

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К/Т.14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

СЕЙТНАЗАРОВ АТАНАЗАР РЕЙПНАЗАРОВИЧ

**ПАСТ НАВЛИ ФОСФОРИТЛАРНИ КИМЁВИЙ ВА
МЕХАНОКИМЁВИЙ ФАОЛЛАШТИРИШ УСУЛЛАРИ БИЛАН
БИРЛАМЧИ ФОСФОРЛИ ВА КОМПЛЕКС ЎҒИТЛАР ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2015 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович Паст навли фосфоритларни кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш усуллари билан бирламчи фосфорли ва комплекс ўғитлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш.....	3
Сейтназаров Атаназар Рейпназарович Разработка технологии получения одинарных фосфорных и комплексных удобрений методами химической и механохимической активации низкосортных фосфоритов.....	29
Seitnazarov Atanazar Development of single phosphoric and complex fertilizers technology by chemical and mechanochemical activation of low-grade phosphorites.....	55
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	80

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К/Т.14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

СЕЙТНАЗАРОВ АТАНАЗАР РЕЙПНАЗАРОВИЧ

**ПАСТ НАВЛИ ФОСФОРИТЛАРНИ КИМЁВИЙ ВА
МЕХАНОКИМЁВИЙ ФАОЛЛАШТИРИШ УСУЛЛАРИ БИЛАН
БИРЛАМЧИ ФОСФОРЛИ ВА КОМПЛЕКС ЎҒИТЛАР ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2015 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.09.2014/В2014.5.Т281 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.iopx.uz) ва «Ziynet» таълим ахборот тармоғида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Беглов Борис Михайлович

техника фанлари доктори, профессор,
Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси академиги

Расмий оппонентлар:

Тухтаев Сайдахрал

техника фанлари доктори, профессор,
Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси академиги

Исмоилов Насрулла Патхуллаевич

техника фанлари доктори, профессор

Жуманиязов Махсуд Жаббиевич

техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

«Ўзоғирнефтгазкимёлойиха» институти

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти ва Тошкент Давлат техника университети ҳузуридаги 16.07.2013.К/Т.14.01 рақамли Илмий кенгашнинг «__» _____ 2015 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: iopxanguz@mail.ru).

Докторлик диссертацияси билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60).

Диссертация автореферати 2015 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2015 йил «__» _____ даги № _____ рақамли реестр баённомаси).

Б.С. Закиров

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш раиси, к.ф.д.

А.М.Реймов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш котиби, т.ф.д.

С.С. Хамраев

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш ҳузуридаги илмий
семинар раиси, к.ф.д., профессор

Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. XXI асрда аҳолининг ўсиш суръати озиқ-овқат ишлаб чиқариш суръатига нисбатан ошиши ва қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари учун зарур бўлган энергия манбалари, чучук сув захиралари, экинга яроқли ерлар каби ресурсларнинг кескин қисқариши жаҳон миқёсида озиқ-овқат муаммосини кескин кучайтирди. Ўзбекистон қишлоқ хўжалигида фойдаланиш учун мўлжалланган 25,73 млн. га ер майдони мавжуд бўлиб, ундан 3,73 млн. га суғориладиган ерлардир. Ушбу суғориладиган ер майдонларида қишлоқ хўжалик маҳсулотларининг 97 %-дан ортиғи етиштирилади. Қишлоқ хўжалиги экинларидан юқори ва сифатли ҳосил етиштиришнинг асосий омили минерал ўғитлардан кенг фойдаланиш ҳисобланади. Шунинг учун қишлоқ хўжалигининг минерал ўғитлар билан таъминланиши ниҳоятда муҳим аҳамият касб этади.

2014 йилда Ўзбекистон кимё саноати корхоналарида 942,8 минг тонна азотли, 133,8 минг тонна фосфорли ва 96,4 минг тонна калийли (100% озуқа компонентлари ҳисобида) ўғитлар ишлаб чиқарилди. Республика қишлоқ хўжалигининг эҳтиёжи эса, йилига минерал ўғитлар кўринишида 839,58 минг тонна N, 525,21 минг тонна P₂O₅ ва 278,92 минг тонна K₂O ни ташкил этади. Республикада табиий калий тузларининг бой захиралари мавжуд. Ҳозирги кунда Дехқонобод калийли ўғитлар заводи қурилишининг иккинчи навбати тугалланди. Корхонанинг умумий ишлаб чиқариш қуввати йилига КСI кўринишида 360 минг тонна K₂O ни ташкил этади.

Ўзбекистонда фосфорли ўғитлар ишлаб чиқариш учун асосий фосфат хом ашё манбаи Марказий Қизилқум (МҚ) фосфоритлари ҳисобланади. МҚ фосфоритлари фосфор миқдори камлиги (16,2% P₂O₅), карбонат миқдори кўплиги (17,7% CO₂) ва кальций модули кўрсаткичининг юқорилиги билан (СаО : P₂O₅ – 2,85) тавсифланади. Бу хом ашё сульфат кислотали экстракция ва нитрат кислотали парчалош учун амалий жиҳатдан яроқсиздир. Бу хом ашёдан сифатли ўғит олиш учун Қизилқум фосфорит комбинати (ҚФК) термик бойитишни амалга оширди. Аммо бу бойитиш усули кўп босқичдан иборат, ундан ташқари бойитиш жараёнида кўп миқдорда фосфорли чиқиндилар ҳосил бўлади. Шу сабабдан, МҚ фосфоритларини бойитишнинг ва қайта ишлашнинг янги ва самарали усуллари ишлаб чиқиш жуда муҳимдир.

Таъкидлаш лозимки, бир компонентли фосфорли ўғитларни кузги шудгор олдидан қўлланилганда юқори самара беради. Агрокимё мутахассислари маълумотига кўра, ғўза экинига фосфорли ўғитлар йиллик меъёрининг 60-70 %-ини кузги шудгор олдидан, бошоқли дон экинларига эса 100 %-ини солиш лозим. Шунинг учун бир компонентли фосфорли ўғитлар олишнинг янги технологияларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эгадир.

Бутун дунёда фосфорли ўғитларни ишлаб чиқариш технологиялари сифатли фосфат хом ашёни қайта ишлашга асосланган. Бундай хом ашёлар дунёнинг бир нечта мамлакатадагина (Россия, АҚШ, Шимолий-Ғарбий

Африка ва Яқин Шарқ) мавжуд бўлиб, аммо уларнинг захиралари тугаб бормоқда. Шу боис, бутун дунёда паст навли фосфорит хом ашёларини кенг қўламда саноатга жалб этиш кузатилмоқда. Бу жиҳатдан, фосфат хом ашёсини энг кам чиқим билан хом ашёдаги P_2O_5 нинг ўсимлик ўзлаштира олмайдиган шаклини ўзлаштира оладиган шаклига ўтказиш имконини берадиган механик, термик, кимёвий, механохимёвий ва микробиологик фаоллаштириш усуллари истиқболли ҳисобланади.

Ҳозирда фосфорли ўғитлар ишлаб чиқариш ҳажмини кўпайтириш мақсадида ҚФКда таркибида ўртача 26% P_2O_5 тутган ювиб куйдирилган фосфоконцентратни (ЮКФК) ишлаб чиқариш қуввати йилига 400 минг тоннадан 716 минг тоннага оширилди. Ушбу янги турдаги ЮКФК хоссаларини аниқлаш ва уни экстракцион фосфор кислотаси (ЭФК) ҳамда аммофос, диаммофос ва бирламчи фосфорли ўғитларга қайта ишлашнинг мақбул шароитларини топиш вазифаси келиб чиқди.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ – 1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисидаги» ва 2013 йил 27 майдаги ПҚ – 1975-сон «Фосфорит хомашёси ишлаб чиқаришни кенгайтириш чора-тадбирлари тўғрисидаги» қарорларидан келиб чиққан ҳолда маҳаллий фосфат хом ашёларини қайта ишлашнинг илғор инновацион технологияларини саноатга тадбиқ этиш орқали экспортга мўлжалланган рақобатбардош маҳсулотлар ҳажмини ва ассортиментини кенгайтириш, уларнинг таннархини камайтириш борасидаги белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация иши хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Диссертация иши 2009-2011 йиллардаги Давлат илмий-техник дастури ДИТД-6 – «Республика минерал хом ашё ресурслари, кимё, озиқ-овқат, енгил саноат ва қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари ҳамда чиқиндиларини ресурстежамкор экологик хавфсиз технологияларини ишлаб чиқиш, қайта ишлаш, сақлаш ва фойдаланиш» Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мос равишда бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Дунёнинг етакчи илмий марказларида, жумладан, Florida Industrial and Phosphate Research Institute (АҚШ), Fertilizer Research Institute (Польша), Engineering Dobersek GmbH (Германия), University of Science and Technology (Хитой), The Chemical Society of Japan (Япония), Department of Chemistry (Ҳиндистон), Department of Chemical Engineering (Иордания), Department of Mining & Metallurgical Engineering (Эрон) ҳамда Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот институти (Россия) фосфат хом ашёсини бирламчи ва комплекс ўғитларга қайта ишлаш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Florida Industrial and Phosphate Research Institute ва Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот марказлари томонидан бойитишнинг энг самарали усули флотация қўлланилиб, унда таркибида таллол мойи,

иккиламчи мойли гудрон, оксидланган петролатум ва техник мой кислоталари тутган совунланган аралашма ёрдамида апатит рудасидаги кўшимчалардан фосфат минералини ажратиб олиш аниқланган; Department of Chemical Engineering (Иордания) ва Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот марказларида (Россия) фосфоритларни бойитиш учун термик усул қўлланилган, бунда фосфат рудаси 950°C да куйдириш, натижада ҳосил бўлган эркин ҳолатдаги кальций оксидини сув ёрдамида оҳак сутига айлантириш ва уни фосфат хом ашёсидан ажратиш ҳисобига фосфор микдори ортиши кўрсатилган; Механокимё ва қаттиқ жисмлар кимёси институтида (Россия) фосфат хом ашёсини механик ва механокимёвий фаоллаштириш ёрдамида фосфат заррачаси структурасининг деформацияланиши, кристалл ўлчамларининг камайиши, аморфланиши ва солиштирма юзасининг ортиши натижасида хом ашёдаги фосфор ўсимлик ўзлаштира оладиган шаклга ўтиши аниқланган.

Паст навли фосфат хом ашёсини фосфорли ўғитларга қайта ишлашнинг кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш усуллари устувор йўналишлардан ҳисобланиб, жаҳон миқёсида ушбу усулларни қўллаш орқали кенг ассортиментдаги фосфорли ва комплекс ўғитлар олиш бўйича илмий-тадқиқот ишлари фаол олиб борилмоқда.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник адабиётда МҚ фосфоритларини минерал кислоталар билан кимёвий бойитиш бўйича катта ҳажмдаги маълумотлар манбаи мавжуд (Набиев М.Н., Кармышов В.Ф., Амирова А.М., Мадалиева С.Х., Паганяс И.К., Пягай А.Г., Таджиев С.М., Намазов Ш.С.). Лекин Қизилқум фосфоритларидан карбонатларни ноорганик кислоталар эритмалари билан ажратиб олишга бўлган уринишлар ижобий натижаларни бермаган. Бу кислоталар бир вақтнинг ўзида фосфат минералини парчалайди. Органик кислоталар эса фосфат минералига таъсир қилмасдан фосфат хом ашёсидан карбонатни ажратиб олишни таъминлайди. Адабиётда МҚ фосфоритларини бойитиш учун органик кислоталардан фойдаланиш бўйича изланишлар ўтказилмаган.

Фосфоритларни фосфоркислотали фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ўғитларни олиш жараёни Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот институти ва Мелеузовск «Минудобрения» ОАЖда (Россия) ўрганилди. Бу ишларда апатит концентратидан олинган фосфор кислотаси ва желвак туридаги: Вятско-Камск, Егоревск, Чилисой ва Ашин конларидаги фосфоритлар ишлатилган. Натижалар саноат-тажриба синовлари билан тасдиқланган, лекин ишлаб чиқаришга ҳали жорий этилмаган. Адабиётда МҚ фосфоритларини фосфоркислотали фаоллаштириш ва фаоллаштириш маҳсулотларини кислотали термик ишлов бериш бўйича систематик ишлар йўқ. Шунингдек, мазкур турдаги хом ашё учун аммофосфат технологиясини қўллаш ҳам мавжуд эмас.

Паст навли фосфат хом ашёсини қайта ишлашда механокимёвий усуллар қишлоқ хўжалигини арзон фосфорли ўғитлар билан таъминлаш масаласини муваффақиятли ечиш имконини беради. Механокимёвий фаоллаштиришнинг моҳияти хом ашёни кимёвий реагент иштирокида чуқур

майдалашдан иборат. Ҳозирги вақтда дунёнинг баъзи мамлакатларида шу каби тадқиқотлар ўтказилмоқда (Чайкина М.В., Кочетков С.П., Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Янева В., Лембриков В.М., Можейко Ф.Ф., Естекова К.Ж., Паудерт Р., Pawelczyk A., Ibrahim S.S.). Бироқ бу жаҳон тажрибасини Ўзбекистоннинг муайян шароитига тўғридан-тўғри қўллаб бўлмайди (ҳар бир фосфорит кони ўзига хос ҳамда битта турдаги фосфорит учун олинган маълумотни бошқасига тўғридан-тўғри ўтказиш мумкин эмас). Ҳар бир турдаги хом ашё учун фаоллаштиришнинг мақбул шароитларини танлашда махсус тадқиқотлар талаб қилинади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Иш 2006-2008 йилларда ДИТД-6 га киритилган А-6-120 рақамли «Маҳаллий Марказий Қизилқум фосфоритлари асосида концентранган мураккаб азотфосфорли ва соф фосфорли ўғитлар олишнинг чиқиндисиз технологиясини ишлаб чиқиш»; 2009-2011 йиллардаги ФА-6-ТО50 рақамли «Паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини амалдаги технологияга жалб қилиш билан ресурстежамкор технологиясини ишлаб чиқиш»; 2012-2014 йилларда ФА-А12-Т171 рақамли «Марказий Қизилқум фосфоритларини кимёвий бойитишнинг самарадор, ресурстежамкор технологиясини ишлаб чиқиш ва юқори концентрацияли фосфорли ўғитлар олиш»; 2006-2007 ва 2010-2011 йилларда Фундаментал тадқиқотларни қўллаб-қувватлаш Давлат фонди дастурига киритилган 112-06 рақамли «Марказий Қизилқум фосфоритларидаги ўсимлик ўзлаштира олмайдиган шаклдаги фосфорни кислотасиз усулларда ўсимлик ўзлаштира оладиган шаклга ўтказишнинг илмий асосларини ишлаб чиқиш» ва 37-10 рақамли «Марказий Қизилқум фосфоритларини кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш усуллари билан дондорланган мураккаб-аралаш комплекс ўғитлар олиш жараёнининг физик-кимёвий асосларини ишлаб чиқиш» лойиҳаларига ҳамда 2013-2015 йилларда «Аммофос-Максам» АЖ билан 25.04.2013 йилда тузилган 13-24 рақамли «Таркибида 26% P_2O_5 бўлган ювиб куйдирилган фосфорит концентратини фосфорли комплекс ўғитларга қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш» хўжалик шартномасига мос равишда бажарилди.

Тадқиқотнинг мақсади Марказий Қизилқум фосфоритларини органик кислоталар билан бойитиш ҳамда уларни кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ва комплекс ўғитлар олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

Қўйилган мақсадга эришиш учун қуйидаги **вазифаларни** ечиш талаб этилди:

МҚ фосфоритларини сирка ва чумоли кислоталари билан бойитишнинг мақбул шароитларини топиш. МҚ фосфоритларини органик кислоталар билан бойитишнинг технологик тизимини ишлаб чиқиш;

кимёвий бойитилган концентратни қайта ишлаш асосида NP , PK ва NPK ўғитлар олиш жараёнларини тадқиқ этиш;

МҚ фосфоритларини фосфоркислотали фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ўғитлар олиш жараёнини ўрганиш. Жараённи олиб боришнинг мақбул параметрларини топиш;

МҚ фосфоритларини экстракцион фосфор кислотаси билан парчалаш орқали аммофосфат олиш жараёнини ўрганиш;

25 ва 50°C ларда $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ сув-туз учлик системаларида фаза мувозанатини тадқиқ этиш;

Қизилқум кони фосфат хом ашёсини азотли ва калийли тузлар ёрдамида кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш жараёнларини ўрганиш. Пресслаш ва намлик иштирокида жадал аралаштириш усули билан мураккаб ўғитлар аралашмалари асосида донаторланган комплекс ўғитлар олиш;

янги турдаги ювиб куйдирилган фосфоконцентратнинг хоссаларини аниқлаш ҳамда ундан экстракцион фосфор кислотаси, бирламчи фосфорли ва комплекс ўғитлар олишнинг мақбул шароитларини топиш;

ўғитлар олиш шароитларини йирик кўламда синовдан ўтказиш, олинган ўғитларнинг товар ва агрокимёвий хоссаларини аниқлаш;

таклиф қилинган ўғитлар ишлаб чиқаришининг технологик тизими, моддий баланси ва регламентини ишлаб чиқиш, шунингдек уларни ишлаб чиқаришнинг самарадорлигини баҳолаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида МҚ фосфоритлари, сирка ва чумоли кислоталари, кимёвий бойитилган фосфоконцентрат, ЭФК, сульфат кислотаси, трикальцийфосфат, азотли ва калийли тузлар, ЮКФК, бирламчи фосфорли ва комплексли ўғитлар олинди.

Тадқиқотнинг предмети – МҚ паст навли фосфоритларини бойитиш ҳамда кимёвий ва механокимёвий усуллар билан бирламчи фосфорли ва комплекс ўғитларга қайта ишлаш жараёнлари.

Тадқиқотнинг усуллари. Таҳлилнинг кимёвий ва физик-кимёвий усуллари.

Диссертация тадқиқотининг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

сирка ва чумоли кислоталарининг МҚ фосфат хом ашёсидаги карбонатларни тўлиқ ажратиб бериш хоссаси аниқланган;

МҚ фосфат хом ашёсини фосфоркислотали фаоллаштиришнинг мақбул шароитлари аниқланиб, кўп миқдорда ўзлашувчан ва сувда эрувчан P_2O_5 тутган бирламчи фосфорли ва аммофосфатли ўғитлар олиш технологиялари яратилган;

аммоний тузларининг трикальцийфосфатга нисбатан эритувчилик хоссаси бўйича янги маълумотлар олинган ва МҚ фосфоритларини кимёвий ва механокимёвий фаоллаштиришнинг илмий асослари яратилган;

МҚ фосфоритларининг ҳар хил минерал тузлар билан бўлган аралашмаларини механокимёвий фаоллаштириш натижасида, улар орасида хом ашёдаги ўзлашувчан фосфор миқдорининг ортиб бориш қатори (карбамид → калий хлориди → карбонатнинг аммоний тузлари → аммоний

хлориди → аммоний нитрати → калий фосфати → аммоний сульфати → мочевина нитрати) аниқланган.

Ўғитларни донадорлаш учун пресслаш ва намлик иштирокида жадал аралаштириш усуллари ишлаб чиқилган;

ЮКФК хом ашёсининг физик-кимёвий ва физик-механик хоссалари бўйича янги маълумотлар олинган;

физик-кимёвий тадқиқотлар асосида янги турдаги ЮКФКни ЭФК, аммофос ва диаммофосга қайта ишлашнинг мақбул шароитлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қўйидагилардан иборат:

МҚ фосфоритларини сирка кислотаси билан бойитиш жараёнини амалга ошириш хом ашёдаги кальций модулини кескин пасайтириш ва шу билан бу хом ашёни қайта ишлашда сульфат кислота сарфини сезиларли қисқартириш имконини беради. Бунда сирка кислотаси қайта тикланади, қўшимча маҳсулот сифатида эса халқ хўжалигининг ҳар хил жабҳаларида қўлланиладиган тоза гипс олинади;

МҚ фосфоритларини фосфор кислотаси билан кимёвий фаоллаштириш технологиясини ишлаб чиқаришга жорий қилиш қишлоқ хўжалигининг кузги шудгорга солиш учун зарур бўлган бирламчи фосфорли ўғитларга бўлган талабини таъминлайди;

фосфат хом ашёсини механокимёвий фаоллаштириш ҳозирги вақтда чиқинди омборига чиқариб ташланадиган минераллашган масса деб аталувчи энг паст навли фосфат хом ашёни самарали фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришига жалб қилиш имконини беради;

МҚ фосфоритларини бойитишнинг ўзгартирилган технологияси бўйича олинган янги ЮКФК билан олиб борилган тадқиқотлар уни йирик тоннажли ЭФК ва аммофос ишлаб чиқаришига жалб қилиш имконини берди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олинган натижалар ишончли, чунки ишда тадқиқотнинг замонавий физик-кимёвий усуллари қўлланилган. Лаборатория тажрибалари натижалари эса йириклаштирилган ва тажриба-саноат синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Ишнинг илмий аҳамияти шундан иборатки, МҚ фосфоритларидан карбонатларни органик кислоталар билан танламали равишда ажратиб олишнинг илмий асосини яратишдан; фосфат хом ашёсини кимёвий ва механокимёвий фаоллаштиришда ундаги фосфорни ўсимлик ўзлаштира олмайдиган шаклдан ўсимлик ўзлаштира оладиган шаклга айланиш механизмини очиб беришдан; аммоний тузлари иштирокида трикальцийфосфатнинг эрувчанлигини ошиши исботидан иборат.

Ишнинг амалий аҳамияти шундан иборатки, фосфат хом ашёсидаги карбонатларни органик кислоталар билан ажратиб олиш, хом ашёни қайта ишлашда кетадиган сульфат кислотаси сарфини кескин камайтиради. Фосфат хом ашёсини фосфор кислотаси билан кимёвий фаоллаштириш қишлоқ хўжалигининг кузги шудгорга солиш учун зарур бўлган бирламчи фосфорли ўғитларга бўлган талабини қаноатлантиради. Фосфат хом ашёсини кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш, ҳозирда фосфат хом ашёсини ишлаб

чиқаришида чиқинди ҳисобланган, паст навли фосфат хом ашё ҳисобланган минераллашган массани фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришига жалб қилиш имконини беради. ЮКФКни ўрганиш уни йирик тоннажли ЭФК ва аммофос ишлаб чиқаришига жалб қилиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. МҚ фосфоритларини минерал тузлар иштирокида механокимёвий фаоллаштириш йўли билан мураккаб аралаш ўғитлар олиш бўйича ишлаб чиқилган янги технологияга Интеллектуал мулк агентлиги томонидан Ўзбекистон Республикаси патенти («Таркибида фосфор бўлган донадор мураккаб қўшма ўғитларни олиш усули», №IAP 02710) берилган;

янги турдаги ЮКФКни сульфат кислотаси билан экстракция қилишнинг мақбул технологик параметрлари аниқланган ва «Аммофос-Максам» акционерлик жамиятида тадбиқ этилган. Унга кўра, 2015 йилнинг дастлабки беш ойи мобайнида мазкур технологик режим бўйича 154,4 минг тонна янги ЮКФК қайта ишланиб 100% P₂O₅ ҳисобида 26,8 минг тонна ЭФК ишлаб чиқарилди. Олинган ЭФК асосида 84,2 млрд сўмлик 25,9 минг тонна аммофос, 29,4 минг тонна супрефос-NS, 23,6 минг тонна PS-Агро ва 26,3 минг тонна бойитилган суперфосфат ўғитлари ишлаб чиқарилди («Аммофос-Максам» акционерлик жамиятининг 2015 йил 20 майдаги далолатномаси ва 2015 йил 28 майдаги 1828/С-сон маълумотномаси).

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг материаллари куйидаги Халқаро ва Республика илмий-амалий конференцияларда, симпозиумларда: «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов» (Тошкент, 2006); аспирант, докторант ва тадқиқот изланувчилар (Тошкент, 2007); «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» (Тошкент, 2007); «ЛОМОНОСОВ» талабалар, аспирантлар ва ёш олимлар (Москва, 2008, 2010, 2011, 2013); «Высокотехнологичные разработки – производству» (Тошкент, 2008); ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти 75 йиллигига бағишланган «Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана» (Тошкент, 2008); «Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар» (Фарғона, 2009); ТИИ ТјумДМДУ нинг 15 йиллигига бағишланган ёш олимлар ва талабаларнинг «Инновации. Интеллект. Культура» (Тобольск, 2009); «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» (Навоий, 2010); «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике» (Тошкент, 2010); «Проблемы развития малого бизнеса, основанного на научных достижениях и инновационных технологиях, взглядом молодых ученых» (Тошкент, 2011); «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» (Навоий, 2011); «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Ургенч, 2011); «Стратегия развития науки и технологии в XXI веке» (Тошкент, 2011);

«Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли» (Навоий, 2012); «Инновация-2012» (Тошкент, 2012); «Состояние и перспективы инновационных разработок в области технологии неорганических веществ и химизации сельскохозяйственного производства» (Тошкент, 2013); Кимё ва кимё технологияси бўйича талабалар, аспирантлар ва ёш олимлар (Киев, 2014); «The First European Conference on Chemical Sciences» (Vienna, 2015); 2015 йил 25 майда Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти, Тошкент давлат техника университети ҳузуридаги 16.07.2013.К/Т.14.01 рақамли Илмий кенгаш қошидаги 02.00.13 - Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси ихтисослиги бўйича илмий семинарда муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши. Диссертация материаллари бўйича 56 илмий иш, жумладан 27 та илмий мақола хорижий ва республика нашрларида, 28 та иш илмий ишлар тўплами ва маъруза тезислари кўринишида chop этилган. Ихтиро учун 1 та ЎЗР Давлат патенти олинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация ишида 200 саҳифа матнида баён этилган, 56 та жадвал ва 35 та расми ўз ичига олади. Кириш, бешта боб, хулоса, 284 номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташкил топган.

