниязов К.К., Закиров М.З. Бентониты Каракалпакии. / Ташкент: изд-во ФАН УзССР. – 1979. – 110 с.

65. Жураев Ш. Истинные бентониты Айбугира ККАССР и некоторые их физико-технические свойства. // ДАН УзССР. – Ташкент, 1978. - №1. – С. 58-59.
66. Закиров М.З. Генетические типы монтмориллонитовых (бентонитовых) глин Узбекистана. // Узбекский геологический журнал. – Ташкент, 1965. - №3. – С. 51-57.
67. Закиров М.З., Туранов У.Т. О выявлении месторождений глин на территории КАССР и их керамические свойства. // Вестник ККАССР. – Нукус, 1974. - №2. – С. 3-5.
68. Абдикамалова А.Б. Разработка полифункциональных буровых растворов на основе глинистых минералов и отхода содового производства Каракалпакстана Автореф. дисс. … доктора философии (PhD). – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2018. – 46 с.
69. Dovgun V.B., Yanishevskaja O.L. Influence of Siliceous Substances on a Chemical Content of Fibre Flax. Book Abstr. «Silicon in Food, Agriculture and Environment» (Int. Conf. and Exhibition), 2004. – Pushchino. – pp. 27-30.
70. Бескровный Ю.В., Веретенников Г.Г., Галкина Н.В., Ибадуллаев Е.И., Мирходжаев И.М. Глакуонит месторождения Чанги и перспективы его использования. – Ташкент: Изд-во «ФАН», 1970. – 54 с.
71. Кацнельсон Ю. Я. Некоторые итоги и очередные задачи изучения глауконита как полезного ископаемого многоотраслевого использования. // Экспресс-информация ВИЭМС. Геология, методы поисков и разведки месторождений неметаллических полезных ископаемых. – Москва, 1976. - № 5. – С. 8-19.
72. Методические рекомендации по применению требований к качеству песков при разведке и геолого-экономической оценке месторождений. – Москва: ВИЭМС, 1985. - С. 76-80.
73. Бауатдинов С., Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Алланиязов Д.О. Сернокислотное разложение Каракалпакских

фосфоритов. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2013. – т.90, №7. – С. 325-329.
74. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К. Использование глауконитового песка в качестве добавки к аммиачной селитре. // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2015. - №1. - С. 100-108.
75. Унанянц Т.П. Химические товары для сельского хозяйства / Справочник. - М.: Химия, 1979. – 240 с.
76. Caro J.H., Hill W.L. Свойства и эффективность природных фосфатов различных месторождений при непосредственном применении в качестве удобрений // Journal Agriculture and Food Chemistry - 1956. - т.4, №8. - С. 684-687.
77. Бушуев Н.Н. Корреляция структурных особенностей фосфатного сырья и химической активности фосфатной муки по результатам сравнительного расчета // Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: Сб. научн. труд. - вып. 182. - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2008. - С. 36-47.
78. Борисов В.М., Красильникова Н.А. Фосфоритная мука - перспективная бескислотная форма фосфорных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. - Москва, 1982. - № 2. - С. 3-6.
79. Чернавин А.С. Фосфоритовая мука и её применение. - Москва: Сельхозгиз, 1956. - 120с.
80. Сушеница Б.А. Состояние проблемы фосфора в земледелии // Плодородие. – 2006. - №2. - С.11-12.
81. Бауатдинов С., Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Эркаев А.У., Алланиязов Д.О., Алламбергенова Р., Торешова Н.М., Турманова О.К. Органоминеральные удобрения на основе бедных фосфоритов Каракалпакстана // Вестник Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. - Нукус, 2013. -№2. -С.10-14.