Диссертациянинг асосий қисми

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги асосланган, ўтказиладиган тадқиқотларнинг мақсад ва вазифалари, илмий янгилиги ва амалий аҳамияти, шунингдек ҳимояга олиб чиқиладиган асосий ҳолатлар шакллантирилган.

Диссертациянинг «**Қизилқум фосфат хом ашёси тавсифи ва уни қайта ишлаш усуллари**» деб номланган биринчи бобида фосфат хом ашёсининг, хусусан, Марказий Қизилқум фосфоритларининг тавсифи берилган ва уларни бойитишнинг термик усулга альтернатив бўлган усуллари ёритиб берилган. Фосфат хом ашёсини бирламчи фосфорли ва азотфосфорли ўғитларга қайта ишлашнинг кислотали усуллари кўриб чиқилган. Фосфат хом ашёсини фосфор тутган ўғитларга қайта ишлашнинг ноанъанавий усуллари (механик ва механокимёвий фаоллаштириш) таҳлил қилинган. Фосфат хом ашёсини бойитиш ва қайта ишлаш бўйича уйғунлашган тадқиқотларни тўлалигича кўриб чиққан ҳолда мазкур ишнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган.

Иккинчи боб «**Марказий Қизилқум фосфоритларини органик кислоталар эритмалари билан кимёвий бойитиш**» мавзусига оид бўлиб, унда фосфат хом ашёсини бойитиш жараёни тадқиқ этилди. Юқори карбонатли МК фосфоритларидан карбонатларни ва ЮКФКдан кальций оксидини танламали эритиб ажратиб олиш учун 99,5 %-ли сирка ва чумоли кислоталари фойдаланилди. Органик кислоталарнинг ҳар хил концентрацияли эритмаларини тайёрлаш учун улар сув билан суюлтирилди.

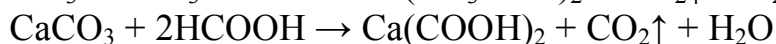
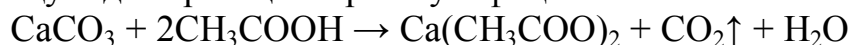
Бойитиш учун МК фосфоритларининг ҳар хил маркаси (оддий фосфорит уни – ОФУ, минераллашган масса – ММ, ювиб куйдирилган фосфоконцентрат - ЮКФК) олинди. Уларнинг тавсифи 1-жадвалда келтирилган. Фосфоритларнинг асосий минерали фторкарбонатапатит, кальций карбонати ва кварц, ЮКФКда - фторкарбонатапатит ва кварц ҳисобланади.

1-жадвал

Дастлабки хом ашё тавсифи

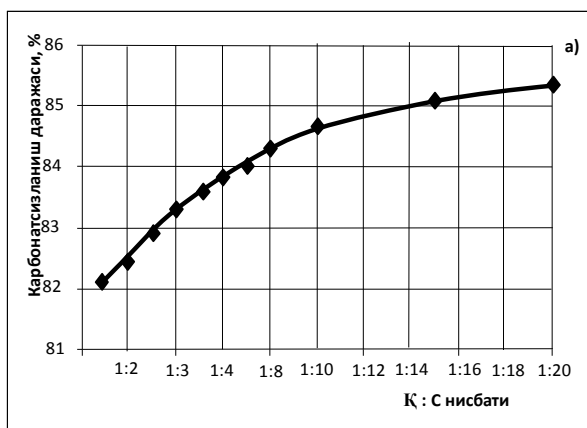
Намуна рақами	Хом ашё тури	Компонентлар миқдори, оғир. %			P ₂ O ₅ ^{ўзл.} : P ₂ O ₅ ^{умум.} лим. к-таси бўйича, %	СаО : P ₂ O ₅
		P ₂ O ₅ ^{умум.}	СаО ^{умум.}	СО ₂		
1	ММ	12,98	40,1	13,8	9,17	3,09
2	ММ	15,06	44,27	14,11	9,10	2,94
3	ОФУ	16,33	47,13	17,23	10,2	2,89
4	ОФУ	18,72	47,83	15,3	18,49	2,55
5	ОФУ	22,83	49,59	12,2	12,66	2,17
6	ОФУ	24,57	49,17	10,59	18,15	2,00
7	ЮКФК	27,26	53,36	2,41	9,32	1,96

Тажрибаларни куйидагича олиб бордик: аралаштиргич билан таъминланган ва ичига органик кислота эритмаси солинган термостатланган шиша реакторга маълум миқдордаги фосфат хом ашёси аста-секин солинди. Кислота миқдорини фосфат хом ашёсидаги СаСО₃ ни парчалашга нисбатан олинди, яъни куйидаги реакцияларга мувофиқ:

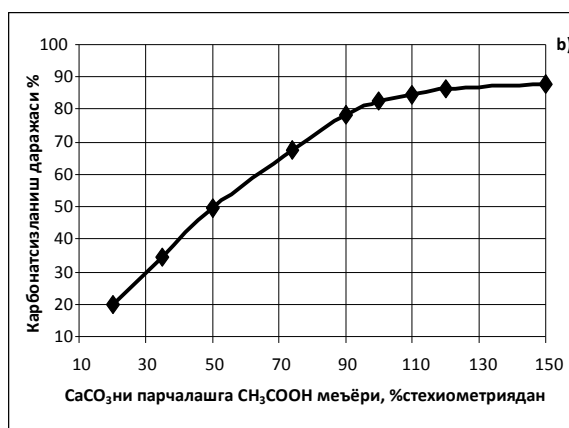


Тажрибаларда ўзгартирилган параметрлар кислота меъёри, Қ : С нисбати, реагентларнинг ўзаро таъсирлашув давомийлиги ва жараён ҳарорати бўлди. Барча тажрибаларда аралаштиргичнинг айланма тезлиги 250-300 айл./дақиқани ташкил этди. Аралаштиришдан сўнг реактор термостатдан олиниб, ичидаги суспензия филтрланди. Филтрда қолган чўкма сув билан ювилди. Ювилган чўкма 80°С ҳароратда қуритилди. Қуритилган чўкма таркибидаги ҳар хил шаклдаги фосфор, кальций ва углерод ангидриди миқдори маълум усуллар билан кимёвий таҳлил қилинди. Углерод ангидриди миқдорининг ўзгариши бўйича хом ашёнинг карбонатсизланиш даражаси (K_{карбонатсиз.}) ҳисобланди.

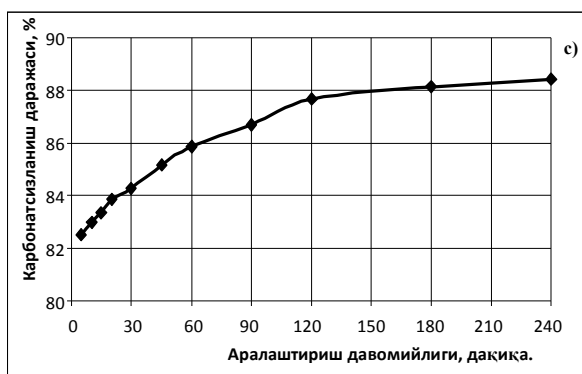
1-б расмда таркибида 16,33% P₂O₅ тутган ОФУни (3-намуна) сирка кислотаси билан 25°С, аралаштириш давомийлиги 30 дақиқа ва Қ :С = 1 : 8 нисбатда кислота меъёрига боғлиқ равишда бойитишдаги хом ашёнинг K_{карбонатсиз.} келтирилган. Унга кўра, кислота меъёри қанча юқори бўлса, хом ашёнинг K_{карбонатсиз.} шунча юқори бўлади. Масалан, сирка кислотаси меъёри 20 дан 150% гача ортганда ОФУнинг K_{карбонатсиз.} 20 дан 88% гача ошади. Бунда фосфоконцентратда СО₂ миқдори 15,56 дан 3,75% гача камаяди, P₂O₅ миқдори эса 18,38 дан 24,76% гача ортади. Биз сирка кислотасининг мақбул меъёрини стехиометрик миқдордан 110% (кислота концентрацияси – 6,47%)



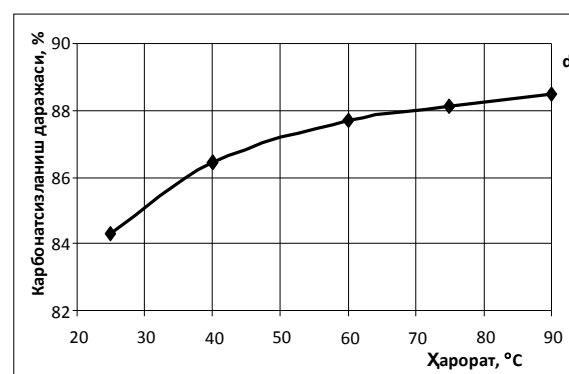
CH₃COOH меъёри – 110% стехиометриядан; ҳарорат – 25°C; аралаштириш давомийлиги – 30 дақиқа.



Ca : C = 1 : 8; ҳарорат – 25°C; аралаштириш давомийлиги – 30 дақиқа.



CH₃COOH меъёри – 110% стехиометриядан; Ca : C = 1 : 8; ҳарорат – 25°C.



CH₃COOH меъёри – 110% стехиометриядан; Ca : C = 1 : 8; аралаштириш давомийлиги – 30 дақиқа.

1-расм. Таркибида 16,33% P₂O₅; 47,13% CaO; 17,23% CO₂; CaO : P₂O₅= 2,89 тутган ОФУ нинг карбонатсизланиш даражасига ҳар хил параметрларнинг таъсири.

деб ҳисоблаймиз. Кислота меъёри 110% да мақбул $K_{\text{карбонатсиз.}}$ – 84% га эришилади ва таркибида 25,58% P₂O₅умум., 4,24% CO₂ ва 1,66 кальций модулига эга фосфоконцентрат олинади (2-жадвал). Бундай концентратни сульфат кислотали экстракция усулида ҳар қандай турдаги фосфорли ўғитларга муваффақиятли қайта ишлаш мумкин. Кислотанинг юқори меъёри (120-150 %) концентратда P₂O₅ нинг пасайишига олиб келади. Бу фосфат минералининг қисман парчаланишини англатади.

ОМУни сирка кислотаси билан ўзаро таъсирлашишнинг мақбул вақти 30 дақиқа ҳисобланади, чунки 240 дақиқа давомида аралаштириш $K_{\text{карбонатсиз.}}$ ни атиги 4,5% га оширади (1-с расм). Ҳароратни 25 дан 90°C гача кўтариш жараёнга жуда ҳам кам таъсир кўрсатади – кальций модули атиги 1,66 дан 1,63 гача камаяди. Шу сабабдан мақбул ҳароратни 25°C деб ҳисоблаймиз (1-d расм). Ундан ташқари юқори ҳарорат кислотанинг буғланишига олиб келади.

Биз Ca : C нинг мақбул нисбатини 1 : 8 деб ҳисоблаймиз (1-a расм), бунда $K_{\text{карбонатсиз.}}$ 84,3% ни ташкил этади. Жараён жуда суюқланган ҳолатда олиб бориш фойдасиз, кам суюқланган ҳолатда эса кальций ацетатнинг чўкиши содир бўлиши мумкин, натижада кальцитнинг эриш даражаси камаяди.

Чумоли кислотаси билан фосфат хом ашёсини бойитишнинг умумий кўриниши сирка кислотаси билан бойитишдаги билан ўхшаш.

ОФУни сирка кислотаси билан бойитишда топилган мақбул параметрлар бошқа турдаги МК фосфат хом ашёси – икки турдаги ММ, уч турдаги ОФУ ва ЮКФКни бойитишда қўлланилди. Барча турдаги фосфат хом ашёси учун кислота меъёри, аралаштириш давомийлиги ва Қ : С нисбати қатъиян мос равишда 110%, 30 дақиқа, 25°С ва 1 : 8 тенг қилиб ушлаб турилди. Аммо ҳар хил турдаги фосфат хом ашёсида СО₂ миқдори бир-биридан фарқ қилганлиги туфайли Қ : С = 1 : 8 нисбатда ҳар бир турдаги хом ашё учун сирка кислотасининг концентрацияси бир-биридан фарқ қилади. ЮКФК учун кислота меъёри ундаги эркин ҳолатдаги СаОни эритиб ажратиб олишга стехиометрия бўйича 110% қилиб олинди. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган. Намуна рақамлари 1-жадвалдаги рақамга мос келади.

2-жадвал

Ҳар хил турдаги Марказий Қизилқум фосфоритларидан олинган бойитилган фосфоконцентратлар таркиби

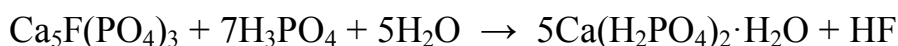
Намуна рақами	Кислота концентрацияси, %	Компонентлар миқдори, оғир. %					P ₂ O ₅ ўзл. : P ₂ O ₅ сумум. %	Карбонат-сизланиш даражаси, %	СаО : P ₂ O ₅
		P ₂ O ₅ сумум.	P ₂ O ₅ ўзл.	СаО _{сумум.}	СаО _{ўзл.}	СО ₂			
1	5,18	20,04	7,01	39,33	16,65	4,41	34,98	78,11	1,96
2	4,06	22,64	5,92	42,07	18,16	4,86	26,15	75,37	1,86
3	6,47	25,58	9,01	42,58	15,63	4,24	35,22	84,25	1,66
4	5,74	28,21	10,75	44,12	16,5	3,96	38,11	81,1	1,56
5	4,58	29,16	9,18	48,02	16,48	5,13	31,48	68,4	1,65
6	3,04	31,36	10,60	49,25	18,45	4,34	33,80	67,63	1,57
7	0,90	33,56	7,14	49,79	10,6	-	21,27	-	1,48

Унга кўра, 12,98% P₂O₅, 13,8% СО₂ ва 3,09 кальций модули тутган ММдан таркибида 20,04% P₂O₅ ва 1,96 кальций модулига эга фосфоконцентрат олинади. 15,06% P₂O₅ ва 2,94 кальций модули тутган ММнинг иккинчи намунасида 22,64% P₂O₅ ва 1,86 кальций модулига эга фосфоконцентрат олинади. Тўртта турдаги ОФУлардан 25,58-31,36% P₂O₅ ва 1,57 дан 1,66 гача кальций модули тутган фосфоконцентратлар олинди. Дастлабки кальций модули 1,96 бўлган ЮКФК эса 1,48 кальций модулига эга фосфоконцентратга айланди. Унда P₂O₅ миқдори эса 27,26% дан 33,56% гача кўтарилди.

Олинган натижалар асосида карбонатли фосфат хом ашёсини органик кислота билан бойитишнинг технологик тизими тавсия этилди. Тизимда кальций ацетати ва формиатига сульфат кислотаси билан ишлов бериш ва органик кислотани жараённинг бошига қайтариш йўли билан регенерация қилиш назарда тутилган. Ишлаб чиқаришнинг моддий баланси ҳисобланди.

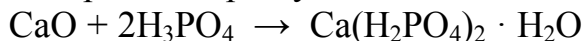
Учинчи боб «**Марказий Қизилқум фосфат хом ашёсини фосфоркислотали фаоллаштириш асосидаги бирламчи фосфорли ўғитлар**» мавзусига бағишланган бўлиб, унда фосфоркислотали фаоллаштириш жараёни ўрганилди.

Фосфоркислотали фаоллаштиришнинг моҳияти фосфат хом ашёсини фосфор кислотаси билан қуйидаги реакция бўйича:



тўлиқ парчалаш орқали монокальцийфосфат ҳосил қилиш учун талаб қилинадиган миқдорда эмас, балки фосфоритларни анча кам миқдордаги фосфор кислотаси билан ишлов беришдан иборат.

Марказий Қизилқумнинг ҳар хил турдаги фосфоритларини парчалаш учун ЭФКнинг стехиометрик меъёри қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланди:



3-жадвалда биз томондан фойдаланилган Қизилқум кони фосфат хом ашёси таркиби келтирилган. Чангсимон фракция (ЧФ) ва ММ ҚФКда фосфорит рудасини бойитишда ҳосил бўладиган чиқиндилар ҳисобланади.

3-жадвал

Бошланғич хом ашёнинг кимёвий таркиби

Хом ашё тури	Компонентлар миқдори, оғир. %							P ₂ O ₅ ўзл. : P ₂ O ₅ умум., %	СаО : P ₂ O ₅
	P ₂ O ₅	СаО	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F	CO ₂		
ЮКФК	27,26	53,36	1,30	0,51	0,61	2,91	2,41	9,32	1,96
ОФУ	17,20	46,22	1,24	1,05	1,75	2,00	16,00	18,49	2,69
ЧФ	18,54	44,72	0,95	0,80	0,80	2,22	14,80	20,71	2,41
ММ	14,68	40,80	1,17	1,37	0,53	1,85	12,84	16,41	2,78

Фосфоритларни фаоллаштириш учун «Аммофос-Максам» АЖда ишлаб чиқарилган таркибида (оғир. %): 18,69 P₂O₅; 0,26 СаО; 0,64 MgO; 0,73 Al₂O₃; 0,46 Fe₂O₃; 2,72 SO₃; 1,02 F бўлган ЭФК ишлатилди.

4-жадвалда ҳар бир турдаги фосфат хом ашёси ҳамда P₂O₅ЭФК : P₂O₅ФХ нинг турли нисбатлари учун ЭФКнинг (18,69% P₂O₅) ҳақиқий меъёрлари фоизларда келтирилган.

4-жадвал

Фосфат хом ашёсига ишлов бериш учун Н₃РО₄ нинг ҳақиқий меъёри

Хом ашё тури	P ₂ O ₅ ЭФК : P ₂ O ₅ ФХ нисбатларидаги ЭФК меъёри, %						
	1 : 0,3	1 : 0,4	1 : 0,5	1 : 0,6	1 : 0,7	1 : 0,8	1 : 1
ЮКФК	67,2	50,4	40,3	33,7	28,8	25,2	20,2
ОФУ	48,9	36,7	29,3	24,5	21,0	18,3	14,7
ЧФ	54,5	40,9	32,7	27,3	23,4	20,4	16,3
ММ	47,3	35,5	28,4	23,7	20,3	17,7	14,2

Фосфат хом ашёсининг фосфор кислотаси билан фаоллашиши 75°С да 30 дақиқа давомида олиб борилди. Олинган масса дастлаб 60°С да сутка давомида, кейинчалик 105°С да доимий оғирликгача қуритилди. Нам фосфат массани дондорлаш қуритиш жараёнида жадал аралаштириш усули билан амалга оширилди. Сўнгра қуритилган намуналар майдаланди ва кимёвий таҳлил қилинди.

Ҳар хил турдаги фосфат хом ашёсининг ЭФК билан ўзаро таъсирлашув натижаларининг умумий кўриниши бир-бирига ўхшашдир. Фаоллаштириш учун кислота қанча кўп олинса, фосфат минерали парчаланиши шунча тўлиқроқ кетади. Масалан, ОФУ учун P₂O₅ЭФК : P₂O₅ФХ = 1 : 1 нисбатда (кислота меъёри стехиометриядан 14,7%) маҳсулотда (оғир. %): P₂O₅умум. 30,13; P₂O₅ўзл. 18,27; P₂O₅сув.эр. 1,08; СаО_{умум.} 40,49; СаО_{ўзл.} 16,92; СаО_{сув.эр.} 0,83 ва К_{карбонатсиз.} 66,8% га эга бўламиз. P₂O₅ ва СаО нинг сувда эрувчан шакллари

маҳсулотда монокальцийфосфатнинг мавжудлигидан далолат беради, бироқ у жуда камдир. P_2O_5 ва CaO нинг ўзлашувчан шакллари ва уларнинг сувда эрувчан шакллари орасидаги фарқ бизга маҳсулотдаги дикальцийфосфат ва фаоллашган шаклдаги фосфат минерали миқдорини беради.

$P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФХ} = 1 : 0,3$ нисбатда (кислота меъёри стехиометриядан 48,9%) маҳсулот таркиби (оғир. %): $P_2O_{5умум.}$ 42,22; $P_2O_{5ўзл.}$ 38,73; $P_2O_{5сув.эр.}$ 27,23; $CaO_{умум.}$ 25,37; $CaO_{ўзл.}$ 18,62; $CaO_{сув.эр.}$ 11,0, $K_{карбонатсиз.}$ эса 95,5% ни ташкил этади. Унда 4,5% га яқин кальций карбонати мавжуд. Маҳсулот асосан монокальцийфосфат, дикальцийфосфат ва фаоллаштирилган шаклдаги фосфоритдан ташкил топган. Ундаги юқори миқдордаги сувда эрувчан ва ўзлашувчан P_2O_5 шаклининг унинг умумий шаклига нисбати ($P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 91,73\%$, $P_2O_{5сув.эр.} : P_2O_{5умум.} = 64,49\%$) қишлоқ хўжалигининг бирламчи фосфорли ўғитларга қўйилган талабини тўла қаноатлантиради.

$P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФХ} = 1 : 0,5$ нисбатда (кислота меъёри стехиометриядан 29,3%) карбонатлар 87,8% га парчаланди, маҳсулот эса таркибида (оғир. %): $P_2O_{5умум.}$ 36,60; $P_2O_{5ўзл.}$ 28,10; $P_2O_{5сув.эр.}$ 14,36; $CaO_{умум.}$ 32,79%; $CaO_{ўзл.}$ 18,93; $CaO_{сув.эр.}$ 6,66; $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 76,78$; $P_2O_{5сув.эр.} : P_2O_{5умум.} = 39,23$ га эгадир. Бунда юқори миқдордаги умумий ва ўзлашувчан P_2O_5 ли ўғитдан ҳам қишлоқ хўжалигида фойдаланишга имкон беради. ОФУ ва ЮКФКни фосфоркислотали фаоллаштириш маҳсулотларининг фаза таркиби рентгенографик таҳлил усулида аниқланди.

Ҳар хил турдаги фосфат хом ашёси учун кислотанинг мақбул меъёрини 2-расмда кўриш мумкин. Унга кўра, P_2O_5 нинг умумий ва ўзлашувчан шакли юқори миқдорда бўлиши, P_2O_5 нинг сувда эрувчан шаклининг нисбий миқдори эса 50% дан кам бўлмаслиги лозим. Масалан 2-а расмда кўринганидек, ОФУга ишлов бериш учун кислотанинг мақбул меъёри стехиометриядан 40% ҳисобланади. Бунда $P_2O_{5умум.}$ 41%, $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 87\%$ ва $P_2O_{5сув.эр.} : P_2O_{5умум.} = 60\%$ тутган маҳсулот олинади.

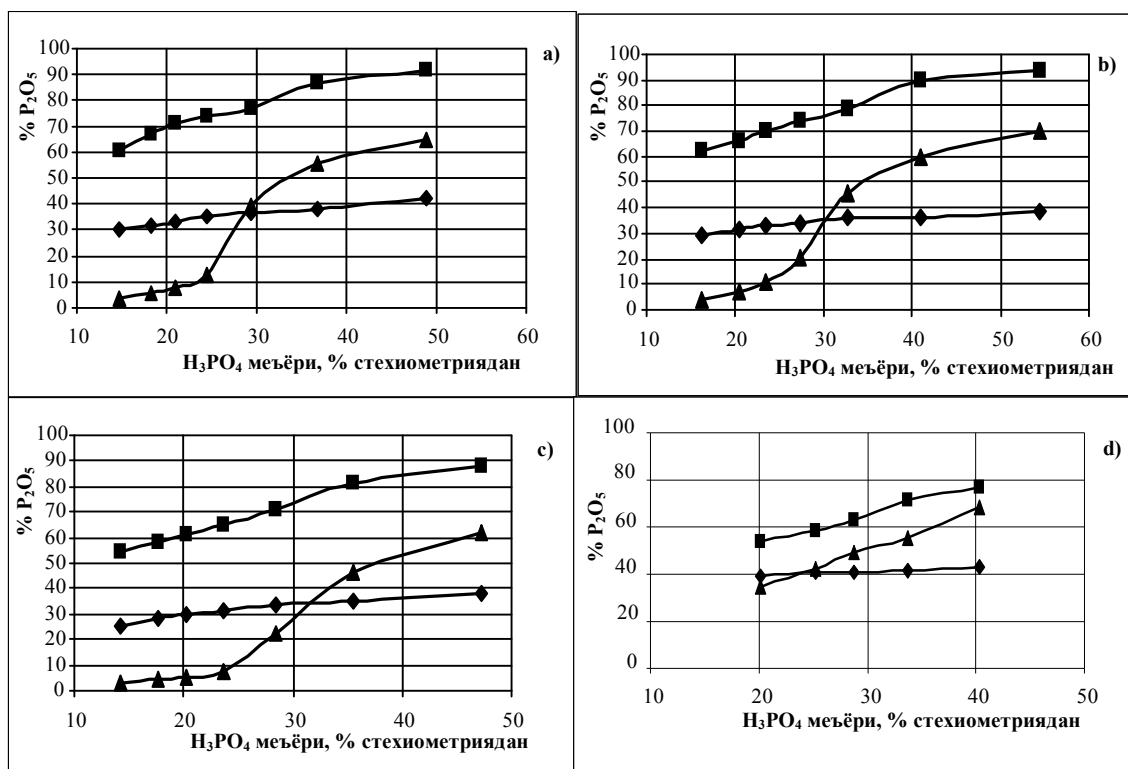
ЧФга ишлов беришда кислотанинг мақбул меъёри стехиометриядан 40% ҳисобланади (2-б расм). Бунда маҳсулотда $P_2O_{5умум.}$ 38%, $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 88\%$, $P_2O_{5сув.эр.} : P_2O_{5умум.} = 59\%$ бўлади.