82. Темиров У.Ш., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Бауатдинов С., Беглов Б.М. Компосты на базе отходов – навоза крупного рогатого скота и за балансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов. // Вестник Каракалпакского отделения АН РУз. - Нукус, 2017. - № 3. - С. 54-62.
83. Усанбоев Н.Х. Технология получения органоминеральных удобрений на основе Ангренского бурого угля и фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. дисс. … канд. техн. наук. – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2018. – 26с.
84. Батуева С.Г., Базарова Ж.Г., Амгалан Ж., Энхтула Д. Растворимость фосфата при механической активации фосфатного сырья. // Тезисы докладов «Всероссийские научные чтения, посвященные 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В.Мохосоева» с международным участием. - Улан-Удэ (Монголия), 27-30 июня 2002 года. – С. 113-114.
85. Сейтназаров А.Р. Разработка технологии получения одинарных фосфорных и комплексных удобрений методами химической и механохимической активации низкосортных фосфоритов: Дисс. … докт. техн. наук – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2015. – 200 с.
86. Динку И. Повышение эффективности фосфоритной муки путем её обработки небольшими количествами кислот: Автореф. дисс….канд.с.-х.наук. М., 1958. – 17 с.
87. Якубов Р. Исследование процессов получения термофосфата из фосфоритов ККАССР: Автореф. дисс. … канд. хим. наук. – Ташкент, ИХ АН РУз, 1975 – 20 с.
88. Pathak D.N. Растворимость некоторых фосфатных руд Индии в присутствии комплексующих агентов // J.Inst.Chem. (India).- 1980.- т.52, № 4.- с.138-140.
89. Илялетдинов А.Н. Биологическая мобилизация минеральных соединений. - Алма-Ата: Наука, 1966. – 332 с.

90. Temuujim J., Mijidsuren A., Erdentuya T. Characterisation of mechanical activated Aldarkhan (Mongolia) phosphorite. // Химия в интересах устойчивого развития. – Москва, 1999. – №7. – С.725-735.
91. Войтович Н.В., Сушеница Б.А., Капранов В.Н. Фосфориты России и ближнего зарубежья. – М.: ВНИИА, 2005. – 448 с.
92. Янева В., Петкова В., Домбалов И. Структурные преобразование сирийского фосфорита при механохимической активации // Химия в интересах устойчивого развития. - Москва, 2005. - №13. - С. 351-358.
93. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 305 с.
94. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск: СО РАН, Филиал ГЕО, 2002. – 223 с.
95. Безуглая Ю.М., Буланцев Ю.В., Рябизина Т.Е. Сравнительная оценка эффективности фосфоритной муки различных месторождений // Агрохимия. - Москва, 1990. - № 1. - С. 19-25.
96. Костадинова П., Домбалов И. Механохимическая активация природных фосфатов и возможность прямого использования их в сельском хозяйстве // Почвозн., агрохим и екол. - София, 2004. - т. 39, № 4. - С. 62-71 (болг.).
97. Куанышева Г.С., Далабаева Н.С., Балгышева Б.Д., Кетегенов Т.А. Механическое воздействие на состав Чилисайского фосфорита в присутствии гидросульфатов и дигидрофосфатов // Известия НАН РК. Серия химическая. – Алматы, 2005. - №2. - С. 88-94.
98. Доржиева С.Г. Закономерности изменения физико-химических свойств природных фосфатов при механической активации с добавками: Дисс. ... канд. хим. наук. – Иркутск: СО АН РАН, 2005. - 149 с.
99. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения. Том третий. - М.: Колос, 1965. - С.486-495.

100. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Механохимическая активация фосфоритовой муки Чилисайского месторождения. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2010. - №1 - С. 5-11.
101. Сейтназаров А.Р., Кучеров Х., Намазов Ш.С., Мусаева С.А., Беглов Б.М. Системы $Ca_3(PO_4)_2$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, $Ca_3(PO_4)_2$-NH_4NO_3-H_2O, $Ca_3(PO_4)_2$-NH_4Cl-H_2O при 25 ^{0}C // Доклады АН РУз. – 2004. - №3. – С. 55-59.
102. Сейтназаров А.Р., Кучеров Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Системы $Ca_3(PO_4)_2$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, $Ca_3(PO_4)_2$-NH_4NO_3-H_2O, $Ca_3(PO_4)_2$-NH_4Cl-H_2O при 50 ^{0}C // Химическая промышленность -Санкт-Петербург, 2004. - №5. – С. 262-265.
103. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Салимов З.С., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Механохимическая активация минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность сегодня – Москва, 2003. - №4. – С. 42-44.
104. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Механохимическая активация рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2003. - №2. – С. 40-43.
105. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Фосфорнокалийные и азотнофосфорнокалийные удобрения на основе механохимической активации фосфоритовой муки в присутствии калийных и азотных солей. // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2011. - №1. - С.2-6.
106. Seitnazarov A.R., Musaeva S.A., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Mechanochemical activation of ordinary phosphorite powder of Central Kyzyl Kum mixed with urea nitrate and ammonium carbonate salts. // Russian Journal of Applied Chemistry - Moscow, 2007. - vol. 80, N 11. - pp. 1973-1976. (N 12, Springer, IF – 0,287).

107. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. - М.: Химия, 1991. - 240с.
108. Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И., Войтенко А.И. Бескислотные технологии переработки Белорусских фосфоритов. // Вестник Национальной АН Белоруссии. - Минск, 2009. - № 2. - С.97-104.
109. Можейко Ф.Ф., Поткина Т.Н., Гончарик И.И. Комплексные гранулированные удобрения на основе активированной фосфоритной муки // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2007. - т.84, № 5. - С.225-232.
110. Чернякова Р.М., Балапанова Б.С., Джусипбеков У.Ж. Гранулированное фосфорное удобрение на основе фосфоритной муки Каратау. // Известия МОН РК, НАН Республики Казахстан. Серия химическая. – Алматы, 2002. - №2. – С.103-107.
111. Патент РУз IAP 02710. Способ получения гранулированных фосфорсодержащих сложносмешанных удобрений. / Ш.С.Намазов, Е.А.Толстов, А.Р.Сейтназаров, З.С.Салимов, Х.Ч.Мирзакулов, В.Д.Соколов, Б.М.Беглов, Л.А.Евдокимов, Ф.Н.Ишанов, Р.Я.Якубов, С.М.Таджиев, Р.Раджабов, Б.С.Закиров // Расмий ахборотнома. - 2005. - №3.
112. Намазов Ш.С., Якубов Р.Я., Сейтназаров А.Р., Мусаева С.А., Беглов Б.М. Гранулирование тукосмесей из бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов и аммонийных солей методом прессования. // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2005. –т.82, №4. – С.163-168.
113. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Комплексные гранулированные удобрения на основе механохимической активации фосфоритовой муки в присутствии азотных и калийных солей. // Химическая

промышленность. - Санкт-Петербург, 2012. т.89, №1 - С.1-7.
114. Хузиахметов Р.Х. Физико-химические основы переработки нетрадиционного агрорудного сырья на пролонгированные комплексные минеральные удобрения: Дисс….докт. техн. наук. - Казань, 2017. – 294 с.
115. Замятина Ф.Ф. Исследование химизма образования лимонно-растворимой формы P_2O_5 из апатитового концентрата спеканием с сульфатами натрия и магния: Автореф. дисс. … канд. тех. наук. – М., 1955. – 8 с.
116. Брицке Э.В., Ионасс А.А. Плавленые фосфаты // Исследования по прикладной химии. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. - С. 58-66.
117. Бердимуратов О.Б. Производство минеральных удобрений и их применение в условиях Каракалпакской АССР. Изд-во Каракалпакстан. -Нукус, 1985. - 24 с.
118. Бауатдинов С. Азотносернокислотная переработка фосфоритов Каракалпакии на сложное концентрированное удобрение: Дисс. … канд. техн. наук. – Ташкент ИХ АН РУз, 1978. – 149 с.
119. Ромодина Л.В. Частично разложенный фосфорит, его свойства и применение: Афтореф. дисс. ... канд. с-х. наук. М., 1981. – 17 с.
120. Останин А.И. Агрохимическое обоснование производства и применения фосфорных удобрений пониженной растворимости: Автореф. дисс. ... докт. с.-х. наук. М., 1987. - 45 с.
121. Шукурова С.С. Разработка технологии получения фосфорсодержащих удобрений на основе низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов и Гулиоба: Дисс. ... канд. техн. наук. – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2006. – 177 с.
122. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Одинарные фосфорные удобрения, получаемые фосфорнокислотной активацией фосфатного сырья