ММга ишлов бериш учун кислотанинг мақбул меъёри стехиометриядан 40% ҳисобланади (2-с расм). Олинган маҳсулот $P_2O_{5умум.}$ 36%, $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 83\%$, $P_2O_{5сув.эр.} : P_2O_{5умум.} = 53\%$ ни ташкил этади.

ЮКФКга ишлов беришда кислотанинг мақбул меъёри стехиометриядан 30% ҳисобланади (2-d расм). Бунда маҳсулотда $P_2O_{5умум.}$ 40%, $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 66\%$, $P_2O_{5сув.эр.} : P_2O_{5умум.} = 50\%$ бўлади.

Шундай қилиб, МҚ фосфоритларининг ОФУ ҳам, ЧФ ҳам, ММ ҳам, ЮКФК ҳам, ЭФК ёрдамида уларни фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ўғитлар олишга тўла яроқлидир.

ОФУ, ЧФ ва ЮКФК концентрацияси 24,46; 29,05; 29,86; 36,23; 46,00; 50,78% P_2O_5 бўлган буғлатилган фосфор кислоталар билан фаоллаштириш ҳам амалга оширилди. Фосфоритларга ишлов бериш учун ЭФК концентрациясининг оширилиши маҳсулотларда P_2O_5 нинг умумий шаклига



◆ $P_2O_{5\text{сумум.}}$; ▲ $P_2O_{5\text{сув.эр.}} : P_2O_{5\text{сумум.}}$; ■ $P_2O_{5\text{ўзл.}} : P_2O_{5\text{сумум.}}$

2-расм. Оддий фосфорит уни (а), чангсимон фракция (б), минераллашган масса (с) ва терМОФКонцентратга (д) фосфор кислотаси меъёрига боғлиқ равишда ишлов берилган маҳсулотлар таркиби

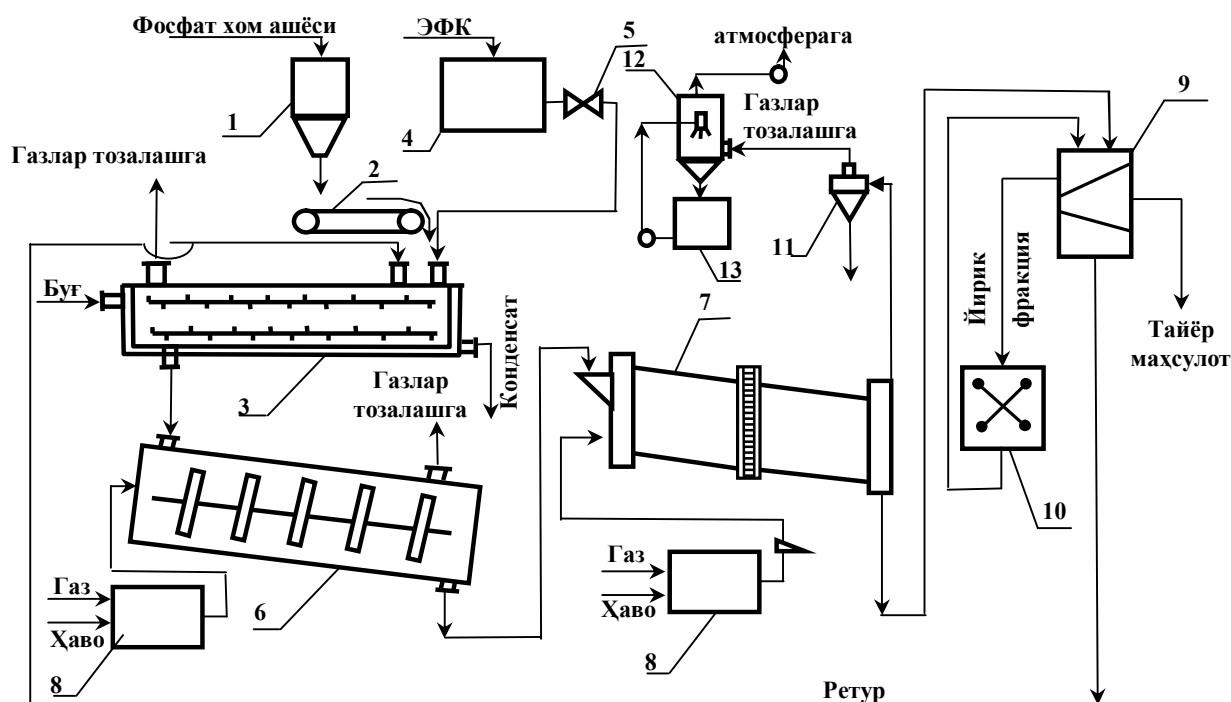
деярли таъсир кўрсатмайди, P_2O_5 нинг сувда эрувчан ва ўзлашувчан шакллари микдорини сезиларсиз оширади. ЭФКга қўшимча сифатида сульфат кислотасидан фойдаланиш, фосфат хом ашёсидан кўпроқ микдорда қайта ишлашга жалб қилиш имконини беради.

Агарда фосфат хом ашёсининг фосфоркислотали фаоллаштириш маҳсулотлари термик ишловга учратилса, улардаги фосфорнинг ҳам умумий, ҳам ўзлашувчан шаклини сезиларли ошириш мумкин. ОФУ нинг $P_2O_{5\text{ЭФК}} : P_2O_{5\text{ФХ}} = 1 : 0,3; 1 : 0,4; 1 : 0,5$ ва $1 : 0,7$ нисбатларидаги фосфоркислотали фаоллаштириш маҳсулотларининг термографик таҳлили ўтказилди. 600°C гача қиздиришда бу маҳсулотлар томонидан йўқотилган масса аниқланди.

ОФУ ва ЮКФК ни фосфор кислотасининг пасайтирилган меъёри шароитларида фосфоркислотали фаоллаштириш маҳсулотларининг $140, 180, 220, 260$ ва 300°C ларда термик ишлов берилгандан кейинги таркиби ўрганилди. ОФУ учун кислотали термик ишлов беришнинг мақбул параметрлари $P_2O_{5\text{ЭФК}} : P_2O_{5\text{ФХ}}$ нисбати $1 : 0,3$ ва ҳарорат 220°C ҳисобланади. Бунда олинган маҳсулот таркиби $43,89\% P_2O_{5\text{сумум.}}$, $35,1\% P_2O_{5\text{ўзл.}}$, $20,9\% P_2O_{5\text{сув.эр.}}$, $P_2O_{5\text{ўзл.}} : P_2O_{5\text{сумум.}} = 80,11\%$ ва $P_2O_{5\text{сув.эр.}} : P_2O_{5\text{сумум.}} = 47,73\%$ ни ташкил этади. ЮКФК учун мақбул параметрлар $P_2O_{5\text{ЭФК}} : P_2O_{5\text{ФХ}}$ нисбати $1 : 0,5$ ва ҳарорат 220°C ҳисобланади. Маҳсулот таркиби $48,8\% P_2O_{5\text{сумум.}}$, $38,4\% P_2O_{5\text{ўзл.}}$, $29,3\% P_2O_{5\text{сув.эр.}}$, $P_2O_{5\text{ўзл.}} : P_2O_{5\text{сумум.}} = 78,67\%$ ва $P_2O_{5\text{сув.эр.}} : P_2O_{5\text{сумум.}} = 59,98\%$ ни ташкил этади. Фосфорли ўғитларга ишлов беришнинг ҳарорати

қанча юқори бўлса, P_2O_5 ортошаклининг тупроқда дегидратацияга камроқ учровчи ва ўсимлик томонидан юқори фойдаланиш коэффициентига эга бўлган дегидратланган шаклига ўтиш жараёни жадалроқ боради.

МҚ фосфоритларини фосфоркислотали фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ўғитлар олишнинг мақбул технологик шароити аниқланди. Ишлаб чиқилган технология фосфорли ўғитнинг тажриба партиясини ишлаб чиқариш орқали «Аммофос-Максам» АЖда технологик апробациядан ўтказилди. Ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик тизими таклиф қилинди (3-расм). $P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФХ}$ нинг иккита 1 : 0,5 ва 1 : 0,7 нисбати учун бирламчи фосфорли ўғитда бир тонна P_2O_5 олишнинг моддий баланси ҳисобланди. Бирламчи фосфорли ўғитларнинг физик-кимёвий хоссалари аниқланди.



3-расм. Марказий Қизилқум фосфат хом ашёси асосида бирламчи фосфорли ўғит ишлаб чиқаришнинг технологик тизими:

1 - фосфат хом ашёси бункери; 2 - лентали дозатор; 3 - шнек-аралаштиргич; 4 - ЭФК тўплаги; 5 - сарфлагич; 6 - парчалаш барабани; 7 - барабан қуритгич; 8 - калорифер; 9 - синфларга ажратгич; 10 - бўлаклагич; 11 - циклон; 12 - скруббер; 13 - оралик сифим.

Бирламчи фосфор ўғити ва аммофос ишлаб чиқаришнинг солиштирма иқтисодий ҳисоблари амалга оширилди. Аммофосда бир тонна 100 %-ли P_2O_5 таннарни 2118438 сўмни, бирламчи фосфорли ўғитда эса ($P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФХ}$ нисбати 1 : 0,5) 1615831 сўмни ташкил этиб, у 502607 сўмга арзондир, гарчанд ғўза экинни улар агрокимёвий самарадорлиги бўйича ўзаро тенгдир.

Ушбу бобда МҚ фосфат хом ашёси негизида аммофосфат олиш мумкинлигини аниқлаш ҳам назарда тутилди. Аммофосдан фарқли ўларок, аммофосфат кўринишида 1 тонна P_2O_5 ишлаб чиқаришда H_2SO_4 сарфи сезиларли кам, фосфат хом ашёси фойдаланиш даражаси эса юқоридир.

Лаборатория шароитида аммофосфат олиш учун ЧФ, ЮКФК ва (оғир. %): 17,65 P_2O_5 ; 47,48 CaO; CaO : P_2O_5 = 2,68; 2,47 Fe_2O_3 ; 1,21 Al_2O_3 ; 1,75 MgO;

15,2 CO₂; 1,81 F; 1,5 (K₂O + Na₂O); 2,65 SO₃; 6,03 эримайдиган қолдик таркибига эга ОФУ ишлатилди. ЧФ ва ЮКФК таркиби 3-бобда келтирилган. Хом ашёни парчалаш учун икки турдаги ЭФК ишлатилди. Биринчиси – Қоратоғ фосфоритларидан олинган (оғир. %): 20,85 P₂O₅; 0,22 СаО; 0,89 MgO; 1,85 SO₃; рН = 0,6 таркибдаги ЭФК, иккинчиси эса – МК ЮКФКдан олинган (оғир. %): 21,45 P₂O₅; 0,77 СаО; 0,89 MgO; 0,51 Fe₂O₃; 1,33 Al₂O₃; 1,78 F; 0,50 SO₃; рН = 0,6 эга бўлган ЭФК. Ҳар икки кислота ҳам «Аммофос-Максам» АЖда дигидрат усулида ишлаб чиқарилган маҳсулотлар ҳисобланади.

Таҷрибалар учун қуйидаги параметрлар танланди: ЭФК : ФХ нисбати 100 : 20; 100 : 25; 100 : 30 ва 100 : 36; жараён ҳарорати – 70°C; парчалаш жараёнининг давомийлиги – 45 дақиқа; кислота рН и = 0,6-2,2.

Натижалар шуни кўрсатмоқдаки, ўрганилган шароитларда (ЭФК рН и = 1,6-2,2) Қоратоғ ЭФКси ва ОФУдан юқори умумий, ўзлашувчан ва сувда эрувчан P₂O₅ тутган юқори сифатли азотфосфорли ўғитлар олинади. Уларда P₂O₅умум. миқдори 33,14-37,18 %; P₂O₅ўзл. 29,76-35,25 %; P₂O₅сув.эр. 18,2-26,14 %; N 4,53-7,05 % оралиғида бўлади. Фосфат хом ашёсининг K_{карбонатсиз}. 82,5-96,37 % оралиғида ётади. Ушбу ўғитларнинг сувда эримайдиган қисми ўрганилди. Унга кўра, уларда 67-77% фосфор ўсимлик ўзлаштира оладиган ҳолатда эканлиги кўрсатилди.

ЭФК : ЧФ = 100 : (15-36) нисбатлари ва аммонийлаштирилган ЭФКнинг рН = 1,5-2,0 учун ўғитда N миқдори 5,32-7,93%, P₂O₅умум. 34,03-37,90%, P₂O₅ўзл. : P₂O₅умум. 88,80-96,83%, P₂O₅сув.эр. : P₂O₅умум. 50,13-66,43% оралиғида ётади. ЮКФКдан олинган ўғит эса таркиби 5,81-8,56% N, 36,48-38,69% P₂O₅умум., P₂O₅ўзл. : P₂O₅умум. 81,77-97,50%, P₂O₅сув.эр. : P₂O₅умум. 43,67-62,96% дан иборатдир.

Юқори кўпикланишни бартараф этиш мақсадида ОФУни фосфоркислотаси билан икки босқичли парчалаш усули ишлаб чиқилди. Биринчи босқичда – хом ашёни карбонатсизлантириш – шнекли реактор-аралаштиргичда минимал миқдордаги суюқ фаза билан гетероген жараёнда, иккинчида эса – карбонатсизланган хом ашёни оддий реакторда охиригача парчалаш амалга оширилади.

Диссертациянинг тўртинчи боби «**Марказий Қизилқум фосфоритларини азот ва калийли тузлар иштирокида фаоллаштириш**» мавзусига таълуқли бўлиб, унда фосфат хом ашёсини механохимёвий фаоллаштириш йўли билан комплекс ўғитлар олиш жараёнини тадқиқ этишга бағишланган. Вазифани қўйишдан олдин бизнинг эътиборимиз академик Д.Н.Прянишниковнинг 1900 йилда тупроқда аммоний тузларининг фосфоритга нисбатан кескин эрувчанлик таъсирини аниқлаган таҷрибаларига қаратилди. Афсуски, аммоний тузларининг фосфорит ёки трикальцийфосфат эрувчанлигига таъсир этиш даражаси номаълум қолиб кетган. Трикальцийфосфат – бу фосфорли ўғитлар олишда қўлланиладиган фосфат хом ашёси – апатит ва фосфоритларнинг асосий компоненти ҳисобланади. Мақсад Са₃(PO₄)₂ нинг эрувчанлигини оширишдир. Шунинг учун биз олдимизга 25 ва 50°C да Са₃(PO₄)₂-(NH₄)₂SO₄-H₂O, Са₃(PO₄)₂-

$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ва $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ сув-туз учлик системаларида фазалар эрувчанлигини ўрганиш вазифаси кўйилди. Эрувчанликни ўрганиш изотермик усулда олиб борилди. Бошланғич моддаларнинг «кимёвий тоза» маркаси фойдаланилди. Аммоний сульфати билан бўлган системада мувозанат 9 соат давомида, аммоний нитрати ва хлориди билан бўлган системаларда эса 6 соат давомида ўрнатилди.

25°C да $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нинг 40,45% концентрациясида $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нинг тоза сувдаги эрувчанлиги 17,2 баробарга ошганлиги кузатилди. 50°C да $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нинг 44,25% концентрациясида $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нинг эрувчанлиги 31 баробар ошди. NH_4NO_3 нинг 32,29% (25°C) ва 38,91% (50°C) концентрацияларида $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ эрувчанлиги тоза сувдаги эрувчанлигига солиштирганда мос равишда 3 ва 6,75 баробар ортади. Аммоний хлориди 25°C ва 50°C да $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ эрувчанлигини NH_4Cl нинг 17,36% ва 22,31% га мос бўлган концентрацияларида 5,8 ва 6,23 баробар оширди. Ушбу маълумотлар МК фосфат хом ашёсини аммоний тузлари билан фаоллаштириш учун асос бўлди.

Кейинчалик МК фосфоритлари: ОФУ, ЧФ ва ММларни аммоний сульфати ва нитрати иштирокида майдалаш йўли билан механохимёвий фаоллаштириш амалга оширилди. Дастлаб юқорида айтилган фосфат хом ашёларни аммоний тузлари қатнашмаган ҳолатда механик майдалашда P_2O_5 ўзл. миқдорини қанчалик ўзгариши текширилди. ОФУни майдалаш ундаги P_2O_5 ўзл. нисбий миқдорини P_2O_5 ўзл. 32,4% гача ортишига олиб келди. Яъни, ОФУни механик фаоллаштириш ундаги P_2O_5 нинг ўзлашувчан шаклини икки баробарга оширди. Ўртача таркибдаги ММда P_2O_5 ўзл. 4,54% гача ортди. ЮКФКда P_2O_5 ўзл. 2,76% гача, яъни атиги 0,22% гача ортди.

Ундан кейин фосфат хом ашёсининг аммоний тузлари билан азотнинг P_2O_5 га кенг ораликдаги бўлган нисбатларида ($\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,1$ дан $1 : 1$ гача) аралашмалари тайёрланди ва 0,16 мм дан кичик ўлчамгача майдаланди. Бунда ҳар икки аммоний тузлари фосфат хом ашёсидаги P_2O_5 нинг ўзлашувчан шаклини кескин оширади (5-жадвал). ОФУ (18,33% P_2O_5) асосида ўрганилган маркалардаги ўғитларда NH_4NO_3 ишлатилганда ўзлашувчан P_2O_5 шаклининг умумий шаклига нисбати 56,08 дан ($\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ да) 97,24% гача ($\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,1$ да) ўзгаради. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни фойдаланган ҳолатда эса бу қийматлар 67,93-98,24% оралиғида бўлади. Бундай миқдордаги ўзлашувчан фосфорга эга ўғит аралашмалари самарали азотфосфорли ўғитлар ҳисобланади. Фосфат хом ашёси эрувчанлигини ошириш борасида аммоний сульфати ҳақиқатдан ҳам анча самарали эканлиги намоён бўлди. Шунга ўхшаш ҳолат бошқа турдаги фосфат хом ашёлари учун ҳам кузатилди.

$\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,7$ нисбатда ОФУ, ЧФ, аммоний сульфати ва нитратидан ташкил топган ўғит аралашмаларини пресслаш усулида донаторлаш жараёни ўрганилди. Пресслашда зарур бўлган минимал босим 100-150 МПа ни ташкил этади. Прессатнинг анча юқори мустаҳкамлиги (4-5 МПа) 250-300 МПа да эришилади. Ўғит аралашмалари намлигини 2% гача кўпайтириш таблетка мустаҳкамлигини 7 МПа гача оширди.

5-жадвал

Оддий фосфорит унининг аммоний нитрати ва сульфати билан аралашмаларини механик фаоллаштиришга учратилган таркиби

N : P ₂ O ₅ нисбати	N, %	P ₂ O ₅ умум., %	P ₂ O ₅ ўзл. трил. Б бўйича, %	P ₂ O ₅ ўзл. лим. к-си бўйича, %	P ₂ O ₅ суб.эр., %	P ₂ O ₅ ўзл. : P ₂ O ₅ умум. трил. Б бўйича, %	P ₂ O ₅ ўзл. : P ₂ O ₅ умум. лим. кис-си бўйича, %	P ₂ O ₅ суб.эрив. : P ₂ O ₅ умум. %
Аммоний нитрати + ОФУ								
1:0,1	28,55	2,90	2,16	2,82	0,196	74,48	97,24	6,76
1:0,3	21,54	6,71	4,25	5,81	0,196	63,33	86,58	2,92
1:0,5	17,32	9,14	5,21	6,56	0,196	57,01	71,77	2,14
1:0,7	14,78	10,34	5,02	6,49	0,196	48,55	62,76	1,89
1:1	11,91	12,00	4,49	6,73	0,197	37,42	56,08	1,64
Аммоний сульфати + ОФУ								
1:0,1	18,84	2,27	1,78	2,23	0,176	78,42	98,24	7,75
1:0,3	15,62	4,99	3,29	4,55	0,173	65,93	91,18	3,47
1:0,5	13,35	6,83	4,02	5,67	0,168	58,86	83,02	2,46
1:0,8	10,95	8,92	4,38	6,54	0,164	49,10	73,32	1,84
1:1	9,78	9,76	4,25	6,63	0,166	43,54	67,93	1,70

Тадқиқот натижалари пресслаш жараёнининг мақбул технологик шароитларини тавсия этиш имконини берди. Олинган ўғитларнинг агрохимёвий синовлари вегетацион ва дала шароитларида ўрганилди. Синов натижалари ишлаб чиқилган мураккаб азотфосфорли ўғитларнинг самарадорлиги жиҳатдан анъанавий фосфор тутган ўғитлардан қолишмаслигини тасдиқлади.

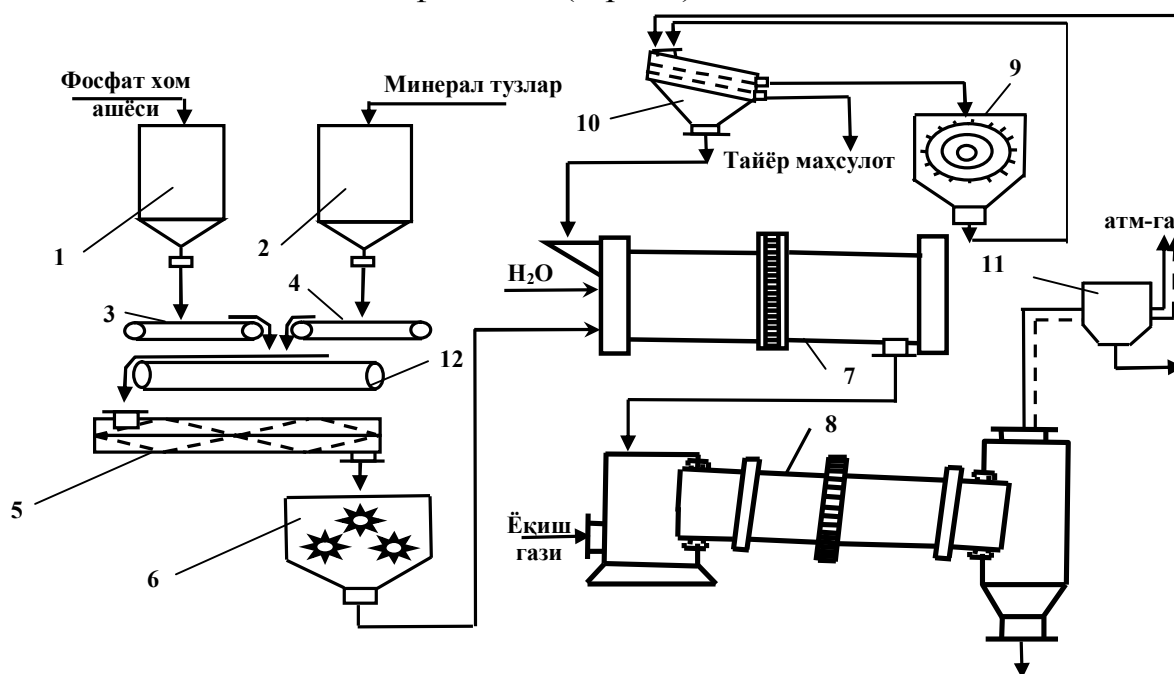
ОФУнинг калий фосфати, аммоний карбонати, мочевино нитрати, калий хлориди ва карбамид билан аралашмаларини механохимёвий фаоллаштириш ҳам фосфорит унидаги P₂O₅ нинг ўзлашувчан шаклини ортишига олиб келади. Ўғит аралашмаларини донадорлаш учун намлик иштирокида жадал аралаштириш усули қўлланилди. Фаоллаштиргич сифатида калий хлоридини фойдаланиш кам самара берди. N : P₂O₅ = 1 : 0,7 нисбатдаги ўғит аралашмасини майдалаш ОФУни фақат ўзини механик майдалаш каби самара берди. Маҳсулот доналари мустаҳкамлиги атиги 0,96 МПа. Энг юқори самарани эса мочевино нитрати таъминлайди. Масалан, мочевино нитратини фойдаланилиш орқали N : P₂O₅ нисбати 1 : 0,7 га тенг бўлган бошланғич аралашмадан таркибида (оғир. %): N_{умум.} 17,03; P₂O₅умум. 9,43; P₂O₅ўзл. 6,40; P₂O₅суб.эр. 0,70; СаО_{умум.} 25,34; СаО_{ўзл.} 19,42; СаО_{суб.эр.} 10,73 ўзлашувчан P₂O₅ шаклининг умумий шаклига нисбати 67,87% тутган ўғит олинади. ОФУни калий дигидрофосфати билан ОФУ : КН₂РО₄ 1 : 0,3 дан 1 : 1,5 гача нисбатда механохимёвий фаоллаштириш билан 26,44 дан 38,68% гача P₂O₅умум. ва 7,97 дан 20,61% гача К₂О тутган РК-ўғитлар олинади. Уларда ўзлашувчан P₂O₅ шаклининг умумий шаклига нисбати 67,87 дан 92,04% гачани ташкил этади, сувда эрувчан шакли 18,42-60,88% оралиғида бўлади. Олинган ўғит доналари мустаҳкамлиги – 2,27-3,28 МПа га эгадир.

Фосфоритларни ҳар хил минерал тузлар билан фаоллаштириш натижасида хом ашёдаги ўзлашувчан фосфор миқдорининг ортиб бориш

қатори тузилди: (карбамид → калий хлориди → карбонатнинг аммоний тузлари → аммоний хлориди → аммоний нитрати → калий фосфати → аммоний сульфати → нитрат мочевиnasi).

Кейинчалик, озука компонентларнинг ҳар хил нисбатларида НРК ўғитлар олиш мақсадида МК ОФУни калий хлориди, карбамид, аммоний нитрати ва уларнинг аралашмалари иштирокида фаоллаштириш амалга оширилди. Фосфат хом ашёсини калий хлориди ва азотли тузлар иштирокида $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,5 : 1$ нисбатда механокимёвий фаоллаштириш фосфорит унидаги P_2O_5 нинг ўзлашувчан шаклини $(NH_4)_2SO_4$ қўлланилганда 79,75% гача, NH_4NO_3 қўлланилганда 67,82% гача, $CO(NH_2)_2$ қўлланилганда 59,13% гача оширади.

ОФУ, калий хлориди, аммоний нитрати ва сульфати асосида $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$ нисбатдаги бир тонна донадорланган мураккаб аралаш ўғит олишнинг моддий баланси ҳисобланди. Ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик тизими таклиф этилди (4-расм).



4-расм. Дондорланган мураккаб-аралаш комплекс ўғитлар ишлаб чиқариш технологик тизими:

1, 2 – бункер; 3, 4 – дозатор; 5 - икки валли шнек-аралаштиргич; 6 - дезинтегратор, 7 - окаткали барабан; 8 – қуритиш барабани; 9 – бўлаклагич; 10 – элак; 11 – циклон; 12 - лентали транспортер.

Ишлаб чиқилган технология лаборатория модел қурилмасида синовдан ўтказилди. Иқтисодий ҳисоблар, фосфорит уни, аммоний нитрати ва калий хлоридидан; фосфорит уни, аммоний сульфати ва калий хлоридидан $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$ нисбатда донадорлаштирилган азотфосфорли ўғитлардаги 1 тонна озука моддаси таннархининг, худди шундай озука компонентлар нисбатида олинган аммофос, аммоний нитрати ва калий хлориди; аммофос, аммоний сульфати ва калий хлоридидан олинган ўғитлар аралашмаларидаги

1 тонна озуқа моддаси таннархидан мос равишда 421297 ва 412669 сўмга арзонлигини кўрсатди.

Диссертациянинг «**Фосфор бўйича янги паст концентрацияли ювиб куйдирилган фосфоконцентратни ўрганиш**» мавзусидаги бешинчи бобида янги бойитиш тизими бўйича ишлаб чиқарилган ЮКФКни қайта ишлаш натижалари келтирилган. У қуйидаги таркибга эгадир (оғир. %): 25,77 P₂O₅, 52,70 CaO, 1,20 MgO, 0,63 Fe₂O₃, 1,15 Al₂O₃, 2,67 SO₃, 0,04 Cl, 3,60 CO₂, 6,88 эримайдиган қолдиқ, CaO : P₂O₅ = 2,05. Янги турдаги хом ашёни сульфат кислотали экстракция қилиш жарёнини тадқиқ қилиш ва уни ЭФК, аммофос ва диаммофос ишлаб чиқаришига яроқлилигини аниқлаш катта амалий аҳамиятга эга. ЭФК олиш технологиясини ишлаб чиқиш учун хом ашёнинг физик-кимёвий ва физик-механик хоссалари ҳақида маълумот зарурдир.

Бундай хоссаларга: уйма зичлик, табиий бурчак қиялиги, оқувчанлик, дисперсли таркиб, гигроскопиклик ва намлик сиғими киради. ЮКФКнинг эркин уйма зичлиги дастлабки намлик 0,27% бўлганда 1,21 г/см³, зичлаштиришда эса 1,52 г/см³ га тенг бўлади. ЮКФКнинг силжувчанлигини баҳолашга имкон берувчи кўрсаткичлар қаторига табиий бурчак қиялиги киради. Бурчак қиялиги қанча кам бўлса, сочилувчан муҳит заррачалари шунча юқори силжилувчанликка эга бўлади. ЮКФКнинг табиий бурчак қиялиги қиймати 28 градусни ташкил этади. ЮКФКнинг сочилувчанлиги аниқланганда, унинг 10 баллга тенг эканлигини кўрсатди. ЮКФКнинг гигроскопик нуқтаси 51,5% га тенг эканлиги маълум бўлди. Унинг паст қиймати ЮКФК таркибида гигроскопик модда – CaO мавжудлиги билан тушунтирилади. ЮКФКнинг намлик сиғими – 4%. Шу сабабдан уни сақлаш ва ташишда намликдан сақлаш зарур. ЮКФК - 4% намликгача ёпишиб қолмайди.

ЮКФКнинг (+0,05) – (+0,315) мм ўлчам синфига концентратнинг анча кўп бўлган миқдори (умумий массадан 90,5%) тўғри келади. Анча юқори миқдордаги (22,8-28,9%) P₂O₅ ҳам (+0,05) дан (+0,315) мм гача бўлган фракция синфида тўпланган. CaO : P₂O₅ = 1,90-2,39 минимал қийматлари ҳам айнан шу фракцияга мос келади. ЮКФКнинг кимёвий таркиби ва физик-кимёвий хоссалари, уни ЭФКга қайта ишлаш мумкинлигини олдиндан аниқлаш имконини берди.

Ишнинг биринчи босқичида ЮКФКнинг сульфат кислотаси ва айланма ЭФК аралашмаси билан бошланғич компонентларнинг ҳар хил вақтда ўзаро таъсирлашувидаги парчаланиш суръати бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Бунинг учун 85°C да термостатланган ва таркибида 15% P₂O₅ тутган айланма ЭФК бор сиғимга олдиндан ўлчанган хом ашё солинди. Сўнгра олинган фосфат аралашмасига 5 дақиқа давомида ҳисобланган миқдордаги сульфат кислотаси берилди. Шундан кейин реакциянинг бориш вақти саноғи бошланди. H₂SO₄ меъёри – стехиометриядан 103%. Зарур бўлган суюлтириш эритмаси миқдори продукцион бўтқада белгиланган суюқ ва қаттиқ фазалар (C : Қ = 3 : 1) нисбати асосида амалга оширилди. Парчаланиш коэффициенти (K_{парчаланиш}) 15, 30, 60, 90, 120, 180 ва 240 дақиқа оралиғида аниқланди.

Натижалар шуни кўрсатдики, хом ашёнинг ўзаро таъсирлашиш вақти ошиши билан $K_{\text{парчаланishi}}$ ва ЭФКга P_2O_5 нинг $K_{\text{ажралиши}}$ ортиши, филтрланиш кўрсаткичлари ҳам яхшиланиши кузатилади. Масалан, ЮКФК 15 дақиқа давомида 90,79% га, 30 дақиқа – 93,71% га, 60 дақиқа – 95,11% га ва 240 дақиқа учун – 96,28% га парчаланеди.

Кейинчалик, ЮКФКни сульфат ва фосфор кислотаси аралашмаси билан 4-соатлик парчалаш орқали ЭФК олиш жараёни ўрганилди. Парчалаш усули олдинги жараёнга ўхшашдир. Ўзгартирилган параметрлар: кислота меъёри – CaO ни парчалаш учун стехиометриядан 100, 103, 106%; айланма кислота концентрацияси – 12,5; 15; 16,5% P_2O_5 , бўтқадаги C : Қ нисбат – 3,5 : 1; 3,0 : 1; 2,5 : 1 ва жараён ҳарорати – 80, 85, 90°C бўлди. Нам фосфогипс чўкмасини ювиш 3-марталик ювиш тизими бўйича амалга оширилди.

Олинган натижалардан келиб чиққан ҳолда, ЮКФКни сульфат кислотали экстракция қилишнинг мақбул шароитлари топилди: сульфат кислотаси меъёри - 103%, айланма ЭФК концентрацияси – 15% P_2O_5 , жараён ҳарорати - 85°C ва C : Қ нисбати 3 : 1. Бунда $K_{\text{парчаланishi}} = 96\%$; $K_{\text{ажралиши}} = 95\%$; $K_{\text{ювилиши}} = 97\%$; $K_{\text{чиқим}} = 92\%$; фосфогипснинг филтрланиш тезлиги – 1361 кг/м²·соат. Ювилган ва қуритилган фосфогипсда 1,28% $P_2O_{5\text{умум.}}$, 0,47% $P_2O_{5\text{сув.эр.}}$, 31,51% CaO, 43,88% SO₃, 4,35% эримайдиган қолдиқ бўлади. Олинган фосфор кислотаси эса (оғир. %): 19,44 P_2O_5 ; 0,71 CaO; 0,91 MgO; 0,95 Al₂O₃; 0,47 Fe₂O₃; 3,18 SO₃ таркибга эга; унинг зичлиги 1,22 г/см³ ва рН и = 0,65 га тенг. У аммофос ва диаммофос олиш учун дастлабки компонент сифатида хизмат қилди.

Дастлабки кислота (19,44% P_2O_5) фойдаланишдан олдин филтрланди ва ундан чўкма ажратилди. Тиндирилган кислота қуйидаги таркибга эга бўлди (оғир. %): 19,83 P_2O_5 ; 0,35 CaO; 0,54 MgO; 0,55 Al₂O₃; 0,45 Fe₂O₃; 2,61 SO₃. ЭФКни газсимон аммиак билан 85-90°C ҳароратда рН қиймати 5,5 гача аммонийлаштирилди. Аммонийлаштиригандан сўнг бўтқа намлиги 60% ни ташкил этади. Бу бўтқа таркиби қуйидагича (оғир. %): 18,33 P_2O_5 ; 6,11 N; 0,33 CaO; 0,52 MgO; 0,53 Al₂O₃; 0,43 Fe₂O₃; 2,48 SO₃.

Янги МК ЮКФКдан олинган аммонийлаштирилган фосфоркислотали бўтқанинг зичлик ва ковушқоқликлари рН кўрсаткич (0,65-8,5), ҳарорат (40-90°C) ва бўтқадаги намликга (40-60%) боғлиқ равишда аниқланди. Барча ҳолатларда бўтқалар суюқ оқувчан ва уларнинг реологик хоссалари кейинги қайта ишлашда қийинчилик туғдирмайди.

Аммофос бўтқасини 85-95°C, атмосфера босимида охириги намлиги 40% гача буғлатилди. Диаммофос олиш учун буғлатилган аммофос эритмаси рН кўрсаткичи 8,5 гача қўшимча равишда аммонийлаштирилди. Аммиак йўқолишини олдини олиш мақсадида аммиак билан тўйинтириш 70°C дан паст ҳароратда ўтказилди. Диаммофосни қуритиш 60°C дан юқори бўлмаган, аммофосни эса –75°C дан юқори бўлмаган ҳароратда амалга оширилди.

Шундай қилиб, олинган кислотани рН = 5,5 ва 8,5 гача нейтраллаш мос равишда аммофос ва диаммофос олишга асос бўлди. Донадорланган аммофос ўзининг таркибида (оғир. %): $P_2O_{5\text{умум.}}$ – 47,39; $P_2O_{5\text{ўзл.}}$ – 46,93; $P_2O_{5\text{сув.эр.}}$ – 42,77; $P_2O_{5\text{ўзл.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}}$ = 99; $P_2O_{5\text{сув.эр.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}}$ = 90; SO₃ – 6,02; CaO – 0,76;

MgO – 1,27; Fe₂O₃ – 1,02; Al₂O₃ – 1,37; N – 12,05, доналар мустаҳкамлиги эса 5,4 МПа га эга. Бундай кўрсаткичларга эга аммофос жаҳон бозорида катта талаб билан фойдаланилади. Диаммофос эса 44,33% P₂O₅умум., унинг 98% ўзлашувчан шаклда, 90% – сувда эрувчан шаклда ва 17,92% азот тутади, унинг доналар мустаҳкамлиги 3,2 МПа. Унда 0,69% СаО; 1,11% MgO; 0,91% Fe₂O₃; 1,15% Al₂O₃ ва 5,77% SO₃ мавжуд.

2015 йил январ ойидан бошлаб «Аммофос-Максам» акционерлик жамиятининг ишлаб чиқариш шароитида жараённинг мақбул шароитларини ўрнатиш учун янги турдаги ЮКФКни қайта ишлаш бўйича тажриба-саноат синовларига киришилди. Синовлар давомида ЭФК ва у асосида ўғитлар олишда технологик жараённинг мақбул параметрлари топилди.

Шундай қилиб, «Аммофос-Максам» АЖда 2015 йилнинг дастлабки беш ойида ўрнатилган технологик шароитлар бўйича 100% P₂O₅ ҳисобида 26,8 минг тонна ЭФК ишлаб чиқариш орқали 154,4 минг тонна янги ЮКФК қайта ишланди. ЭФК асосида 84,2 млрд сўмлик 25,9 минг тонна аммофос, 29,4 минг тонна супрефос-NS, 23,6 минг тонна PS-Агро ва 26,3 минг тонна бойитилган суперфосфат ўғитлари ишлаб чиқарилди.

ХУЛОСА

Диссертация ишини бажаришда олинган асосий илмий ва амалий натижалар қуйидагилар ҳисобланади:

1. МҚ фосфоритларини сирка кислотаси билан кимёвий бойитишнинг мақбул шароитлари топилди: хом ашёдаги СаСО₃ ни парчалаш учун кислота меъёри стехиометриядан – 110%; К : С масса нисбати 1 : 8; жараён ҳарорати - 25°С ва аралаштириш давомийлиги - 30 дақиқа. Бунда таркибида 16,33% P₂O₅, 17,23% СО₂; СаО : P₂O₅ = 2,89 тутган ОФУдан 25,58% P₂O₅умум., 4,24% СО₂ ва 1,66 кальций модулига эга концентрат олиш мумкин. 12,98% P₂O₅, 13,8% СО₂ ва 3,09 кальций модулига эга ММдан таркибида 20,04% P₂O₅ ва 1,96 кальций модулини тутган фосфоконцентрат олинди. Тўртта турдаги ОФУлардан 25,58-31,36% P₂O₅ ва 1,57 дан 1,66 гача кальций модули тутган фосфоконцентратлар олинди. Бундай концентратни кислотали экстракция усулида ҳар қандай турдаги фосфорли ўғитларга муваффақиятли қайта ишлаш мумкин. Дастлабки кальций модули 1,96 бўлган ЮКФК эса 1,48 кальций модулига эга фосфоконцентратга айланди. Унда P₂O₅ миқдори 27,26% дан 33,56% гача ошди.

МҚ юқори карбонатли фосфат хом ашёсини органик кислота билан бойитишнинг принципиал технологик тизими тавсия этилди. Ишлаб чиқаришнинг моддий баланси ҳисобланди.

2. МҚ фосфоритларини фосфоркислотали фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ўғит олиш технологияси ишлаб чиқилди. Фосфат хом ашёсини парчалаш учун кислотанинг мақбул меъёри топилди, унга кўра олинган бирламчи фосфорли ўғитларда юқори миқдордаги умумий ва ўзлашувчан P₂O₅ шаклига эга, P₂O₅ нинг сувда эрувчан шаклининг нисбий

миқдори эса 50% дан ошади. Бу меъёрлар ОФУ, ЧФ ва ММларни қайта ишлашда монокальцийфосфатни ҳосил қилиш учун стехиометриядан 40%, ЮКФКни қайта ишлашда эса 30% га тенг бўлади. ОФУ, ЧФ ва ЮКФКларни буғлатилган (24,46; 29,05; 29,86; 36,23; 46,00; 50,78% P_2O_5) фосфор кислоталари билан фаоллаштириш амалга оширилди. Фосфоритларга ишлов бериш учун ЭФК концентрациясининг оширилиши маҳсулотлардаги P_2O_5 нинг умумий шаклига деярли таъсир кўрсатмайди, P_2O_5 нинг сувда эрувчан ва ўзлашувчан шакллари миқдорини сезиларсиз оширади. ОФУ учун кислотали термик ишлов беришнинг мақбул параметрлари $P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФХ}$ нисбати 1 : 0,3 ва ҳарорат 220°C ҳисобланади. Бунда олинган маҳсулот таркиби 43,89% $P_2O_{5умум.}$, 35,1% $P_2O_{5ўзл.}$, 20,9% $P_2O_{5суб.эр.}$, $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 80,11\%$ ва $P_2O_{5суб.эр.} : P_2O_{5умум.} = 47,73\%$ ни ташкил этади. ЮКФК учун мақбул параметрлар $P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФХ}$ нисбати 1 : 0,5 ва ҳарорат 220°C ҳисобланади. Маҳсулот таркиби 48,8% $P_2O_{5умум.}$, 38,4% $P_2O_{5ўзл.}$, 39,3% $P_2O_{5суб.эр.}$, $P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.} = 78,67\%$ ва $P_2O_{5суб.эр.} : P_2O_{5умум.} = 59,98\%$ ни ташкил этади.

3. Марказий Қизилқум фосфоритларини фосфоркислотали фаоллаштириш йўли билан бирламчи фосфорли ўғитлар олишнинг мақбул технологик шароити аниқланди. Ишлаб чиқилган технология янги бирламчи фосфорли ўғитнинг тажриба партиясини ишлаб чиқариш орқали технологик апробацияси ўтказилди. Ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик тизими таклиф қилинди. Бирламчи фосфор ўғити ва аммофосни ишлаб чиқаришнинг солиштирма иқтисодий ҳисоблари амалга оширилди. Бир тонна бирламчи фосфорли ўғити бир тонна аммофосдан 1,65 баробар арзонлиги кўрсатилди, гарчанд улар ғўза экинида агрокимёвий самарадорлиги бўйича ўзаро тенгдир.

4. МҚ фосфоритлари негизида аммофосфат олиш жараёни ўрганилди. ОФУни икки босқичда фосфоркислотали парчалаш юқори кўпикланишни бартараф этиш имконини беради. Олинган маҳсулотлар ўзининг таркиби бўйича самарали азотфосфорли ўғитларга мос келади. Улар таркибида 34 дан 38% гача умумий P_2O_5 , шу билан биргаликда унинг катта қисми ўсимлик ўзлаштира оладиган шаклда ($P_2O_{5ўзл.} : P_2O_{5умум.}$ ва $P_2O_{5суб.эр.} : P_2O_{5умум.}$ мос равишда 90-97% ва 56-72% оралиғида ётади), 4 дан 7% гача азот ва ўзида ўсимлик учун ўзлашувчан шаклдаги кальцийга эгадир. ОФУни экстракцион фосфор кислотаси билан икки босқичли парчалаш йўли билан аммофосфат олишнинг принципиал технологик тизими таклиф қилинди.

5. МҚ фосфоритларини азотли ва калийли тузлар ёрдамида кимёвий ва механокимёвий фаоллаштириш ҳам паст навли фосфат хом ашёсини қайта ишлашнинг тежамкор йўлларида бири эканлигини кўрсатди. Изотермик усулда 25 ва 50°C да $Ca_3(PO_4)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2-NH_4NO_3-H_2O$ ва $Ca_3(PO_4)_2-NH_4Cl-H_2O$ сув-туз учлик системаларида фазалар эрувчанлиги ўрганилди. Трикальцийфосфатнинг сувдаги эрувчанлиги аммоний тузлари иштирокида, айниқса аммоний сульфат иштирокида кўпроқ ошади.

6. Оддий фосфорит уни, чангсимон фракция, минераллашган масса ва терконцентратни аммоний нитрати ва сульфати иштирокида 0,16 мм дан кичик ўлчамгача майдалаш йўли билан механокимёвий фаоллаштириш амалга оширилди. Бунда ҳар икки аммоний тузлари фосфат хом ашёсидаги

P_2O_5 нинг ўзлашувчан шаклини кескин оширади. Оддий фосфорит уни асосида NH_4NO_3 ишлатилганда ўрганилган маркадаги ўғитларда ўзлашувчан P_2O_5 шаклининг умумий шаклига нисбати 56,08 дан ($N : P_2O_5 = 1 : 1$ да) 97,24% гача ($N : P_2O_5 = 1 : 0,1$ да) ўзгаради. $(NH_4)_2SO_4$ ни фойдаланган ҳолатда эса бу қийматлар 67,93-98,24% оралиғида жойлашади. Фосфат хом ашёси эрувчанлигини ошириш борасида аммоний сульфати ҳақиқатдан ҳам анча самарали эканлиги намоён бўлди. Олинган ўғит аралашмаларини пресслаш усулида донадорлаш жараёни ўрганилди. Пресслашда зарур бўлган минимал босим 100-150 МПа ни ташкил этишини кўрсатди. Прессатнинг анча юқори мустаҳкамлиги 250-300 МПа да эришилади. Ўғит аралашмалари намлигини 2% гача кўпайтириш таблетка мустаҳкамлигини оширди.

7. ОФУни калий фосфати, аммоний карбонати, мочевино нитрати, калий хлориди ва карбамид билан аралашмаларида механохимёвий фаоллаштириш ҳам фосфорит унидаги P_2O_5 нинг ўзлашувчан шаклини ортишига олиб келади. Фосфоритларни ҳар хил минерал тузлар билан фаоллаштириш натижасида хом ашёдаги ўзлашувчан фосфор микдорининг ортиб бориш қатори тузилди (карбамид → калий хлориди → карбонатнинг аммоний тузлари → аммоний хлориди → аммоний нитрати → калий фосфати → аммоний сульфати → мочевино нитрати). ОФУ, калий хлориди, аммоний нитрати ва сульфати асосида $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$ нисбатдаги бир тонна донадорланган мураккаб аралаш ўғит олишнинг моддий баланси ҳисобланди. Бундай ўғитлардаги 1 тонна озука моддаси таннархи, аммофос, калий хлориди, аммоний нитрати ва сульфати асосидаги ўғит аралашмалари таннархидан 421297 ва 412669 сўмга арзондир. Ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик тизими таклиф этилди. Олинган ўғитларнинг агрохимёвий синовлари вегетацион ва дала шароитларида ўтказилди. Дала синов натижалари ишлаб чиқилган мураккаб азотфосфорли ўғитларнинг юқори самарадорлиги анъанавий фосфор тутган ўғитлардан қолишмаслигини тасдиқлади.

8. Таркибида 26% P_2O_5 тутган МҚ фосфоритлари янги ЮКФКнинг физик-химёвий ва физик-механик хоссалари аниқланди. ЮКФКни ЭФКга қайта ишлашнинг мақбул шароитлари топилди. ЮКФКни сульфат кислотали экстракция қилишнинг мақбул шароитлари: H_2SO_4 меъёри - 103%, айланма H_3PO_4 концентрацияси – 15% P_2O_5 , жараён ҳарорати - 85°C ва $S : K$ нисбати 3 : 1, бунда технология учун маъқул бўлган кўрсаткичларга эришилиши аниқланди: $K_{\text{парчаланishi}} = 96,33\%$, $K_{\text{ажратиши}} = 95,04\%$; $K_{\text{ювилиши}} = 97,27\%$; $K_{\text{чиқими}} = 92,44\%$; филтрланиш тезлиги – 1361 кг/м²·соат, ЭФК концентрацияси эса 19,44% P_2O_5 . Янги МҚ ЮКФКдан олинган аммонийлаштирилган фосфоркислотали бўтқанинг зичлик ва қовушқоқликлари рН кўрсаткич (0,65-8,5), ҳарорат (40-90°C) ва бўтқадаги намликга (40-60%) боғлиқ равишда аниқланди. Барча ҳолатларда бўтқалар суюқ оқувчан ва уларнинг реологик хоссалари кейинги қайта ишлашга қийинчилик туғдирмайди. Олинган кислотани рН = 5,5 ва 8,5 гача нейтраллаш мос равишда аммофос ва диаммофос олишга асос бўлди. Яхши сифатдаги аммофос ва диаммофос ўғитлари олинди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 16.07.2013.К/Т.14.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ЦЕНТРЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ
ПОЛИМЕРОВ, ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ И ТАШКЕНТСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СЕЙТНАЗАРОВ АТАНАЗАР РЕЙПНАЗАРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОДИНАРНЫХ
ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ МЕТОДАМИ
ХИМИЧЕСКОЙ И МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ**

**02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе
(Технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

город Ташкент – 2015 год

Тема докторской диссертации зарегистрирована под номером 30.09.2014/B2014.5.T281 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.ionx.uz и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант: **Беглов Борис Михайлович**
доктор технических наук, профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан

Официальные оппоненты: **Тухтаев Сайдахрал**
доктор технических наук, профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан

Исмоилов Насрулла Патхуллаевич
доктор технических наук, профессор

Жуманиязов Махсуд Жаббиевич
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация: **Институт «Узтяжнефтегазхимпроект»**

Защита состоится «__» _____ 2015 г. в «__» часов на заседании Научного совета 16.07.2013.К/Т.14.01 при Институте общей и неорганической химии, Научно-исследовательском центре химии и физики полимеров, Ташкентском химико-технологическом институте и Ташкентском государственном техническом университете по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № ____, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2015 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2015 г).