Кызылкумского месторождения. Сообщение 1. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2002. - №6. - С.10-13.
123. Каноатов Х.М. Сейтназаров А.Р.Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Одинарные фосфорные удобрения, получаемые фосфорнокислотной активацией фосфатного сырья Кызылкумского месторождения. Сообщение 2. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2007. - №4. – С.5-10.
124. Каноатов Х.М. Технология получения одинарных фосфорных удобрений путём фосфорнокислотной активации фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Ташкент ИОНХ АН РУз, 2010. – 27 с.
125. Ангелов А.И., Казак В.Г., Борисов В.М., Ангелова М.А. Технология димонофосфата кальция с использованием бедных желваковых фосфоритов // Химическая промышленность. - Москва, 1996. - № 1. - С. 7-12.
126. Ангелов А.И., Альмухаметов И.А., Казак В.Г, Коршунов В.В. Промышленное освоение производства димонофосфата кальция // Химическая промышленность. - Москва, 1999. - № 11. С. 695-699.
127. Альмухаметов И.А. Разработка и промышленное освоение технологии димонофосфата кальция: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - М.: ОАО НИУИФ. 2000. - 20 с.
128. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Одинарные фосфорные удобрения на основе продуктов взаимодействия сульфокальцийфосфатной пульпы с фосфатным сырьем Центральных Кызылкумов // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2007. - №3. – С.6-10.
129. Алимов У.К. Разработка технологии получения фосфорных и азотнофосфорных удобрений из фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2010. – 26 с.

130. Реймов А.М., Эркаев А.У., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч. О процессе разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов неполной нормой азотной кислоты. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2001. - №3. – С.64-66.
131. Реймов А.М., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Азотно- фосфорно-кальциевые удобрения на основе разложения рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов неполной нормой азотной кислоты. // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2002. - №5. – С.50-52.
132. Реймов А.М. Разработка технологии получения нитрокальций-фосфатных и нитрокальцийсульфофосфатных удобрений на основе разложения Кызылкумских фосфоритов при пониженной норме азотной кислоты: Автореф. дисс. … канд. техн. наук. – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2004. – 23 с.
133. Раджабов Р.Р. Опытно-промышленная установка для получения нитрокальцийфосфатного удобрения. // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2006. - №3. - С.5-11.
134. Патент UZ №IAP 04239. Способ получения сложного удобрения. / Ш.С.Намазов, Р.Раджабов, Р.Якубов, Ш.И.Салихов, А.М.Реймов, Б.М.Беглов, Б.С.Закиров, С.М.Таджиев. // Бюлл. №10, 2010.
135. Бауатдинов Т.С. Разработка технологии получения фосфорсодержащих удобрений на основе химической активации фосфоритов и глауконитов Каракалпакстана: Автореф. дисс. … доктора философии (PhD). – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2008. – 45 с.
136. Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Бауатдинов С., Сейтназаров А.Р. Изучение процесса сернокислотной активации Каракалпакских фосфоритов // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2011. – №4. – С. 12-14.
137. Бауатдинов Т.С., Таджиев С.М., Бауатдинов С., Сейтназаров А.Р. Азотнокислотная активация Каракалпакских фосфоритов // Химический Журнал Казахстана. - Алматы, 2011.–№4. – С. 155-159.
138. Беремжанов Б.А., Покровская Ю.А., Гетьманов В.А. // Химия и химическая технология. – Москва, 1976. - вып. 20. - С. 136-139.
139. Курбанов Ж.Х., Бадалова О.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Химическая активация минерализованной массы с помощью растворов аммонийных солей. // Электронный научный журнал (Новосибирск). Universum, Технические науки. – Новосибирск, 2018. – №9(54). – URL: http: //7universum.com/ru/tech/archive/item/ 6342.
140. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Химическая активация рядовой фосфоритовой муки Чилисайского месторождения. // Доклады АН РУз. – 2010. - №3 - С. 67-71.
141. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Жумаев М.Ш. Химическая активация фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов расплавом карбамида. // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2014. - №3. - С.5-8.
142. Курбаниязов Р.К. Технология сложного азотнофосфорного удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов Центральных Кызылкумов: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Ташкент ИОНХ АН РУз, 2005. - 24с.
143. ПатентUZ IAP 04527. Способ получения азотнофосфорного удобрения / Ш.С.Намазов, Б.Б.Ботиров, В.В.Пак, Ш.И.Салихов, А.М.Реймов, Р.Якубов, Б.М.Беглов, Р.К.Курбаниязов, Н.Н.Пирманов, Б.С.Закиров. // Бюлл. №7, 31.07.2012.
144. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Бауатдинов С. Азотнофосфорное удобрение на основе плава аммиачной селитры и фосфоритовой муки Худжакульского и Ходжейлийского месторождений Каракалпакстана. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2015. - №1. - С. 68-73.

145. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Фосфатизированная аммиачная селитра на основе её расплава и фосфоритов Назарханского месторождения Каракалпакстана. // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2015. - №2. - С. 5-10.
146. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритов Чукай-Тукайского месторождения. // Доклады АН РУз. - Ташкент, 2017. - №2. - С.39-42.
147. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Курбаниязов Р.К., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плав аммиачной селитры фосфоритовой муки Чилисайского месторождения. // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2012. - т.89, №7. - С. 327-332.
148. Turdaliev U.M., Namazov Sh.S., Reymov A.M., Beglov B.M., Mirsalimova S.R. Modificated ammonium nitrate based on its melt and bentonic clay // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2016. - №1-2. - pp. 85-97.
149. У.М.Турдиалиев, Ш.С.Намазов, А.М.Реймов, С.Р.Мирсалимова, Б.М.Беглов Влияние исходной влажности бентонита на свойства аммиачной селитры, содержащей его в качестве добавки // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2015. –т.92, №6. - С. 280-288.
150. Намазов Ш.С, Турдиалиев У.М., Ортикова С.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Получение термостабильной аммиачной селитры на основе её плава и бентонитовых глин Узбекистана // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, т.93, 2016. -№1. - С.1-14
151. Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С, Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Беглов Б.М. Термостабильная аммиачная селитра с добавкой бентонитовых глин Узбекистана. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2017. - т.94, №6. - С.271-285.

152. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Бауатдинов С., Закиров Б.С. Термостабильная аммиачная селитра с добавкой бентонита Бештюбинского месторождения. // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2015. – т.92, №6. - С. 265-271.
153. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Аммиачная селитра с добавкой бентонита Крантауского месторождения. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2015. - №3. - С. 66-72.
154. Турдиалиев У.М. Технология получения неслёживающейся и взрывобезопасной аммиачной селитры на основе её плава и бентонитовых глин: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. – Ташкент: ИОНХ АН РУз, 2018. – 61 с.
155. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. - М.: АН СССР, 1947. – 239 с.
156. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / М.Е. Позин., Б.А. Копылёв., Е.С. Тумаркина., Г.В. Бельченко – Л.: Госхимиздат, 1963. - 376 с.
157. Ганиханова Ф.Ф., Беглов В.М. Нерастворимый остаток фосфоритов Каратау и Узбекистана. Труды. ТашПИ, «Хим. и хим. технология». – 1969. - вып. 55. - С.8-12.
158. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. – 218 с.
159. ГОСТ 30181.4-94. Минеральные удобрения. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах (метод Деварда).
160. Галадзе Л.Б. Разработка способов улучшения качества гранул фосфорсодержащих удобрений на основе изучения физико-химических условий их получения: Дисс. канд. техн. наук. – М.: НИУИФ, 1979. - С. 65-66.
161. MATCH!® Phase identification from Powder Diffraction (Crystal Impact, GbR, Bonn, Germany, 2015).