Б.С.Закиров

Председатель научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.х.н.

А.М.Реймов

Учёный секретарь научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.т.н.

С.С.Хамраев

Председатель Научного семинара при Научном совете
по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., проф.

Введение (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В XXI веке резко обострилась мировая продовольственная проблема, обусловленная высокими темпами роста населения по сравнению с темпами роста производства продовольствия и резкими сокращениями таких ресурсов, как пахотно-пригодные земли, запасы пресной воды, источники энергии, необходимые для производства сельскохозяйственной продукции. В Узбекистане 25,73 млн. га земель сельскохозяйственного назначения, из них 3,73 млн. га орошаются. На этих орошаемых землях получают свыше 97% сельскохозяйственной продукции. Основным фактором для получения высоких и качественных урожаев сельскохозяйственных культур является широкое применение минеральных удобрений. Поэтому обеспечение сельского хозяйства минеральными удобрениями приобретает исключительно важное значение.

В 2014 году предприятия химической промышленности Узбекистана произвели 942,8 тыс. т азотных, 133,8 тыс. т фосфорных и 96,4 тыс. т калийных удобрений (в расчете на 100% питательных веществ). А потребность Республики в них составляет в год 839,58 тыс. т N, 525,21 тыс. т P₂O₅ и 278,92 тыс. т K₂O в виде минеральных удобрений. Республика располагает богатейшими запасами природных калийных солей. В настоящее время завершено строительство второй очереди Дехканабадского завода калийных удобрений. Общая мощность производства составляет 360 тыс. т в год K₂O в виде хлорида калия.

Для заводов Узбекистана, производящих фосфорсодержащие удобрения основным фосфатным сырьем являются фосфориты месторождений Центральных Кызылкумов (ЦК). Фосфориты ЦК характеризуются низким содержанием фосфора (16,2% P₂O₅), высоким содержанием карбонатов (17,7% CO₂) и повышенным значением кальциевого модуля (CaO : P₂O₅ = 2,85). Это сырьё практически непригодно ни для сернокислотной экстракции, ни для азотнокислотного разложения. Чтобы получить качественные удобрения из такого сырья Кызылкумский фосфоритовый комбинат (КФК) осуществил термическое его обогащение. Однако данный способ обогащения многостадийный, кроме того в процессе обогащения образуется большое количество фосфорсодержащих отходов. Вот поэтому очень важен поиск новых и эффективных методов обогащения и переработки фосфоритов ЦК.

Следует отметить, что для внесения под зяблевую вспашку очень эффективны фосфорные удобрения. Согласно данным агрохимиков, 60-70% от годовой нормы внесения фосфорных удобрений под хлопчатник нужно вносить под зябь, а под зерновые колосовые – 100%. Поэтому необходима разработка новых технологий получения одинарных фосфорных удобрений.

Производство фосфорных удобрений во всем мире базируется на использовании богатого фосфатного сырья, которым располагают всего несколько стран мира (Россия, США, страны Северо-Западной Африки и Ближнего Востока). Запасы высококачественных руд неуклонно истощаются,

наблюдается тенденция вовлечения в промышленную переработку во всевозрастающих масштабах бедных фосфоритовых руд. В этом плане перспективными являются методы механической, термической, химической, механохимической и микробиологической активации фосфатного сырья, позволяющие перевести с наименьшими затратами неусвояемую форму P_2O_5 в сырье в усвояемую для растений форму.

В целях увеличения объемов производства фосфорсодержащих удобрений на КФК увеличивается мощность производства мытого обожженного фосфоконцентрата (МОФК) от 400 до 716 тыс. т в год со средним содержанием P_2O_5 26%. Появилась задача определения свойств этого МОФК и нахождения оптимальных режимов его переработки в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), аммофос, диаммофос и одинарное фосфорное удобрение.

Настоящая работа ориентирована на выполнение задач, вытекаемых из постановлений Президента Республики Узбекистан № ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» и № ПП-1975 от 27 мая 2013 года «О мерах по расширению производства фосфоритного сырья», направленных на расширение объемов и ассортимента экспортоориентированной конкурентоспособной промышленной продукции, а также снижения их себестоимости путем внедрения прогрессивных инновационных технологий переработки отечественного фосфатного сырья.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий РУз ГНТП-6 – «Разработка ресурсосберегающих экологически безопасных технологий производства, переработки, хранения и использования минерально-сырьевых ресурсов республики, продукции и отходов химической, пищевой, легкой промышленности и сельского хозяйства» на 2009-2011 гг.

Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации. В ведущих международных научных центрах, в частности Florida Industrial and Phosphate Research Institute (США), Fertilizer Research Institute (Польша), Engineering Dobersek GmbH (Германия), University of Science and Technology (Китай), The Chemical Society of Japan (Япония), Department of Chemistry (Индия), Department of Chemical Engineering (Иордания), Department of Mining & Metallurgical Engineering (Иран) и Научно-исследовательский институт удобрений и инсектофунгицидов (НИУИФ, Россия) ведутся исследования по переработке фосфатного сырья в одинарные и комплексные удобрения.

Научными центрами Florida Industrial and Phosphate Research Institute и НИУИФ установлены, что наилучшим методом обогащения апатитовой руды является флотация, при которой фосфатный минерал отделяется от примесных минералов с помощью омыленной смеси, включающей талловое масло, вторичный масляный гудрон, окисленный петролатум и технические жирные кислоты; в центрах Department of Chemical Engineering (Иордания) и

НИУИФ (Россия) для обогащения фосфоритов применяют термический способ, при котором фосфатная руда прокаливается при 950°C, затем прокаленный материал обрабатывается водой для гашения свободного оксида кальция с образованием известкового молока, удаляемого из концентрата, в результате которого повышается содержание фосфора; в Институте химии твердого тела и механохимии (Россия) выявлено, что механическая и механохимическая активация фосфатного сырья обеспечивает такое интенсивное воздействие на частицы фосфата, при котором деформируется его структура, снижается кристалличность, возрастает аморфность и удельная поверхность, и как следствие всего этого, фосфор переходит в усвояемую для растений форму.

Переработка бедного фосфатного сырья методами химической и механохимической активации является одним из приоритетных направлений, поэтому во всем мире ведутся научно-исследовательские работы, показывающие на возможность применения химической и механохимической активации в производстве активированных одинарных и комплексных удобрений широкого ассортимента.

Степень изученности проблемы. В научно-технической литературе имеется большой объем материалов по химическому обогащению фосфоритов ЦК минеральными кислотами (Набиев М.Н., Кармышов В.Ф., Амирова А.М., Мадалиева С.Х., Паганяс И.К., Пягай А.Г., Таджиев С.М., Намазов Ш.С.). Однако попытки селективно удалить карбонаты из Кызылкумских фосфоритов путем обработки последних растворами неорганических кислот не дали положительных результатов. Эти кислоты одновременно растворяют фосфатные минералы. А органические кислоты могут обеспечить селективное извлечение карбонатов из фосфатного сырья, не затрагивая при этом фосфатный минерал. В литературе нет сведений об использовании органических кислот для обогащения фосфоритов ЦК.

Процесс получения одинарных фосфорных удобрений путем фосфорнокислотной активации фосфоритов изучался в НИУИФ и Мелеузовском ОАО «Минудобрения» (Россия). В этих работах использовались фосфорная кислота из апатитового концентрата и фосфориты желвакового типа: Вятско-Камского, Егорьевского, Чилисайского и Ашинского месторождений. Результаты подтверждены опытно-промышленными испытаниями, однако в производство ещё не внедрены. Систематических работ по фосфорнокислотной активации фосфоритов ЦК и кислототермической обработке продуктов активации в литературе нет. Также отсутствует использование аммофосфатной технологии для данного вида сырья.

При переработке бедного фосфатного сырья механохимические методы позволяют весьма успешно решать вопросы обеспечения сельского хозяйства дешевыми фосфорсодержащими удобрениями. Сущность механохимической активации заключается в тонком измельчении сырья в присутствии какого-либо химического реагента. В настоящее время в некоторых странах мира проводятся подобные исследования (Чайкина М.В., Кочетков С.П., Болдырев

В.В., Аввакумов Е.Г., Янева В., Лембриков В.М., Можейко Ф.Ф., Естекова К.Ж., Паудерт Р., Pawelczyk A., Ibrahim S.S.). Однако этот мировой опыт нельзя автоматически перенести на конкретные условия Узбекистана (каждое месторождение фосфоритов по-своему уникально и данные, полученные для одного фосфорита, нельзя автоматически перенести на другой). Для каждого вида сырья требуются специальные исследования для подбора оптимальных условий активации.

Связь темы диссертационной работы с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Работа выполнялась в соответствии с проектами А-6-120 «Разработка безотходной технологии получения концентрированных сложного азотно-фосфорного и одностороннего фосфорного удобрений на базе местных фосфоритов Центральных Кызылкумов», входящим в Государственную научно-техническую программу (ГНТП-6) на 2006-2008 гг.; ФА-6-ТО50 «Разработка ресурсосберегающей технологии получения фосфорсодержащих удобрений с вовлечением в действующую технологию низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов» на 2009-2011 гг.; ФА-А12-Т171 «Разработка эффективной ресурсосберегающей технологии химического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов и получение высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений», входящим в ГНТП-6 на 2012-2014 гг.; проектами № 112-06 «Разработка научных основ перевода неусвояемой формы фосфора в фосфорите Центральных Кызылкумов в усвояемую растениями форму бескислотными методами» и № 37-10 «Разработка физико-химических основ процесса получения комплексных сложно-смешанных гранулированных удобрений методами химической и механохимической активации фосфоритов Центральных Кызылкумов», входящих в ФПФИ на 2006-2007 и 2010-2011 гг.; договором с АО «Аммофос-Максам» № 13-24 от 25.04.2013 г. «Разработка технологии переработки мытого обожженного фосфоритного концентрата с содержанием 26% P_2O_5 на фосфорсодержащие комплексные удобрения» на 2013-2015 гг.

Целью исследования является разработка технологий обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов органическими кислотами и их переработки в одинарные фосфорные и комплексные удобрения путем химической и механохимической активации.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих **задач**:

нахождение оптимальных условий обогащения фосфоритов ЦК уксусной и муравьиной кислотами. Разработка технологической схемы обогащения фосфоритов ЦК органическими кислотами;

исследование процессов получения NP, PK и NPK-удобрений на основе переработки химически обогащенного концентрата;

изучение процесса получения одинарных фосфорных удобрений путем фосфорнокислотной активации фосфоритов ЦК. Нахождение оптимальных параметров ведения процесса;

изучение процесса разложения фосфоритов ЦК экстракционной фосфорной кислотой с получением аммофосфата;

исследование фазового равновесия в тройных водно-солевых системах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ при 25 и 50°C;

изучение процессов химической и механохимической активации фосфатного сырья Кызылкумского месторождения с помощью азотных и калийных солей. Получение гранулированных комплексных удобрений на основе сложных тукосмесей методом прессования и окатывания;

определение свойств нового мытого обожженного фосфоконцентрата и нахождение оптимальных режимов получения из него экстракционной фосфорной кислоты, одинарных фосфорных и комплексных удобрений;

отработка режимов получения удобрений в укрупненном масштабе, определение товарных и агрохимических свойств получаемых удобрений;

разработка технологических схем, материального баланса и регламента производства предлагаемых удобрений, а также оценка эффективности их производства.

Объект исследования. Фосфориты ЦК, уксусная и муравьиная кислоты, химически обогащенный фосфоконцентрат, ЭФК, серная кислота, трикальцийфосфат, азотные и калийные соли, МОФК, одинарные фосфорные и комплексные удобрения.

Предмет исследования. Процессы обогащения и переработки низкосортных фосфоритов ЦК в одинарные фосфорные и комплексные удобрения методами химической и механохимической активации.

Методы исследования. Химические и физико-химические методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем: выявлено, что уксусная и муравьиная кислоты обеспечивают селективное извлечение карбонатов из фосфатного сырья ЦК;

найжены оптимальные условия фосфорнокислотной активации фосфатного сырья ЦК, при которых получены одинарные фосфорные и аммофосфатные удобрения с большим содержанием усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 ;

получены новые данные по растворяющей способности солей аммония по отношению к трикальцийфосфату, которые послужили научной основой для химической и механохимической активации фосфоритов ЦК;

в результате механохимической активации смесей фосфоритов ЦК с различными минеральными солями выявлен среди них возрастающий ряд по повышению содержания усвояемой формы P_2O_5 в исходном сырье: $\text{CO(NH}_2)_2 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{углеаммонийные соли} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO(NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

для гранулирования тукосмесей предложены методы прессования и окатывания;

получены новые данные о физико-химических и физико-механических свойствах сырья МОФК;

комплекс физико-химических исследований позволил установить оптимальный режим переработки нового вида МОФК на ЭФК, аммофос и диаммофос.

Практические результаты исследования.

Осуществление процесса обогащения фосфоритов ЦК уксусной кислотой позволяет резко понизить кальциевый модуль в сырье и тем самым значительно сократить объём серной кислоты, идущей на переработку этого сырья. Уксусная кислота при этом регенерируется, а в качестве дополнительного продукта получается чистый гипс, востребованный в различных областях народного хозяйства;

внедрение технологии химической активации фосфоритов ЦК фосфорной кислотой даёт возможность удовлетворить потребность сельского хозяйства в одинарных фосфорных удобрениях для их внесения под зяблевую пахоту;

механохимическая активация фосфатного сырья позволяет вовлечь в производство эффективных фосфорсодержащих удобрений самое бедное фосфатное сырьё, каким является минерализованная масса, складываемая в настоящее время в отвале;

проведенные исследования нового МОФК, получаемого по видоизменной технологии обогащения фосфоритов ЦК, позволили вовлечь его в крупнотоннажное производство ЭФК и аммофоса.

Достоверность полученных результатов. Полученные результаты достоверны, так как в работе использованы современные методы исследования. А результаты лабораторных экспериментов подтверждены укрупненными и опытно-промышленными испытаниями.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Теоретическая значимость работы заключается в создании научной основы селективного извлечения карбонатов из фосфоритов ЦК органическими кислотами; в расшифровке механизма преобразования фосфора в фосфатном сырье из неусвояемой формы в усвояемую для растений форму при его химической и механохимической активации; в доказательстве повышения растворимости трикальцийфосфата в присутствии солей аммония.

Практическая значимость работы заключается в том, что селективное извлечение карбонатов из фоссырья органическими кислотами позволяет резко снизить расход серной кислоты, идущей на переработку этого сырья. Химическая активация фоссырья фосфорной кислотой даёт возможность удовлетворить потребность сельского хозяйства в одинарных фосфорных удобрениях, вносимых под зяблевую пахоту. Химическая и механохимическая активация фосфатного сырья даёт возможность вовлечения в производство фосфорсодержащих удобрений бедного фосфатного сырья, такого, например, как минерализованная масса, являющаяся на сегодня отходом производства фосфатного сырья. Изучение МОФК даёт возможность вовлечь его в крупнотоннажное производство ЭФК и аммофоса.

Внедрение результатов исследования. На способ получения сложно-смешанных удобрений путем механохимической активации фосфоритов ЦК в присутствии минеральных солей выдан патент Агентством интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№IAP 02710 «Способ получения гранулированных фосфорсодержащих сложно-смешанных удобрений»);

найденные оптимальные технологические параметры сернокислотной экстракции нового вида МОФК были внедрены на АО «Аммофос-Максам». С января по май месяц 2015 года по установленному технологическому режиму переработано 154,4 тыс. т МОФК с получением 26,8 тыс. т ЭФК в пересчете на 100% P₂O₅. На основе ЭФК произведено 25,9 тыс. т аммофоса, 29,4 тыс. т супрефоса-NS, 23,6 тыс. т PS-Агро и 26,3 тыс. т обогащенного суперфосфата на сумму 84,2 млрд. сум (Акт АО «Аммофос-Максам» от 20 мая 2015 года и справка от 28 мая 2015 года №1828/С).

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационной работы представлялись на Международных и Республиканских научно-практических конференциях, симпозиумах: «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов» (Ташкент, 2006); аспирантов, докторантов и соискателей (Ташкент, 2007); «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» (Ташкент, 2007); студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2008, 2010, 2011, 2013); «Высокотехнологичные разработки – производству» (Ташкент, 2008); «Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана», посвященной 75-летию Института общей и неорганической химии АН РУз (Ташкент, 2008); «Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар» (Фергана, 2009); молодых ученых и студентов «Инновации. Интеллект. Культура», посвященной 15-летию ТИИ ТюмГНГУ (Тобольск, 2009); «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» (Навои, 2010); «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике» (Ташкент, 2010); «Проблемы развития малого бизнеса, основанного на научных достижениях и инновационных технологиях, взглядом молодых ученых» (Ташкент, 2011); «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» (Навои, 2011); «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Ургенч, 2011); «Стратегия развития науки и технологии в XXI веке» (Ташкент, 2011); «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли» (Навои, 2012); «Инновация-2012» (Ташкент, 2012); «Состояние и перспективы инновационных разработок в области технологии неорганических веществ и химизации сельскохозяйственного производства» (Ташкент, 2013); студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2014); «The First European Conference on Chemical

Sciences» (Vienna, 2015); на научном семинаре Научного совета 16.07.2013.К/Т.14.01 при Институте общей и неорганической химии, Научно-исследовательском центре химии и физики полимеров, Ташкентском химико-технологическом институте и Ташкентском государственном техническом университете от 25 мая 2015 года.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертации опубликованы 56 научные работы, в том числе 27 журнальных статей в зарубежных и республиканских изданиях, 28 работ в научных трудах и тезисах докладов. Получен 1 патент РУз.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 200 страницах компьютерного текста, включает 56 таблиц и 35 рисунков. Состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, насчитывающего 284 наименований, и приложения.

Основное содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проводимых исследований, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации по теме **«Характеристика фосфатного сырья Кызылкумского месторождения и методы его переработки»** дана характеристика фосфатного сырья, в частности фосфоритов Центральных Кызылкумов и описаны альтернативные термическому способы их обогащения. Рассмотрены кислотные методы переработки фосфатного сырья в одинарные фосфорные и азотнофосфорные удобрения. Проанализированы нетрадиционные методы переработки (механическая и механохимическая активация) фосфатного сырья в фосфорсодержащие удобрения. Рассматривая в целом комплекс исследований по обогащению и переработке бедного фосфатного сырья, были сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Вторая глава диссертации по теме **«Химическое обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами органических кислот»** относится к исследованию процесса обогащения фосфатного сырья. Для селективного выщелачивания оксида кальция из МОФК и карбонатов из высококарбонатных фосфоритов ЦК были использованы 99,5%-ные уксусная и муравьиная кислоты. Для приготовления растворов органических кислот различных концентраций их разбавляли водой.

Для обогащения были взяты фосфориты ЦК различных марок (рядовая фосфоритовая мука – РФМ, минерализованная масса – ММ, мытый обожженный фосфоконцентрат – МОФК). Их характеристика приведена в табл. 1. Основными минералами фосфоритов являются фторкарбонатапатит, карбонат кальция и кварц, а МОФК – фторкарбонатапатит и кварц.

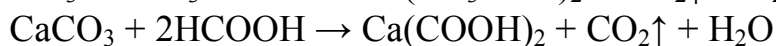
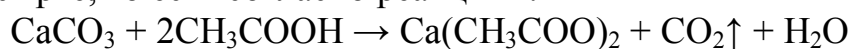
Методика опытов заключалась в следующем: определенное количество фосфатного сырья медленно подавалось в термостатированный стеклянный реактор, снабженный мешалкой и содержащий раствор органической

Таблица 1

Характеристика исходного сырья

№ образца	Виды сырья	Содержание компонентов, вес. %			P ₂ O ₅ усл. : P ₂ O ₅ общ. по лим. к-те, %	CaO : P ₂ O ₅
		P ₂ O ₅ общ.	CaOобщ.	CO ₂		
1	ММ	12,98	40,1	13,8	9,17	3,09
2	ММ	15,06	44,27	14,11	9,10	2,94
3	РФМ	16,33	47,13	17,23	10,2	2,89
4	РФМ	18,72	47,83	15,3	18,49	2,55
5	РФМ	22,83	49,59	12,2	12,66	2,17
6	РФМ	24,57	49,17	10,59	18,15	2,00
7	МОФК	27,26	53,36	2,41	9,32	1,96

кислоты. Количество кислот брали из расчета на разложение CaCO₃ в фосфатном сырье, то есть согласно реакциям:



В опытах варьруемыми параметрами были норма кислоты, соотношение Ж : Т, продолжительность взаимодействия реагентов и температура процесса. Во всех опытах скорость оборотов мешалки составляла 250-300 об./мин. После перемешивания реактор удаляли из термостата, содержимое отфильтровывали. Оставшийся на фильтре осадок промывали водой. Промытый осадок высушивали при температуре 80°C. Высушенный осадок анализировали на содержание различных форм фосфора, кальция и углекислоты по известным методикам. По изменению содержания CO₂ рассчитывали степень декарбонизации сырья (K_{декарб.}).

На рис. 1-б приведена K_{декарб.} при обогащении РФМ с содержанием 16,33% P₂O₅ (образец 3) уксусной кислотой при 25°C, продолжительности перемешивания 30 мин и соотношении Т : Ж = 1 : 8 в зависимости от нормы кислоты. Из неё видно, что чем выше норма кислоты, тем выше K_{декарб.} сырья. Так, при увеличении нормы уксусной кислоты от 20 до 150% от стехиометрии K_{декарб.} РФМ повышается от 20 до 88%. При этом содержание CO₂ в фосфоконцентрате снижается от 15,56 до 3,75%, а содержание P₂O₅ возрастает с 18,38 до 24,76%. Оптимальной нормой уксусной кислоты мы считаем 110% (концентрация кислоты - 6,47%) от её стехиометрического количества. При норме кислоты 110% достигается приемлемая K_{декарб.} - 84% и получается фосфоконцентрат с содержанием 25,58% P₂O₅общ., 4,24% CO₂ и с кальциевым модулем 1,66 (табл. 2). Такой концентрат можно успешно перерабатывать методом сернокислотной экстракции на любые виды фосфорсодержащих удобрений. Высокая норма кислоты (120-150%) приводит к снижению P₂O₅ в фосфоконцентрате. Это говорит о частичном разложении фосфатного минерала.

Оптимальным временем взаимодействия РФМ с уксусной кислотой можно считать 30 мин, так как перемешивание в течение 240 мин повышает K_{декарб.} всего на 4,5% (рис. 1-с). Повышение температуры от 25 до 90°C очень мало влияет на процесс - кальциевый модуль уменьшается всего с 1,66

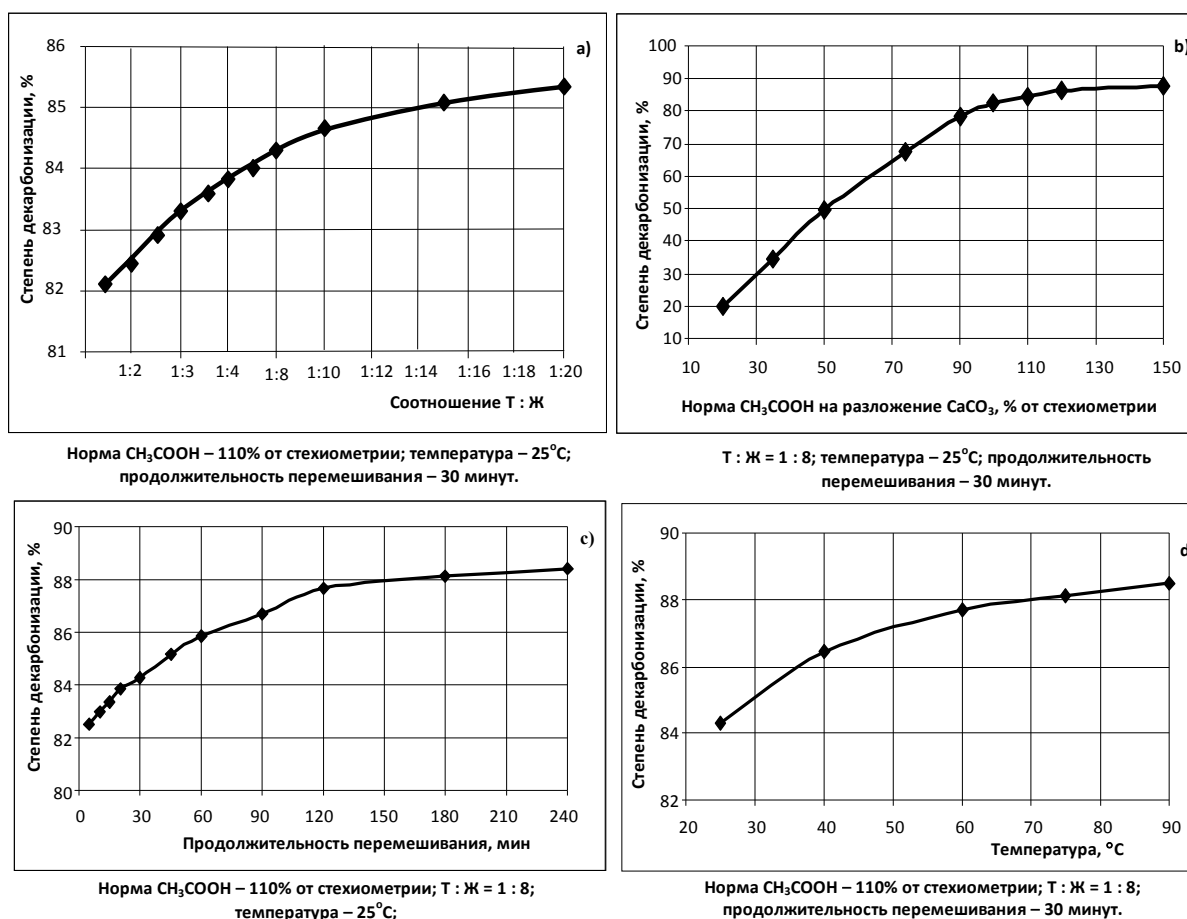


Рис. 1. Влияние различных параметров на степень декарбонизации РФМ с содержанием 16,33% P_2O_5 ; 47,13% CaO ; 17,23% CO_2 ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,89$.