162. NETSCH Proteus Thermal Analysis® . Drits, V. A., Zviagina, B. B., McCarty, D. K., Salyn, A. L., American Mineralogist, 2010. - N95. - 348p.
163. Николаев Н.В. Глауконит в схеме аутогенного минералообразования. В кн. Проблемы современной металлогении и осадочных полезных ископаемых. - Новосибирск, «Наука». – 1977. – 320 с.
164. Лазаренко Е.К. Вопросы номенклатуры и классиф. Глауконита. В кн.: Вопросы минералогии осадков. - Львов: Львовский университет, 1956. – С. 345-379.
165. Курбаниязов К.К. и др. Глауконитовые и глауконитосодержащие пески и песчаники на территории КК АССР и пути их использования. Фонд КИЕН КК ФАН, 1987.
166. Döbelin, N., Kleeberg, R., «Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement programBGMN», Journal of Applied Crystallography. – 2015. - №48. – pp. 1573-1580.
167. Николаева Н.В., Матюлина Н.С., Сравнит. гран. анализ зерен глауконита и вмещающих пород. Литология полезных ископаемых. // 1981. - №4. – С. 114-124.
168. D.O. Allaniyazov, S. Bauatdinov, T.S. Bauatdinov, A.U. Erkaev, S.A. Talipov, Studying by the modern physical and chemical methods of mineralogical compositions of raw materials and concentrates of the glaukonit of the Krantau origin. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Vienna 2018. - №11-12. - pp.30-35.
169. Д.О. Алланиязов, А.У. Эркаев, С. Бауатдинов, Исследование процесса получения сложных удобрений на основе глауконитов и фосфоритов Каракалпакстана // Республиканская научно-практическая конференция // Эффективность использования местных минералов при восстановления деградированных почв» Нукус, 18-19 октября 2018. С 122-125.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЕ

- ✓ Гл - Глауконит
- ✓ ФМ – Фосфоритная мука
- ✓ СЭМ – Сканирующий электронный микроскоп
- ✓ ТГ-ДСК–Термогравиметрический дифференциально сканирующий калориметр
- ✓ ОЭС - Оптической эмиссионной спектроскопия
- ✓ ИСП индуктивно связанная плазма.
- ✓ ЭДР - Энергетический дисперсионный рентген анализатор
- ✓ Т:Ж - Твердый жидкий
- ✓ ПАА - Поли акрил амид, поверхностно активное вещество
- ✓ ГК - Гуминовые кислоты
- ✓ ГМК - Гиматомелановые кислоты
- ✓ ФК - Фульвокислоты
- ✓ АС - Аммиачная селитра
- ✓ РК – фосфорнокалийные
- ✓ NPK – Азот фосфор калий
- ✓ МАФ – Моно аммоний фосфат
- ✓ АФ - Аммофос

Алланиязов Давран Оразымбетович

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ КАРАКАЛПАКСТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Монография

Нукус — 2026
«Фарма Принт Нукус»

Редактор: Давлетмуратов А.
Тех.редактор: Давлетмуратов А., Атабаев К.

Реестр №X-25243 от 18.11.2023

Подписано в печать 25.06.2026 г. Формат 60x84 1/16.
Печать офсетная. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Кегль 11. Объем 11,5 п.л. Тираж 100 штук. Заказ № B-44.

Издательство «Фарма Принт Нукус»
Адрес: 230100, г. Нукус, ул. Т.Кайыпбергенова, 54

Отпечатано в типографии ООО «FARMA PRINT NUKUS».
г.Нукус, ул. Т.Кайыпбергенова, 54