до 1,63. Поэтому мы считаем оптимальной температурой 25°C (рис. 1-d). К тому же высокая температура приводит к испарению кислоты.

Мы считаем оптимальным соотношение Т : Ж = 1 : 8 (рис. 1-a), при котором $K_{\text{декарб.}}$ составляет 84,3%. При большем разведении процесс нежелателен, а при меньшем может происходить осаждение ацетата кальция, в результате чего снижается селективность растворения кальцита.

Общая картина обогащения фосфатного сырья муравьиной кислотой аналогична обогащению уксусной кислотой.

Найденные оптимальные параметры процесса обогащения РФМ уксусной кислотой мы применили для обогащения и других видов фосфатного сырья ЦК: ММ двух видов, РФМ трёх видов и МОФК. Норма кислоты, продолжительность перемешивания, температура и соотношение Т : Ж для всех видов фосфатного сырья выдерживались строго равным 110%; 30 мин.; 25°C и 1 : 8, соответственно. Но так как в разном фосфатном сырье содержание CO_2 отличается друг от друга, то и концентрация уксусной кислоты при Т : Ж = 1 : 8 для каждого вида сырья отличается друг от друга. Для МОФК норма кислоты бралась 110% от стехиометрии на выщелачивание из него свободной CaO . Полученные результаты приведены в табл. 2. Нумерация образцов соответствует номерам в табл. 1.

Таблица 2

Состав обогащённых фосфоконцентратов из различного вида фосфоритов Центральных Кызылкумов

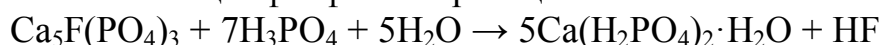
№ образ-ца	Концен-трация кислоты, %	Содержание компонентов, вес. %					P ₂ O ₅ у _{св.} : P ₂ O ₅ о _{бщ.} %	К _{декарб.} %	СаО : P ₂ O ₅
		P ₂ O ₅ о _{бщ.}	P ₂ O ₅ у _{св.}	СаО _{о_{бщ.}}	СаО _{у_{св.}}	СО ₂			
1	5,18	20,04	7,01	39,33	16,65	4,41	34,98	78,11	1,96
2	4,06	22,64	5,92	42,07	18,16	4,86	26,15	75,37	1,86
3	6,47	25,58	9,01	42,58	15,63	4,24	35,22	84,25	1,66
4	5,74	28,21	10,75	44,12	16,5	3,96	38,11	81,1	1,56
5	4,58	29,16	9,18	48,02	16,48	5,13	31,48	68,4	1,65
6	3,04	31,36	10,60	49,25	18,45	4,34	33,80	67,63	1,57
7	0,90	33,56	7,14	49,79	10,6	-	21,27	-	1,48

Из неё видно, что из ММ с содержанием 12,98% P₂O₅, 13,8% СО₂ и с кальциевым модулем 3,09 получается фосфоконцентрат, в составе которого 20,04% P₂O₅ и кальциевый модуль 1,96. Из второго образца ММ с содержанием 15,06% P₂O₅ и с кальциевым модулем 2,94 получен концентрат с 22,64% P₂O₅ и с кальциевым модулем 1,86. Из четырёх видов РФМ получены фосфоконцентраты с содержанием 25,58-31,36% P₂O₅ и с кальциевыми модулями от 1,57 до 1,66. А МОФК с исходным кальциевым модулем 1,96 превратился в фосфоконцентрат с кальциевым модулем 1,48. А содержание P₂O₅ повысилось в нём с 27,26% до 33,56%.

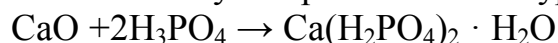
На основе полученных результатов предложена технологическая схема обогащения высококарбонатного фосфатного сырья органической кислотой. Схема предусматривает регенерацию органической кислоты путем обработки растворов ацетата и формиата кальция серной кислотой и возвращения их в голову процесса. Рассчитан материальный баланс производства.

Третья глава «**Одинарные фосфорные удобрения на основе фосфорнокислотной активации фосфатного сырья Центральных Кызылкумов**» посвящена изучению процесса фосфорнокислотной активации фосфатного сырья.

Суть фосфорнокислотной активации заключается в обработке фосфатного сырья фосфорной кислотой, но в значительно меньших количествах, чем это требуется для полного разложения фосфоритов с образованием монокальцийфосфата по реакции:



Стехиометрическую норму ЭФК для разложения каждого вида фосфоритов Центральных Кызылкумов рассчитали по уравнению:



В табл. 3 приведен состав используемого нами фосфатного сырья Кызылкумского месторождения. Пылевидная фракция (ПФ) и ММ являются отходами, образующимися при обогащении фосфоритной руды на КФК.

Для активации фосфоритов использовалась ЭФК производства АО «Аммофос-Максам» состава (вес. %): 18,69 P₂O₅; 0,26 СаО; 0,64 MgO; 0,73 Al₂O₃; 0,46 Fe₂O₃; 2,72 SO₃; 1,02 F.

Таблица 3

Химический состав исходного сырья

Виды сырья	Содержание компонентов, вес. %							P ₂ O ₅ _{усв.} : P ₂ O ₅ _{общ.} по лим. к-те, %	CaO : P ₂ O ₅
	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F	CO ₂		
МОФК	27,26	53,36	1,30	0,51	0,61	2,91	2,41	9,32	1,96
РФМ	17,20	46,22	1,24	1,05	1,75	2,00	16,00	18,49	2,69
ПФ	18,54	44,72	0,95	0,80	0,80	2,22	14,80	20,71	2,41
ММ	14,68	40,80	1,17	1,37	0,53	1,85	12,84	16,41	2,78

В табл. 4 приведены фактические нормы ЭФК (18,69% P₂O₅) в процентах от стехиометрической нормы для каждого вида фосфатного сырья (ФС) и для различных соотношений P₂O₅_{ЭФК} : P₂O₅_{ФС}.

Таблица 4

Фактические нормы H₃PO₄ для обработки фосфатного сырья

Виды сырья	Норма ЭФК при соотношениях P ₂ O ₅ _{ЭФК} : P ₂ O ₅ _{ФС} , %						
	1 : 0,3	1 : 0,4	1 : 0,5	1 : 0,6	1 : 0,7	1 : 0,8	1 : 1
МОФК	67,2	50,4	40,3	33,7	28,8	25,2	20,2
РФМ	48,9	36,7	29,3	24,5	21,0	18,3	14,7
ПФ	54,5	40,9	32,7	27,3	23,4	20,4	16,3
ММ	47,3	35,5	28,4	23,7	20,3	17,7	14,2

Процесс активации фосфатного сырья фосфорной кислотой протекал при 75°C в течение 30 мин. После чего полученную массу высушивали сначала при 60°C в течение суток, а далее при 105°C до постоянного веса. Гранулирование влажных фосфатных масс осуществляли в процессе сушки методом окатывания. Затем высушенные образцы измельчались и анализировались.

Общая картина результатов взаимодействия различных видов фосфатного сырья с ЭФК аналогична. Чем больше берется кислоты для активации, тем полнее идет разложение фосфатного минерала. Так, для РФМ при соотношении P₂O₅_{ЭФК} : P₂O₅_{ФС} = 1 : 1 (норма кислоты 14,7% от стехиометрии) мы имеем в продукте (вес. %): P₂O₅_{общ.} 30,13; P₂O₅_{усв.} 8,27; P₂O₅_{водн.} 1,08; CaO_{общ.} 40,49; CaO_{усв.} 16,92; CaO_{водн.} 0,83 и K_{декарб.} - 66,8%. Водные формы P₂O₅ и CaO говорят о наличии в продукте монокальцийфосфата, но его очень мало. Разница между усвояемыми формами P₂O₅ и CaO и водными их формами дает нам содержание в продукте дикальцийфосфата и активизированной формы фосфатного минерала.

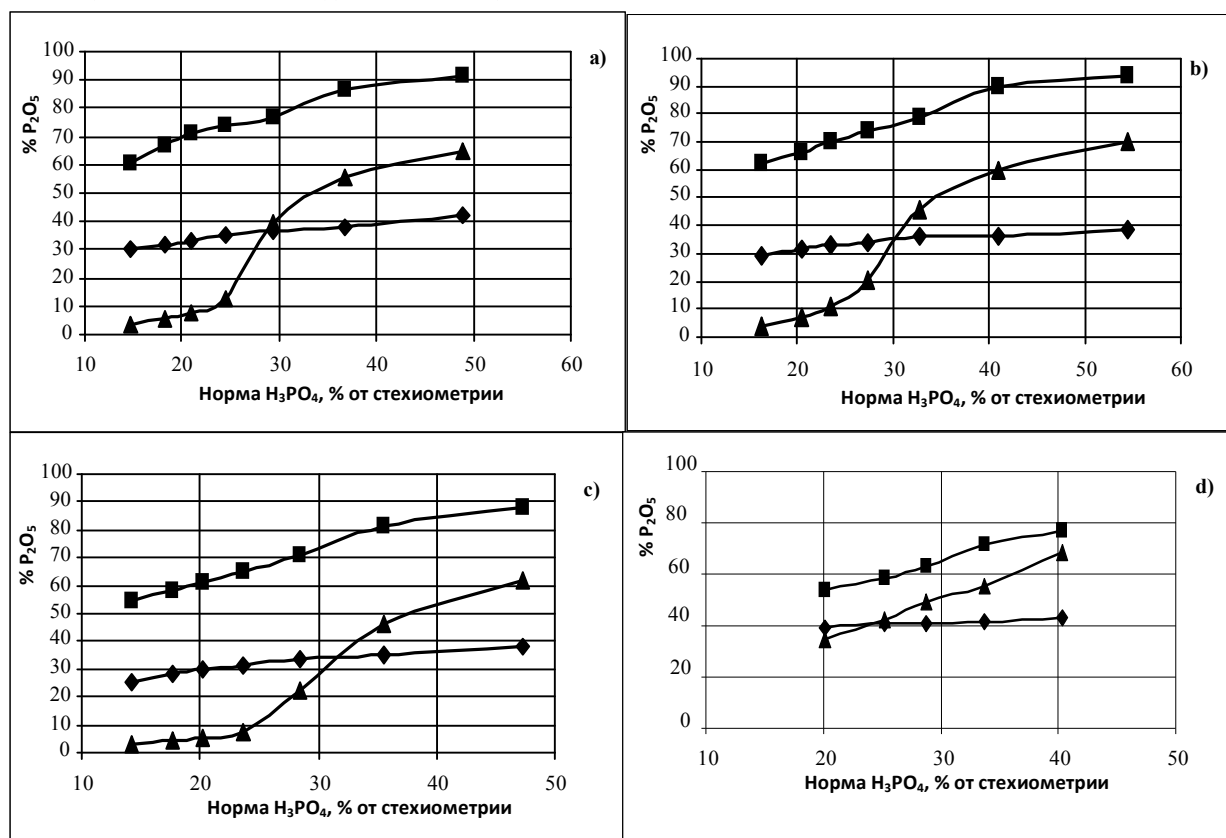
При соотношении P₂O₅_{ЭФК} : P₂O₅_{ФС} = 1 : 0,3 (норма кислоты 48,9% от стехиометрии) продукт уже содержит (вес. %): P₂O₅_{общ.} 42,22; P₂O₅_{усв.} 38,73; P₂O₅_{водн.} 27,23; CaO_{общ.} 25,37; CaO_{усв.} 18,62; CaO_{водн.} 11,0, K_{декарб.} - 95,5%. В нем карбоната кальция осталось порядка 4,5%. Продукт в основном состоит из монокальцийфосфата, дикальцийфосфата и активизированной формы фосфорита. В нем высокое содержание водной и усвояемых форм P₂O₅ по отношению к общей его форме (P₂O₅_{усв.} : P₂O₅_{общ.} = 91,73% по лим. к-те и

74,06% по трил. Б, $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 64,49\%$) и он удовлетворяет требования сельского хозяйства к одинарным фосфорным удобрениям.

При соотношении $P_2O_{5\text{ЭФК}} : P_2O_{5\text{ФС}} = 1 : 0,5$ (норма кислоты 29,3% от стехиометрии) карбонаты разлагались на 87,8%, а продукт содержал (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 36,60; $P_2O_{5\text{усв.}}$ 28,10; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 14,36; $CaO_{\text{общ.}}$ 32,79%; $CaO_{\text{усв.}}$ 18,93; $CaO_{\text{водн.}}$ 6,66; $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 76,78$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 39,23$. Высокое содержание общей и усвояемой форм P_2O_5 делает его также приемлемым для применения в сельском хозяйстве. Фазовый состав продуктов фосфорнокислотной активации РФМ и МОФК определяли рентгенографическим методом анализа.

Оптимальная норма кислоты для активации различных видов фосфатного сырья хорошо просматривается на рис. 2. При ней в продуктах должно быть высокое содержание общей и усвояемой форм P_2O_5 , а относительное содержание водной формы P_2O_5 должно быть не менее 50%. Так, из рис. 2-а видно, что оптимальной нормой кислоты для обработки РФМ является 40% от стехиометрии. При этом получается продукт с содержанием $P_2O_{5\text{общ.}}$ 41%, $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те : $P_2O_{5\text{общ.}} = 87\%$ и $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 60\%$.

Для обработки ПФ оптимальной нормой кислоты является также 40% от стехиометрии (рис. 2-б). В продукте при этом $P_2O_{5\text{общ.}}$ 38%, $P_2O_{5\text{усв.}}$ по : $P_2O_{5\text{общ.}} = 88\%$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 59\%$.



◆ $P_2O_{5\text{общ.}}$; ▲ $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$; ■ $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$

Рис. 2. Состав продуктов обработки рядовой фосмуки (а), пылевидной фракции (б), минерализованной массы (с) и терМОФКконцентрата (д) в зависимости от нормы фосфорной кислоты.

Для обработки ММ оптимальной нормой кислоты является 40% от стехиометрии (рис. 2-с). Получаемый продукт содержит $P_2O_{5\text{общ.}}$ 36%, $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 83% и $P_2O_{5\text{водн.}}$: P_2O_5 = 53%.

Для обработки МОФК оптимальной нормой кислоты является 30% от стехиометрии (рис. 2-d). В продукте при этом $P_2O_{5\text{общ.}}$ 40%, $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 66%, $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 50%.

Таким образом, и РФМ, и ПФ, и ММ, и МОФК фосфоритов ЦК вполне пригодны для получения из них одинарных фосфорных удобрений путем их активации с ЭФК.

Также произведена активация РФМ, ПФ и МОФК упаренными фосфорными кислотами с концентрацией 24,46; 29,05; 29,86; 36,23; 46,00 и 50,78% P_2O_5 . Повышение концентрации ЭФК для обработки фосфоритов практически не сказывается на содержании общей формы P_2O_5 в продуктах, незначительно увеличивает количества усвояемой и воднорастворимой форм P_2O_5 . А использование в качестве добавки к ЭФК серной кислоты позволяет вовлечь в переработку значительно большее количество фосфатного сырья.

В продуктах фосфорнокислотной активации фосфатного сырья можно значительно повысить содержание фосфора как в общей, так и в усвояемой форме, если подвергнуть их термической обработке. Проведено термографическое исследование продуктов фосфорнокислотной активации РФМ при соотношениях $P_2O_{5\text{ЭФК}}$: $P_2O_{5\text{ФС}}$ = 1 : 0,3; 1 : 0,4; 1 : 0,5 и 1 : 0,7. Определена потеря массы этими продуктами при их нагревании до 600°C.

Изучены составы продуктов фосфорнокислотной активации РФМ и МОФК в условиях пониженной нормы фосфорной кислоты после их термообработки при 140, 180, 220, 260 и 300°C. Для РФМ оптимальными параметрами кислотно-термической обработки являются соотношение $P_2O_{5\text{ЭФК}}$: $P_2O_{5\text{ФС}}$ = 1 : 0,3 и температура 220°C. Получаемый при этом продукт содержит 43,89% $P_2O_{5\text{общ.}}$, 35,1% $P_2O_{5\text{усв.}}$, 20,9% $P_2O_{5\text{водн.}}$, $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 80,11% и $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 47,73%. Для МОФК оптимальными параметрами являются отношение $P_2O_{5\text{ЭФК}}$: $P_2O_{5\text{ФС}}$ = 1 : 0,5 и температура 220°C. Продукт содержит 48,8% $P_2O_{5\text{общ.}}$, 38,4% $P_2O_{5\text{усв.}}$, 29,3% $P_2O_{5\text{водн.}}$, $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 78,67% и $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 59,98%. Чем выше температура обработки фосфорных удобрений, тем интенсивнее идет процесс перехода ортоформы P_2O_5 в дегидратированную его форму, менее подверженную деградации в почве и обладающую высоким коэффициентом использования растениями.

Выявлен оптимальный технологический режим получения одинарного фосфорного удобрения путем фосфорнокислотной активации фосфоритов ЦК. Разработанная технология прошла технологическую апробацию на АО «Аммофос-Максам» с выпуском опытной партии фосфорного удобрения. Предложена принципиальная технологическая схема производства (рис. 3). Рассчитан материальный баланс на получение одной тонны P_2O_5 в одинарном фосфорном удобрении для двух соотношений $P_2O_{5\text{ЭФК}}$: $P_2O_{5\text{ФС}}$ = 1

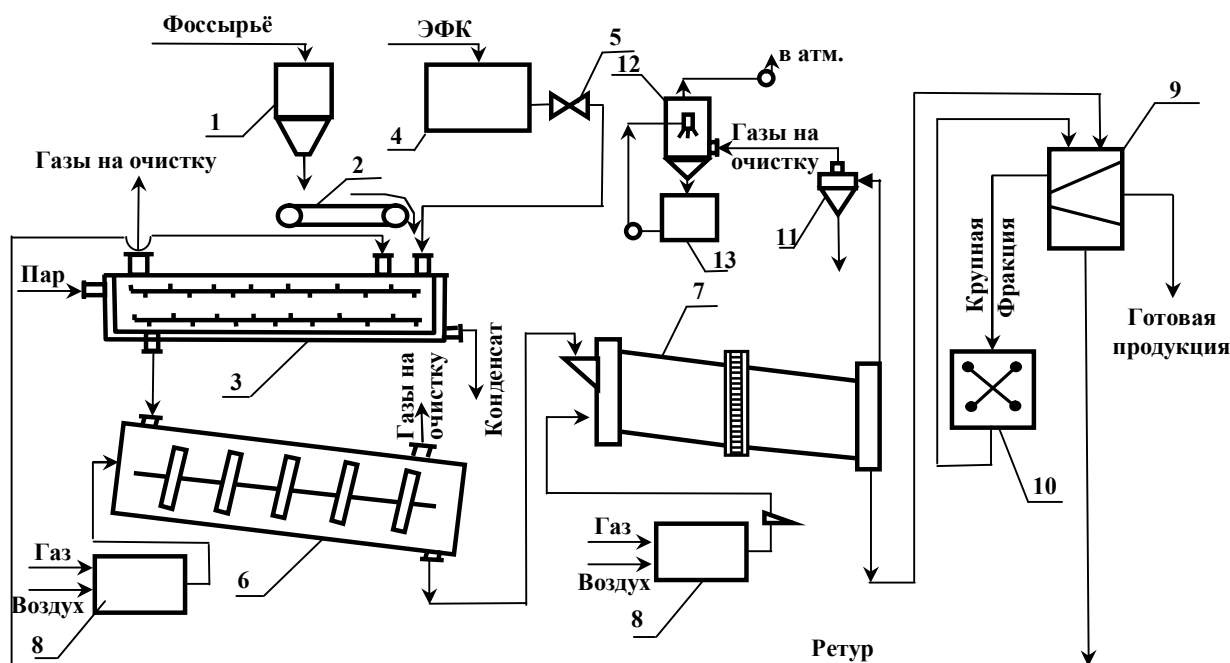


Рис. 3. Технологическая схема производства одинарного фосфорного удобрения на основе фосфатного сырья Централных Кызылкумов:

1 - бункер фоссырья; 2 - ленточный дозатор; 3 - шнек-смеситель; 4 - сборник ЭФК; 5 - расходомер; 6 - барабан доразлагатель; 7 - барабан сушилка; 8 - калорифер; 9 - классификатор; 10 - дробилка; 11 - циклон; 12 - скруббер; 13 - промежуточная емкость.

: 0,5 и 1 : 0,7. Определены физико-химические свойства одинарных фосфорных удобрений.

Произведен сравнительный экономический расчет производств одинарного фосфорного удобрения и аммофоса. Показано, что себестоимость одной тонны 100%-ного P_2O_5 в аммофосе составляет 2118438 сум, а в одинарном фосфорном удобрении (при соотношении $P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФС} = 1 : 0,5$) 1615831 сум, что на 502607 сум дешевле, хотя по агрохимической эффективности на хлопчатнике они равноценны.

В этой же главе нами предусмотрено определение возможности получения аммофосфата на базе фосфатного сырья ЦК. В отличие от аммофоса, расход H_2SO_4 на производство 1 т P_2O_5 в виде аммофосфата значительно ниже, а степень использования фосфатного сырья выше.

В лабораторных условиях для получения аммофосфата использовали ПФ, МОФК и РФМ состава (вес. %): 17,65 P_2O_5 ; 47,48 CaO; CaO : $P_2O_5 = 2,68$; 2,47 Fe_2O_3 ; 1,21 Al_2O_3 ; 1,75 MgO; 15,2 CO_2 ; 1,81 F; 1,5 ($K_2O + Na_2O$); 2,65 SO_3 ;

6,03 н.о. Состав ПФ и МОФК приведен в главе 3. Для разложения сырья мы использовали ЭФК двух видов. Первая – это ЭФК из фосфоритов Каратау состава (вес. %): 20,85 P_2O_5 ; 0,22 CaO; 0,89 MgO; 1,85 SO_3 ; pH = 0,6, а вторая – на основе МОФК из ЦК, имеющая (вес. %): 21,45 P_2O_5 ; 0,77 CaO; 0,89 MgO; 0,51 Fe_2O_3 ; 1,33 Al_2O_3 ; 1,78 F; 0,50 SO_3 ; pH = 0,6. Обе кислоты являются продуктами АО «Аммофос-Максам», производимые дигидратным способом.

Для опытов были выбраны следующие параметры: массовое соотношение ЭФК : ФС = 100 : 20; 100 : 25; 100 : 30 и 100 : 36; температура

процесса – 70°C; продолжительность процесса разложения – 45 минут; рН кислоты – 0,6-2,2.

Результаты показывают, что при изучаемых условиях (рН ЭФК = 1,6-2,2) из Каратауской ЭФК и РФМ получают качественные азотнофосфорные удобрения с высоким содержанием общего, усвояемого и водорастворимого форм P_2O_5 . Содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ в них находится в диапазоне 33,14-37,18 %; $P_2O_{5\text{усв}}$ 29,76-35,25 %; $P_2O_{5\text{водн}}$ 18,2-26,14 %; N 4,53-7,05%. $K_{\text{декарб}}$ фосфатного сырья лежит в пределах 82,5-96,37 %. Изучена водонерастворимая часть этих удобрений. Показано, что в ней фосфор на 67-77% находится в усвояемой для растений форме.

Для соотношений ЭФК : ПФ = 100 : (15-36) и рН аммонизированной ЭФК 1,5-2,0 содержание N в удобрении лежит в пределах 5,32-7,93%, $P_2O_{5\text{общ}}$ 34,03-37,90%, $P_2O_{5\text{усв}}$: $P_2O_{5\text{общ}}$ 88,80-96,83%, $P_2O_{5\text{водн}}$: $P_2O_{5\text{общ}}$ 50,13-66,43 %. При этом удобрения из МОФК содержат 5,81-8,56% N, 36,48-38,69% $P_2O_{5\text{общ}}$, $P_2O_{5\text{усв}}$: $P_2O_{5\text{общ}}$ 81,77-97,50%, $P_2O_{5\text{водн}}$: $P_2O_{5\text{общ}}$ 43,67-62,96%

С целью устранения пенообразования нами разработан и двухстадийный способ разложения РФМ фосфорной кислотой. Первая стадия - декарбонизация сырья – осуществляется в гетерогенном процессе с минимальным количеством жидкой фазы, протекающим в шнековом реакторе-смесителе, а на второй – доразложение декарбонизированного сырья в обычном реакторе.

Четвертая глава диссертации «**Активация фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии азотных и калийных солей**» относится к исследованию процесса получения комплексных удобрений путем механохимической активации фосфатного сырья. Перед постановкой задачи мы обратили свое внимание на опыты академика Д.Н.Прянишникова, который ещё в 1900г обнаружил в почве резкое растворяющее влияние солей аммония на фосфорит. Но, к сожалению, степень влияния аммонийных солей на растворимость фосмуки, либо трикальцийфосфата оставалась неизвестной. Трикальцийфосфат – это основной компонент фосфатного сырья – апатитов и фосфоритов, идущих на получение из них фосфорных удобрений. Задача сводится к повышению растворимости $Ca_3(PO_4)_2$. Поэтому мы поставили перед собой задачу изучить 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 $Ca_3(PO_4)_2-NH_4Cl-H_2O$ при 25 и 50°C. Изучение растворимости проводили изотермическим методом. Исходные вещества использовались марки «х.ч.». Равновесие в системе с сульфатом аммония устанавливалось в течение 9 ч., а в системах с нитратом и хлоридом аммония - в течение 6 ч.

Показано, что при 25°C при концентрации $(NH_4)_2SO_4$ 40,45% растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ в 17,2 раза превышает растворимость последнего в чистой воде. При 50°C при концентрации $(NH_4)_2SO_4$ 44,25% растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ увеличилась в 31 раз. При концентрациях NH_4NO_3 32,29% (25°C) и 38,91% (50°C) растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ возрастает в 3 и 6,75 раза по сравнению с растворимостью в чистой воде. Хлорид аммония повысил

растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в 5,8 и 6,23 раза при 25 и 50°C при соответствующих концентрациях NH_4Cl 17,36% и 22,31%. Эти данные явились основой для активации фосфатного сырья ЦК с помощью аммонийных солей.

Далее проведена механохимическая активация фосфоритов ЦК: РФМ, ПФ, ММ и МОФК путем их размола в присутствии нитрата и сульфата аммония. Сначала проверили, насколько же меняется содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ в вышеназванном фосфатном сырье при его механическом размоле в отсутствие аммонийных солей. Дробление РФМ привело к повышению в ней относительного содержания $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ до 32,4%. То есть, механическая активация РФМ повысила содержание усвояемой формы P_2O_5 в ней в два раза. В минерализованной массе усредненного состава содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ повысилось до 4,54%. Содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ в МОФК повысилось до 2,76%, то есть всего на 0,22%.

Затем были приготовлены смеси фосфатного сырья с солями аммония в широком диапазоне соотношений азота к P_2O_5 (от 1 : 0,1 до 1 : 1) и подвергнуты истиранию до размера частиц менее 0,16 мм. Обе аммонийные соли при этом резко повышают содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфатном сырье (табл. 5). В изученных марках удобрений на основе РФМ (18,33% P_2O_5) при использовании NH_4NO_3 относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 по отношению к общей меняется от 56,08 (при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$) до 97,24% (при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,1$). В случае же использования $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эти величины находятся в пределах 67,93-98,24%. С таким содержанием усвояемого фосфора тукосмеси являются эффективными азотнофосфорными удобрениями. Сульфат аммония действительно оказался более эффективным в деле повышения растворимости фосфатного сырья. Аналогичная картина наблюдается и для других видов фосфатного сырья.

Таблица 5

Состав подвергнутых механической активации смесей рядовой фосфоритовой муки с нитратом и сульфатом аммония

Соотношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$	N , %	P_2O_5 общ., %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трил. Б, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ по трил. Б, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ по лим. к-те, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ %
Нитрат аммония + РФМ								
1:0,1	28,55	2,90	2,16	2,82	0,196	74,48	97,24	6,76
1:0,3	21,54	6,71	4,25	5,81	0,196	63,33	86,58	2,92
1:0,5	17,32	9,14	5,21	6,56	0,196	57,01	71,77	2,14
1:0,7	14,78	10,34	5,02	6,49	0,196	48,55	62,76	1,89
1:1	11,91	12,00	4,49	6,73	0,197	37,42	56,08	1,64
Сульфат аммония + РФМ								
1:0,1	18,84	2,27	1,78	2,23	0,176	78,42	98,24	7,75
1:0,3	15,62	4,99	3,29	4,55	0,173	65,93	91,18	3,47
1:0,5	13,35	6,83	4,02	5,67	0,168	58,86	83,02	2,46
1:0,8	10,95	8,92	4,38	6,54	0,164	49,10	73,32	1,84
1:1	9,78	9,76	4,25	6,63	0,166	43,54	67,93	1,70

Мы изучили процесс гранулирования методом прессования тукосмесей с соотношением $N : P_2O_5 = 1 : 0,7$, составленных из РФМ, ПФ, сульфата и нитрата аммония. Показано, что минимально необходимое давление прессования составляет 100-150 МПа. Наибольшая прочность (4-5 МПа) прессата достигается при 250-300 МПа. Увеличение влажности тукосмесей до 2% повышало прочность таблеток до 7 МПа.

Результаты исследований позволили нам рекомендовать оптимальный технологический режим процесса прессования. Агрохимические испытания полученных удобрений проведены в вегетационных и полевых условиях. Результаты испытаний показали, что сложные азотнофосфорные удобрения по эффективности не уступают традиционным фосфорным удобрениям.

Было показано, что механохимическая активация РФМ в смеси с фосфатом калия, углекислым аммонием, нитратом мочевины, хлоридом калия и карбамидом также приводит к возрастанию содержания усвояемой формы P_2O_5 в фосмуке. Для гранулирования тукосмесей был применен метод окатывания. Использование в качестве активизатора хлорида калия дало очень незначительный эффект. Дробление тукосмеси с соотношением $P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,7$ даёт почти такой же эффект как и дробление одной РФМ. Прочность продукта всего 0,96 МПа. А самый высокий эффект дает нитрат мочевины. Так, с использованием нитрата мочевины при соотношении $N : P_2O_5$ в исходной смеси, равном $1 : 0,5$, получается удобрение, содержащее (вес. %): $N_{общ.}$ 17,03; $P_2O_{5общ.}$ 9,43; $P_2O_{5усв.}$ 6,40; $P_2O_{5водн.}$ 0,70; $CaO_{общ.}$ 25,34; $CaO_{усв.}$ 19,42; $CaO_{водн.}$ 10,73 с относительным содержанием усвояемой формы P_2O_5 по отношению к общей 67,87%. При механохимической активации РФМ с дигидрофосфатом калия при соотношении РФМ : KH_2PO_4 от $1 : 0,3$ до $1 : 1,5$ получают РК-удобрения, содержащие от 26,44 до 38,68% $P_2O_{5общ.}$ и от 7,97 до 20,61% K_2O . Относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 по отношению к общей составляет от 67,81 до 92,04% по лимонной кислоте, водорастворимой формы P_2O_5 находится в пределах 18,42-60,88%. Гранулы полученных продуктов обладают прочностью – 2,27-3,28 МПа.

В результате активации фосфоритов построен возрастающий ряд минеральных солей по повышению содержания усвояемых форм фосфора в сырье: $CO(NH_2)_2 \rightarrow KCl \rightarrow$ углеаммонийные соли $\rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow KH_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$.

Далее была осуществлена активация РФМ в присутствии хлорида калия, карбамида, нитрата и сульфата аммония и их смесей с целью получения комплексных NPK удобрений с различным соотношением питательных компонентов. Механохимическая активация фоссырья в присутствии смесей азотных солей с хлоридом калия при соотношении $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,5 : 1$ повышает относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосмуке при использовании $(NH_4)_2SO_4$ до 79,75%, при использовании NH_4NO_3 до 67,82%, при использовании $CO(NH_2)_2$ до 59,13%.

Рассчитан материальный баланс получения одной тонны гранулированного сложносмешанного удобрения с соотношением $N : P_2O_5 :$

$K_2O = 1 : 1 : 1$ на основе РФМ, хлорида калия, нитрата и сульфата аммония. Предложена принципиальная технологическая схема производства (рис. 4).

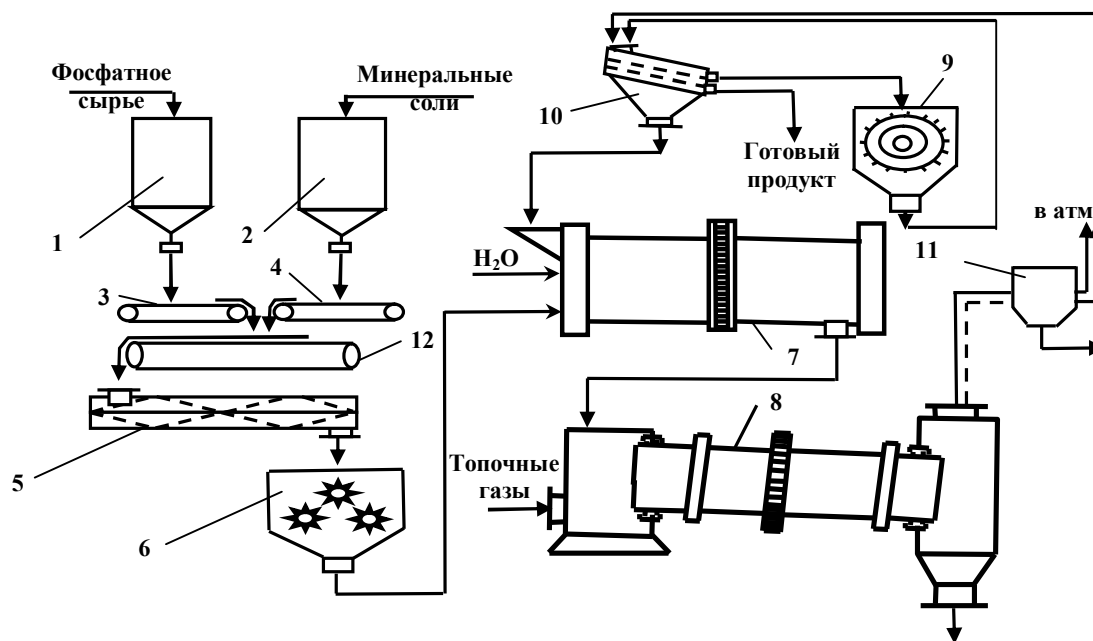


Рис. 4. Технологическая схема производства гранулированных сложно-смешанных комплексных удобрений:

1, 2 - бункер; 3, 4 - дозатор; 5 - двухвальный шнек-смеситель; 6 - дезинтегратор; 7 - окаточный барабан; 8 - сушильный барабан; 9 - дробилка; 10 - грохот; 11 - циклон; 12 - ленточный транспортёр.

Разработанная технология апробирована на модельной лабораторной установке. Экономические расчеты показали, что себестоимость одной тонны питательных элементов в гранулированных методом окатывания сложносмешанных удобрениях из РФМ, нитрата аммония и хлорида калия; из фосмуки, сульфата аммония и хлорида калия с соотношением $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$ соответственно на 421297 и 412669 сум меньше себестоимости одной тонны питательных веществ в тукосмесях с таким же соотношением азота к фосфору, полученных из аммофоса, нитрата аммония и хлорида калия; из аммофоса, сульфата аммония и хлорида калия.

В пятой главе «Исследование нового низкоконцентрированного по фосфору мытого обожженного фосфоконцентрата» приведены результаты переработки МОФК, производимого по новой схеме обогащения. Он имеет состав (вес. %): 25,77 P_2O_5 , 52,70 CaO, 1,20 MgO, 0,63 Fe_2O_3 , 1,15 Al_2O_3 , 2,67 SO_3 , 0,04 Cl, 3,60 CO_2 , 6,88 н.о., $CaO : P_2O_5 = 2,05$. Представляет большой практический интерес исследование процесса сернокислотной экстракции нового вида сырья и определение его пригодности для производства ЭФК, аммофоса и диаммофоса. Для разработки технологии получения ЭФК необходимы сведения о физико-химических и физико-механических свойствах сырья.

К таким свойствам относятся: насыпная плотность, угол естественного откоса, текучесть, дисперсный состав, гигроскопичность и влагоёмкость. При исходной влажности 0,27% свободная насыпная плотность МОФК равна $1,21 \text{ г/см}^3$, а с уплотнением – $1,52 \text{ г/см}^3$. К числу параметров, позволяющих

оценивать подвижность МОФК относится угол естественного откоса. Чем меньше угол откоса, тем большей подвижностью обладают частицы сыпучей среды. Величина угла естественного откоса МОФК составляет 28 градусов. Определение текучести для МОФК показало, что она равняется 10 баллам. Гигроскопическая точка МОФК оказалась равной 51,5%. Низкое её значение объясняется наличием в составе МОФК гигроскопического вещества – СаО. Предельная влагоемкость МОФК - 4%. В связи с этим при хранении и перевозке необходимо предохранять его от увлажнения. При влажности до 4% МОФК не слёживается.

Дисперсный состав МОФК показывают, что на класс крупности (+0,05) – (+0,315) мм приходится наибольшее количество концентрата (90,5% от общей массы). Наибольшее содержание P_2O_5 (22,8-28,9%) сосредоточено в классах фракций от (+0,05) до (+0,315) мм. Минимальные значения СаО : P_2O_5 = 1,90-2,39 также соответствуют этим фракциям. Химический состав и физико-химические свойства МОФК позволяют предварительно прогнозировать принципиальную возможность переработки его на ЭФК.

На первом этапе работы проведены исследования по динамике разложения МОФК смесью серной кислоты и оборотной ЭФК при различном времени взаимодействия исходных компонентов. Навеску сырья вносили в ёмкость с оборотной ЭФК, содержащей 15% P_2O_5 и термостатированную при 85°C. Затем в полученную фосфатную смесь в теч. 5 мин подавали расчетное количество серной кислоты. После чего начинался отсчет времени реакции. Норма H_2SO_4 - 103% от стехиометрии. Расчет необходимого количества раствора разбавления осуществлялся на основании заданного соотношения жидкой и твердой фаз в продукционной пульпе (Ж : Т = 3 : 1). Коэффициент разложения ($K_{разл.}$) определяли через 15, 30, 60, 90, 120, 180 и 240 мин.

Данные показывают, что при увеличении времени взаимодействия сырья $K_{разл.}$ и $K_{извл.}$ P_2O_5 в ЭФК увеличиваются, наблюдается и улучшение показателей фильтрации. Так, МОФК в течение 15 мин. разлагается на 90,79%, за 30 мин – на 93,71%, за 60 мин. – на 95,11% и за 240 мин. – на 96,28%.

Далее был изучен процесс получения ЭФК при 4-х часовом разложении МОФК смесью серной и фосфорной кислот. Методика разложения была аналогичной предыдущей. Варьируемыми параметрами были: норма серной кислоты – 100, 103, 106% от стехиометрии на разложение СаО; концентрация оборотной кислоты – 12,5; 15; 16,5% P_2O_5 , соотношение Ж : Т в пульпе – 3,5 : 1; 3,0 : 1; 2,5 : 1 и температура процесса – 80, 85, 90°C. Промывка влажного осадка фосфогипса производилась по 3-х кратной противоточной схеме.

Исходя из полученных данных, найдены оптимальные условия сернокислотной экстракции МОФК: норма серной кислоты - 103%, концентрация оборотной ЭФК – 15% P_2O_5 , температура процесса - 85°C и соотношение Ж : Т = 3 : 1. При этом $K_{разл.}$ = 96%, $K_{извл.}$ = 95%; $K_{отм.}$ = 97%; $K_{вых.}$ = 92%; скорость фильтрации фосфогипса – 1361 кг/м²·час. В промытом и высушенном фосфогипсе содержатся 1,28% $P_2O_{5общ.}$, 0,47% $P_2O_{5водн.}$, 31,51% СаО, 43,88% SO_3 , 4,35% н.о. А получаемая фосфорная кислота имеет состав

(вес. %): 19,44 P_2O_5 ; 0,71 CaO; 0,91 MgO; 0,95 Al_2O_3 ; 0,47 Fe_2O_3 ; 3,18 SO_3 ; её плотность 1,22 г/см³ и pH = 0,65. Она служила исходным компонентом для получения аммофоса и диаммофоса.

Перед использованием мы исходную кислоту (19,44% P_2O_5) фильтровали и отделяли из неё осадок. Осветленная кислота имела следующий состав (вес. %): 19,83 P_2O_5 ; 0,35 CaO; 0,54 MgO; 0,55 Al_2O_3 ; 0,45 Fe_2O_3 ; 2,61 SO_3 . Аммонизацию ЭФК проводили газообразным аммиаком при температуре 85-90°C до величины pH 5,5. После аммонизации влажность пульпы составляет 60%. Состав этой пульпы следующий (вес. %): 18,33 P_2O_5 ; 6,11 N; 0,33 CaO; 0,52 MgO; 0,53 Al_2O_3 ; 0,43 Fe_2O_3 ; 2,48 SO_3 .

Определены плотности и вязкости аммонизированных фосфорно-кислотных пульп в зависимости от pH (0,65-8,5), температуры (40-90°C) и содержания влаги в пульпе (40-60 %). Во всех случаях пульпы жидкотекучи и их реологические свойства не затрудняют дальнейшую переработку.

Упаривание аммофосной пульпы мы осуществляли при 85-95°C при атмосферном давлении до остаточной влаги 40%. Для получения диаммофоса выпаренный раствор аммофоса дополнительно аммонизировали до pH 8,5. Во избежание потери аммиака насыщение проводили при температуре ниже 70°C. Сушку диаммофоса производили при температуре не выше 60°C, а аммофоса – не выше 75°C.

Таким образом, нейтрализация полученной кислоты аммиаком до pH = 5,5 и 8,5 легла в основу получения аммофоса и диаммофоса соответственно. Гранулированный аммофос имеет в своём составе (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 47,39; $P_2O_{5\text{усв.}}$ – 46,93; $P_2O_{5\text{водн.}}$ – 42,77; $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 99$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 90$; SO_3 – 6,02; CaO – 0,76; MgO – 1,27; Fe_2O_3 – 1,02; Al_2O_3 – 1,37; N – 12,05, а прочность его гранул 5,4 МПа. Аммофос с такими показателями пользуется большим спросом на мировом рынке. А диаммофос содержит 44,33% $P_2O_{5\text{общ.}}$, 98% которого находится в усвояемой форме, 90% – в водорастворимой форме и 17,92% азота, прочность его гранул 3,2 МПа. В нём 0,69% CaO; 1,11% MgO; 0,91% Fe_2O_3 ; 1,15% Al_2O_3 и 5,77% SO_3 .

С января месяца 2015 года АО «Аммофос-Максам» в производственных условиях приступило к проведению опытно-промышленных испытаний по переработке нового вида МОФК для установления оптимальных режимов процесса. В ходе испытаний найдены оптимальные параметры технологического процесса получения ЭФК и на её основе удобрения.

Таким образом, с января по май месяц 2015 года переработано 154,4 тыс. т нового МОФК с получением 26,8 тыс. т ЭФК в пересчете на 100% P_2O_5 . На основе ЭФК произведено 25,9 тыс. т аммофоса, 29,4 тыс. т супрефоса-NS, 23,6 тыс. т PS-Агро и 26,3 тыс. т обогащенного суперфосфата на сумму 84,2 млрд. сум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными научными и практическими результатами, полученными при выполнении диссертационной работы, являются:

1. Найдены оптимальные условия введения процесса химического обогащения фосфоритов ЦК уксусной кислотой: норма кислоты – 110% от стехиометрии на разложение CaCO_3 в сырье, соотношение Т : Ж = 1 : 8, температура – 25°C и продолжительность перемешивания – 30 мин. Показано, что из РФМ с содержанием 16,33% P_2O_5 ; 17,23% CO_2 ; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,89$ можно получить концентрат с содержанием 25,58% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, 4,24% CO_2 и с кальциевым модулем 1,66. Из ММ с содержанием 12,98% P_2O_5 , 13,8% CO_2 и с кальциевым модулем 3,09 получается фосфоконцентрат, в составе которого 20,04% P_2O_5 и $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,96$. Из четырёх видов РФМ получены концентраты с содержанием 25,58-31,36% P_2O_5 и с кальциевыми модулями от 1,57 до 1,66. Такой концентрат можно успешно перерабатывать методом кислотной экстракции на любые виды фосфорсодержащих удобрений. А МОФК с исходным $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,96$ превратился в концентрат с кальциевым модулем 1,48. Содержание P_2O_5 повысилось в нём с 27,26% до 33,56%.

Предложена принципиальная технологическая схема обогащения высококарбонатного фосфатного сырья ЦК органической кислотой. Рассчитан материальный баланс производства.

2. Разработана технология получения одинарного фосфорного удобрения путем фосфорнокислотной активации фосфоритов ЦК. Найдены оптимальные нормы кислоты для разложения сырья, при которых получаемые фосфорные удобрения имеют высокое содержание общей и усвояемой форм P_2O_5 , а относительное содержание водной формы P_2O_5 в них превышает 50%. Эти нормы при переработке РФМ, ПФ и ММ равняются 40%, а при переработке МОФК – 30% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата. Произведена активация РФМ, ПФ и МОФК упаренными (24,46; 29,05; 29,86; 36,23; 46,00; 50,78% P_2O_5) фосфорными кислотами. Повышение концентрации ЭФК для обработки фосфоритов практически не сказывается на содержании общей формы P_2O_5 в продуктах, незначительно увеличивает количества усвояемой и воднорастворимой форм P_2O_5 . Для РФМ оптимальными параметрами термической обработки являются соотношение $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ЭФК}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{ФК}} = 1 : 0,3$ и температура 220°C. При этом продукт содержит 43,89% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, 35,1% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$, 20,9% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}} = 80,11\%$ и $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}} = 47,73\%$. Для МОФК оптимальными параметрами являются соотношение $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ЭФК}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{ФК}} = 1 : 0,5$ и температура 220°C. Продукт содержит 48,8% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, 38,4% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$, 29,3% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}} = 78,67\%$ и $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}} = 59,98\%$.

3. Выявлен оптимальный технологический режим получения одинарного фосфорного удобрения. Технология прошла технологическую апробацию с выпуском опытной партии продукта. Предложена принципиальная технологическая схема производства. Рассчитан материальный баланс на получение одной тонны P_2O_5 в удобрении.

Произведен сравнительный экономический расчет производств одинарного фосфорного удобрения и аммофоса. Показано, что одна тонна одинарного фосфорного удобрения в 1,65 раза дешевле одной тонны аммофоса, хотя по агрохимической эффективности на хлопчатнике они равноценны.

4. Изучен процесс получения аммофосфата на базе фосфоритов ЦК. Устранить пенообразование позволяет двухстадийное фосфорнокислотное разложение РФМ. Получаемые продукты по своему составу соответствуют эффективным азотнофосфорным удобрениям. Они содержат от 34 до 38% общей P_2O_5 , причем большей частью в усвояемой для растений форме ($P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ и $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ находятся в пределах 90-97% и 56-72% соответственно), от 4 до 7% азота и имеют в своем составе кальций в усвояемой для растений форме. Предложена технологическая схема получения аммофосфата путем двухстадийного разложения РФМ экстракционной фосфорной кислотой.

5. Показано, что химическая и механохимическая активация фосфоритов ЦК с помощью азотных и калийных солей также является одним из путей экономичной переработки бедного фосфатного сырья. Изотермическим методом при 25 и 50°C 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 $Ca_3(PO_4)_2-NH_4Cl-H_2O$. Растворимость трикальцийфосфата в воде повышается в присутствии аммонийных солей, особенно сильно в присутствии сульфата аммония.

6. Проведена механохимическая активация РФМ, ПФ, ММ и МОФК путем их истирания в присутствии нитрата и сульфата аммония до размера частиц менее 0,16 мм. Обе аммонийные соли при этом резко повышают содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфатном сырье. В изученных марках удобрений на основе РФМ при использовании NH_4NO_3 относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 по отношению к общей меняется от 56,08 (при $N : P_2O_5 = 1 : 1$) до 97,24% (при $N : P_2O_5 = 1 : 0,1$). В случае же использования $(NH_4)_2SO_4$ эти величины находятся в пределах 67,93-98,24% по лим. к-те. Сульфат аммония оказался более эффективным в деле повышения растворимости фосфатного сырья. Методом прессования изучен процесс гранулирования получаемых тукосмесей. Показано, что минимально необходимое давление прессования составляет 100-150 МПа. Наибольшая прочность прессата достигается при 250-300 МПа. Увеличение влажности тукосмесей до 2% повышало прочность таблеток.

7. Было показано, что механохимическая активация РФМ в смеси с фосфатом калия, углекислым аммонием, нитратом мочевины, хлоридом калия и карбамидом также приводит к возрастанию содержания усвояемой формы P_2O_5 в РФМ. В результате активации фосфоритов различными минеральными солями построен возрастающий ряд по повышению содержания усвояемой формы фосфора в сырье: $CO(NH_2)_2 \rightarrow KCl \rightarrow$ углеаммонийные соли $\rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow KH_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$. Рассчитан материальный баланс получения одной тонны гранулированного сложносмешанного удобрения с соотношением $N : P_2O_5 :$

$K_2O = 1 : 1 : 1$ на основе РФМ, хлорида калия, нитрата и сульфата аммония. Себестоимость одной тонны питательных веществ в таких продуктах на 421297 и 412669 сум меньше, чем в тукосмесях на основе аммофоса, хлорида калия, нитрата аммония и сульфата аммония. Предложена принципиальная технологическая схема производства. Агрохимические испытания полученных удобрений проведены в вегетационных и полевых условиях. Результаты испытаний показали, что сложных азотнофосфорных удобрений по эффективности не уступают традиционным фосфорсодержащим удобрениям.

8. Определены физико-химические и физико-механические свойства нового МОФК фосфоритов ЦК, содержащего 26% P_2O_5 . Найдены оптимальные условия переработки МОФК в ЭФК. Установлено, что наиболее оптимальными условиями сернокислотной экстракции МОФК являются: норма H_2SO_4 – 103%, концентрация оборотной фосфорной кислоты – 15% P_2O_5 , температура процесса – 85°C и соотношение Ж : Т = 3 : 1, при которых достигнуты приемлемые для технологии показатели: $K_{разл.} = 96,33\%$, $K_{извл.} = 95,04\%$; $K_{отм.} = 97,27\%$; $K_{вых.} = 92,44\%$; скорость фильтрации – 1361 $кг/м^2 \cdot час$, а концентрация ЭФК - 19,44% P_2O_5 . Определены плотности и вязкости нейтрализованных аммиаком фосфорно-кислотных пульп в зависимости от pH (0,65-8,5), температуры (40-90°C) и содержания влаги в пульпе (40-60 %). Во всех случаях пульпы жидкотекучи и их реологические свойства не затрудняют дальнейшую переработку. Нейтрализация полученной кислоты аммиаком до pH=5,5 и 8,5 легла в основу получения аммофоса и диаммофоса соответственно. Были получены аммофос и диаммофос хорошего качества.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES 16.07.2013.K/T.14.01 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, RESEARCH CENTER OF
CHEMISTRY AND PHYSICS OF POLYMERS, TASHKENT
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE AND TASHKENT STATE
TECHNICAL UNIVERSITY**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

SEITNAZAROV ATANAZAR

**DEVELOPMENT OF SINGLE PHOSPHORIC AND COMPLEX
FERTILIZERS TECHNOLOGY BY CHEMICAL AND
MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF LOW-GRADE
PHOSPHORITES**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis
(technical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

city Tashkent –2015

The subject of doctoral dissertation is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 30.09.2014/B2014.5.T281

Doctor dissertation was carried out in laboratory of phosphorus fertilizers of Institute of general and inorganic chemistry.

Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English) is placed on the web page to address ionxanruz@mail.ru and Information-educational portal of «Ziyonet» to address www.ziyonet.uz.

Scientific consultant:

Beglov Boris Mikhailovich, doctor of technical sciences, professor, academician of Academy of Sciences of Uzbekistan

Official opponents:

Tukhtaev Saydakhral

doctor of technical sciences, professor, academician of Academy of Sciences of Uzbekistan

Ismailov Nasrulla Patkhullaevich

doctor of technical sciences, professor

Jumaniyazov Makhsud Jabbiyevich

doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

Institute of «Uztyajneftegazkhimproekt»

Defense will take place «__»_____ 2015 at ___ at the meeting of scientific council number 16.07.2013.K/T.14.01 at the Institute of general and inorganic chemistry, Research center of chemistry and physics of polymers, Tashkent chemico-technological institute and Tashkent State technical university. Address: 100170, Tashkent, street Mirzo Ulugbek, 77a. Phone: (99871) 262-56-60, fax: (99871) 262-79-90, E-mail: ionxanruz@mail.ru

Doctoral dissertation is registered in Information-resource centre at the Institute of general and inorganic chemistry of AS RUz № 01, it is possible to review it in IRC (100170, Tashkent, street Mirzo Ulugbek, 77a. Phone: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation sent out on «__»_____ 2015 year
(Mailing report № _____ on _____ 2015 year).

B.S.Zakirov

Chairman of scientific council on awarding of scientific degree of doctor of sciences, d.ch.s.

A.M.Reymov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of science, d.t.s

S.S.Khamraev

Chairman of scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree of doctor of sciences, d.ch.s., professor

Introduction (annotation of doctoral dissertation)

Topicality and demand of the subject of dissertation. In the XXI century the world food problem increases sharply because of high rates of population upsurge in comparison with the rates in production food and due to reductions in such resources, as arable-suitable earth, reserves of fresh water, power sources, which are necessary for the production of agricultural products. In Uzbekistan there is 25.73 million ha of earth of the agricultural setting, which of them 3.73 million ha is irrigated. It is exactly on these irrigable earths above to 97% of agricultural products get. The main factor for obtaining high and qualitative harvest of the agricultural cultures is a wide application of the mineral fertilizers. Therefore, ensuring the agriculture by mineral fertilizers gains solely vital importance.

In 2014 the chemical industries of Uzbekistan produced 942.8 thousand tons of nitrogen, 133.8 thousand tons of phosphoric and 96.4 thousand tons of potash fertilizers (estimated to 100% nutrient). However, demand of Republic is 839.58 thousand tons of N, 525.21 thousand tons of P_2O_5 and 278.92 thousand tons of K_2O in form of fertilizers. Republic possesses rich reserve of natural potassium salts. Currently, the construction of second processing line of Dehkanabad potassium plant of potassium fertilizers has been completed. General capacity of production is 360 thousand tons per year of K_2O as potassium chloride.

The Central Kyzyl kum (CK) phosphorites become the main raw for manufactures of Uzbekistan, producing phosphorus containing fertilizers. Phosphorites of CK is characterized by low content of phosphorus (16.2% P_2O_5), high calcareous (17.7% CO_2) and high amount of calcium module ($CaO: P_2O_5 = 2.85$). This kind of raw is not suitable for sulfuric extraction and nitric acid decomposition either. In order to obtain quality fertilizers from such raw, the Kyzyl Kum phosphorites combine (KPC) have performed thermal enrichment. However, this approach is many-stage. In addition, large quantities of phosphorus containing wastes are formed during the process. That's why it is necessary searching new and effective approaches of beneficiation and treatment of CK phosphorites.

It is should be noted, that phosphorus fertilizers are the most effective when they are used under autumn plowing. According to the agrochemists, 60-70% from the annual norm of phosphoric fertilizer under the cottons required to make under plowing, and under cereal - 100%. Therefore, it is necessary the development of new technologies for production of single phosphate fertilizers.

All over the world, the production of phosphoric fertilizers based on application of rich phosphate raw located only some countries of world (Russia, the USA, the North-Western Africa and Middle East). Reserves of high quality ore are steadily depleted. Tendency of implementation of low-grade phosphate rock into the industrial processing with increasing numbers is observed. In this case perspective methods are mechanical, thermal, chemical, and microbiological and mechanochemical activation of phosphate raw materials, allowed to translate with

the lowest cost of unacceptable form of P_2O_5 in the raw material into the acceptable for plant form.

In order increase volume of phosphorus containing fertilizers production volume at KPC, the production capacity of washed and burned phosphoric concentrate (WBPC) is increased from 400 to 716 thousand tons per year with an average contain of 26% P_2O_5 . Then the task of WBPC properties determination and finding optimal regimes to process it to wet-process phosphorus acid (WPA), ammonium phosphate, dihydrogen phosphate and single phosphoric fertilizers have been appeared.

The present research is focused to perform tasks escaped out from the resolution of the President of the Republic of Uzbekistan the №PR-1442 dated December 15, 2010 y «On priorities of manufacture development of the Republic of Uzbekistan for 2011-2015» and № PR-1975 dated May 27, 2013 y «On measures of expansion of phosphorite raw material production», directed to expansion capacity and assortment of export-oriented and competitive industrial production as well as decrease their costs by implementation of progressive innovation technologies on processing of phosphate raw materials.

Conformity of research to the priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan. The present work is conducted according with priority directions of science and technology development of the Republic of Uzbekistan SSTP-6 «The development of resource saving, ecologically safe technology, processing, storage and application of mineral-resource of the Republic, production and wastes of chemical, food, light industries and agriculture» covering for 2009-2011.

International review of scientific researches on theme of dissertation. In international scientific centers in particular the Florida Industrial and Phosphate Research Institute (USA), Fertilizer Research Institute Center (Poland), Engineering Dobersek GmbH (Germany), University of Science and Technology (China), The Chemical Society of Japan (Japan), Department of Chemistry (India), Department of Chemical Engineering (Jordan), Department of Mining & Metallurgical Engineering (Iran), Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides (RIFI, Russia) and others countries, researches on processing of phosphate raw into single and complex fertilizers are carried out.

It was determined by Florida Industrial and Phosphate Research Institute and RIFI that flotation process is best method in which mineral is separated out from impurities by saponated mixture including tall oil, secondary of oily goudron, oxidized petrolatum and technical fatty acids; at the Department of Chemical Engineering (Jordan) and RIFI (Russia) for beneficiation, the thermal method applied in which phosphate raw material calcined at $950^{\circ}C$, then calcined material treated by water for free calcium oxide slaking with formation of lime milk removed out from concentrate. As a result phosphorus content raised; at the Institute of chemistry of solids and mechanochemistry (Russia) defined that mechanical and mechanochemistry activation of phosphate raw proves such intensive impact on particles of phosphate in which its structure deformed,

crystallinity decreased, amorphism and specific surface increased. The result above noted phosphorus turn into acceptable for plant form.

The processing low grade phosphate raw material by chemical and mechanochemical activation is priority direction. Therefore, scientific investigations are carried out actively in the world, which show possibility of chemical and mechanochemical activation using in the production of activated single and complex fertilizers with wide assortment.

Degree of study of problem. In the scientific literature there is a large amount of materials on the chemical enrichment of the CK phosphorites by mineral acids (Nabiyev M.N., Karmyshev V.F., Amirova A.M., Madaliev S.H., Paganyas I.K., Pyagay A.G., Tadjiev S.M. and Namazov Sh.S.). However, attempts to selectively remove carbonates out of Kyzyl Kum phosphorites by treating the latters with inorganic acids solutions did not give positive results. These acids dissolve the phosphate minerals simultaneously. Moreover, organic acids can provide selective removal of carbonates out of the phosphate raw material, without affecting the phosphate mineral. There are no literature data using of organic acids for the enrichment of CK phosphorites.

The process of single phosphate fertilizers obtain by phosphoric acid activation of phosphate was studied in RIFI and Open Join Stock (OJS) Meleuzovsky «Fertilizers» (Russia). In these studies phosphoric acid from apatite and phosphorite nodular type: Vyatksko-Kamsky, Yegoryevsky, Chilisai and Ashinsky deposits were used. The results were confirmed by experimental industries tests, but they have been not implemented into manufacture yet. There are no systematic resresearches on the phosphoric acid activation of the CK phosphorites and acid-thermal processing products in the literature. There are also no reports concerning the using of ammophosphate technology for this type of the raw material.

At the low-grade phosphate raw materials processing by mechanochemical methods can be solved very successfully issues of agriculture to cheap phosphorus-containing fertilizers. The essence of mechanochemical activation concluded finely grinding a raw material in presence of some chemical reagent. Currently, in several countries similar studies conducted (Chaikina M.V., Kochetkov S.P., Boldyrev V.V., Avvakumov E.G., Yaneva V., Lembrikov V.M., Mojeiko F.F., Estekova K.J., Paudert R., Pawelczyk A. and Ibrahim S.S.). However, this global experience cannot be transferred automatically to the specific conditions of Uzbekistan (each phosphorite deposit is in itself own unique and the data obtained for one kind of phosphorite, cannot be transferred automatically to another). For each type of raw material special studies required due to the selection of optimal conditions at activation.

Connection of dissertational research with the plans of scientific research works is reflected in following projects. The dissertation work was performed in accordance with the Projects, included in the State scientific and technical programme (SSTP-6) A-6-120 «Development of non-waste technology of concentrated complex nitrogen-phosphorus and single phosphoric fertilizers based on the local phosphorite of Central Kyzyl Kum», for 2006-2008; FA-6-TO50

«Development of resource-saving technology for phosphoric fertilizers production with involvement into the existing technology of low-grade phosphorites of Central Kyzyl Kum» for 2009-2011; FA-A12-T171 «Development an effective resource-saving technology of chemical enrichment of Central Kyzyl Kum phosphorites and obtaining the high phosphoric fertilizers» for 2012-2014; with Projects, included in the Fundamental research support fund programme 112-06 «Development of scientific bases of translation unacceptable form of phosphorus in the Central Kyzyl Kum phosphorites into acceptable for plants form by acid-free methods» for 2006-2007 and 37-10 «Development of physico-chemical bases of compound-mixed granulated fertilizer by chemical and mechanical activation of Central Kyzyl Kum phosphorites» for 2010-2011; under a Contract with JSC «Ammofos-Maxam» 13-24 dated 25.04.2013 the «Development of technology for washed and burned phosphorite concentrate processing, containing 26% P₂O₅ to phosphorus containing compound fertilizers» for 2013-2015.

Purpose of research is consist of development of beneficiation technology of Kyzyl Kum phosphorites by organic acids and processing them to single phosphoric and compound fertilizers on the basis of chemical and mechanochemical activation.

The goal is achieved by solving **the following tasks**:

- find of the optimal conditions for the enrichment of phosphorites from CK by acetic and formic acids. Development of technological scheme of enrichment of phosphorites from CK by organic acids;

- research of the processes of NP, PK and NPK-fertilizers based on the processing of chemically enriched concentrate;

- study of single phosphoric fertilizers process by phosphoric acid activation of CK phosphorites. Finding the optimal parameters for conducting of the process;

- study of the process of decomposition of CK phosphorite by phosphoric acid to produce ammophosphate;

- Investigation of phase equilibrations in triple aqueous salt systems Ca₃(PO₄)₂- (NH₄)₂SO₄-H₂O, Ca₃(PO₄)₂-NH₄NO₃-H₂O and Ca₃(PO₄)₂-NH₄Cl-H₂O at 25 and 50°C;

- study of the processes of chemical and mechanochemical activation of Kyzyl Kum phosphate raw materials with using nitrogen and potassium salts. Preparation of granulated compound fertilizer on the basis of fertilizer mixtures by pressing and balling;

- determination of the properties of new washed and burned phosphoconcentrate and finding the optimal regimes in order to obtain wet-process phosphoric acid, single phosphoric and compound fertilizers;

- working-off of conditions for fertilizers production at enlargement scales, the definition of commodity and agrochemical properties of the obtained fertilizers;

- development of technological schemes, material balance and fertilizers production schedule, as well as evaluation of their production effectiveness.

Object of research are phosphorites of CK, acetic and formic acids, chemically enriched phosphoconcentrate, WPA, sulfuric acid, tricalcium

phosphate, nitrogen and potash salts, WBPC, single phosphoric and compound fertilizers.

Subject of the research are processes of enrichment and reprocessing low-grade phosphorites of CK to single phosphoric fertilizers and compound fertilizers by chemical and mechanochemical activation.

Methods of research: chemical and physic-chemical analysis' methods.

Scientific novelty of the dissertation research consist in the following: it is revealed that acetic acid and formic acid provide selective leaching of carbonates from phosphate raw material;

the optimal conditions of phosphoric acid activation of phosphate raw material from CK were found in which single phosphoric and ammophosphate fertilizers with high content of acceptable and water solubility forms of P_2O_5 were obtained;

new data on the solvent ability of ammonium salts in relation to the tricalcium phosphate was received, which served as the scientific basis for the chemical and mechanochemical activation of low-grade phosphorites of CK;

as a result of mechanochemical activation of mixtures of phosphorite by various mineral salts, an increasing number was revealed on rising the content of acceptable form of phosphorus in the raw materials: $CO(NH_2)_2 \rightarrow KCl \rightarrow$ ammonium carbonate salts $\rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow KH_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$;

in order to granulate fertilizer mixtures, pressing and balling methods were offered;

new data on physico-chemical and physic-mechanical properties of WBPC were received;

complex of physico-chemical examinations allowed to determine the optimal regime of novel kind of WBPC processing into WPA, monoammophosphate and diamphosphate.

Practical results of research. consists of CK phosphorites enrichment process realization with acetic acid allow to decrease sharp the calcium module in the raw, as well as significantly reduce sulfur acid volume, going to ore processing. Acetic acid is recovered and gypsum is obtained as additional product, which is needed in various fields of national economy.

Implementation of chemical beneficiation technology of CK phosphorites with phosphoric acid creates possibility to meet requests of agriculture to single phosphoric fertilizers for application them under -winter ploughing;

Mechanochemical activation of phosphate ore allows to involve in production of effective phosphoric fertilizers the lowest grade phosphate raw material, called mineralized mass, stored in drops, at present;

Conducted researches of novel WBPC, obtained on modified technology of CK phosphorites enrichment let to involve it into largest production of WPA and monoammonium phosphate.

Reliability of obtained results. The results obtained, were reliable, the modern methods of researches were used in the present study. Moreover, the

results of laboratory experiments were confirmed by aggregative and experimental-industrial.

Theoretical value and practical value of the research results. Theoretical value of the work consists of development a of scientific basis for the selective leaching of carbonates out of CK phosphorites by organic acids; in deciphering the mechanism of conversion of phosphorus in phosphate raw material from unacceptable forms in acceptable for plant form at its chemical and mechanochemical activation; in proof of increasing of tribasic calcium phosphate solubility in attendance of salts ammonium.

The practical importance is included the selective leaching of carbonates out of CK phosphorites by organic acids that allow to reduce sharp sulfuric acid consumption, going to processing this raw. Chemical activation of phosphate raw material gives possibility to meet requirement of agriculture to single phosphoric fertilizers, applied under winter ploughing. Chemical and mechanochemical activation of phosphate raw material give possibility of low-grade phosphate implementation into phosphoric fertilizers production such as mineralized mass which is waste of phosphate manufacture. Research of WBPC gave possibility to involve it into large tons production of WPA and monoammonium phosphate.

Realization of results. 1 patent of Uzbekistan, N IAP 02710 for obtaining compound mixtures fertilizers by mechanochemical activation of CK phosphorites in presence of mineral salts «Method of granulated phosphorus containing compound mixtures fertilizers preparation» was given by agency intellectual property of the Republic of Uzbekistan:

optimal technological parameters of sulfuric extraction of novel type of WBPC was found and implemented at JSC «Ammofos-Maxam». From January to May 2015, 154.4 thousand tons of novel WBPC with production of 26.8 thousand tons of WPA to recalculation on 100% P_2O_5 was processed. Thus, based on WPA 25.9 thousand tons of monoammonium phosphate, 29.4 thousand tons of suprephose-NS, 23.6 thousand tons of PS-Agro and 26.3 thousand tons of enriched superphosphate were produced on 84.2 billion sums (Act of JSC «Ammofos-Maxam», dated on May 20, 2015 and certificate dated on May 28, 2015).

Approbation of work. The materials of dissertational work were reported at the International and Republican scientific- practical conferences and symposiums: Actual problems of chemical processing of Central Kyzyl Kum phosphorites» (Tashkent, 2006); PhD candidates, doctoral candidates and applicants (Tashkent, 2007); «Actual problems of creation and application of high technologies for mineral resources processing of Uzbekistan» (Tashkent, 2007); students, PhD candidates and young scientists «LOMONOSOV» (Moscow, 2008, 2010, 2011, 2013); «High technological operations for manufacture» (Tashkent, 2008); «Achievement and perspectives of complex chemical processing of Uzbekistan's fuel and mineral resources» devoted 75 years anniversary to Institute of General and Inorganic Chemistry As RUz (Tashkent, 2008); «Nonstandard chemical technologies and environmental issues» (Fergana, 2009); young scientists and students «Innovations. Intellect. Culture», devoted to the 15th anniversary of TII TSOGU (Tobolsk, 2009); «Modern equipment and technology of mining and

metallurgical industry and their development» (Navoi, 2010); «Development of an affective technology for obtaining new generation of mineral fertilizers and agrochemicals and their application in practice» (Tashkent, 2010); «Problems of development of small business based on scientific advances and innovative technologies by young scientists' viewpoint» (Tashkent, 2011); «Development perspectives techniques and technologies and achievements of mining and metallurgical industry during independences of the Republic of Uzbekistan» (Navoi, 2011); «Actual problems of chemistry and chemical technologies» (Urgench, 2011); «Strategy for development of sciences and technology in the XXI» (Tashkent, 2011); «Modern technologies and innovations of mining and metallurgical industries» (Navoi, 2012); «Innovation-2012» (Tashkent, 2012); «Condition and perspectives of innovation developments in field of inorganic substances technology and chemicalization of agriculture» (Tashkent, 2013); students, post graduate students and young scientists on chemistry and chemical technology (Kiev, 2014); «The First European Conference on Chemical Sciences» (Vienna, 2015); Seminar on the Scientific Council at the Institute of General and Inorganic Chemistry, Research center of chemistry and physics of polymers, Tashkent chemical-technology institute and Tashkent State technical university in May 25, 2015.

Publication of results. The main content of dissertation is stated in 56 scientific publications, including 27 journal's articles in foreign periodicals and in Republican periodicals, 28 publications in scientific papers of scientific conferences and abstracts. Patent Republic of the Republic of Uzbekistan was received.

Structure and volume of dissertation. Dissertational work is stated in 200 pages of computer text, it includes 56 tables and 35 drawings. It consists of introduction, five chapters, conclusions, and list of used literatures containing bibliography of 284 titles and appendix.

The main content of the thesis

The introduction proves the urgency of the work, formulates to achieve the objectives and goals, scientific novelty and practical importance of the research, as well as the basic provisions for the defense.

The first chapter of dissertation on theme «**Behavior of phosphate raw of the Central Kyzyl Kum and methods them processing**», characteristic phosphate raw materials in particular phosphorites of Central Kyzyl Kum and alternative thermal processes for them enrichment were described. The processing acidic methods of phosphate raw material to single phosphoric and nitrogen-phosphorus fertilizers were reviewed. Non-traditional ways of processing (mechanical and mechanochemical activation) of phosphate raw material to phosphorus containing fertilizers were analyzed. Considering the whole range of researches on enrichment and reprocessing low-grade phosphate raw materials, the objectives and goals of the present work were formulated.

The second chapter on theme «**Chemical enrichment of Kyzyl Kum phosphorites by organic acids' solutions**» is devoted the process beneficiation of phosphate raw. Selective leaching of calcium oxide out of WBPC and carbonates out of calcareous containing phosphorites of CK, 99.5% solution of acetic and formic acids were used. For the preparation of organic acids solutions various concentrations, ones were diluted by water.

Different grades of CK phosphorites (ordinary phosphorite flour – OPF, mineralized mass – MM, washed and burned phosphoconcentrate - WBPC) were taken with purpose of enrichment them. Their characteristics are given in table 1. The main minerals are flour carbonate apatite, calcium carbonate and quartz, and WBPC has some flour carbonate apatite and quartz.

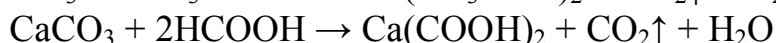
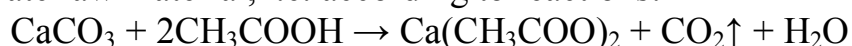
Table 1

Characteristics of initial raw materials

Sample number	Type of raw material	Component of the contents of the masses, %			P ₂ O _{5acc.} : P ₂ O _{5total} by citric acid, %	CaO : P ₂ O ₅
		P ₂ O _{5total}	CaO _{total}	CO ₂		
1	MM	12,98	40.1	13.8	9.17	3.09
2	MM	15.06	44.27	14.11	9.10	2.94
3	OPF	16.33	47.13	17.23	10.2	2.89
4	OPF	18.72	47.83	15.3	18.49	2.55
5	OPF	22.83	49.59	12.2	12.66	2.17
6	OPF	24.57	49.17	10.59	18.15	2.00
7	WBPC	27.26	53.36	2.41	9.32	1.96

A method experiment consists in the followings: a certain amount of phosphate materials was fed slowly into a temperature-controlled glass reactor equipped with a stirrer and filled with organic acid.

The amount of the acids was taken based on the decomposition of the CaCO₃ in the phosphate raw material, i.e. according to reactions:



In the experiments the following parameters were varied: norm and the acid concentration, the Solid: Liquid ratio, interaction duration and process temperature. In all experiments, the agitator speed was 250-300 rpm./min. After stirring, the reactor was removed from the temperature-controlled glass reactor subscent content was filtered. The remaining cake is washed by water. The washed solid residue was then dried at 80°C. The dried cake was analyzed for its P₂O₅, CaO, and CO₂ content according to the known procedures. The decarbonization degree is calculated on changing content of CO₂ in the raw material.

Fig. 1-b shows the degree of decarbonization at enrichment of OPF containing 16.33% P₂O₅ (sample 3) with acetic acid at 25°C, mixing duration is 30 minutes, and Liquid: Solid ratio = 1: 8 depending on the acid norm. It can be seen that the more norm of the acid, the higher decarbonization degree in the raw material. So, acetic acid norm's increasing from 20 to 150% to the stoichiometry, the decarbonization degree (K_{decarb.}) of OPF increased from 20 to 88%, respectively.

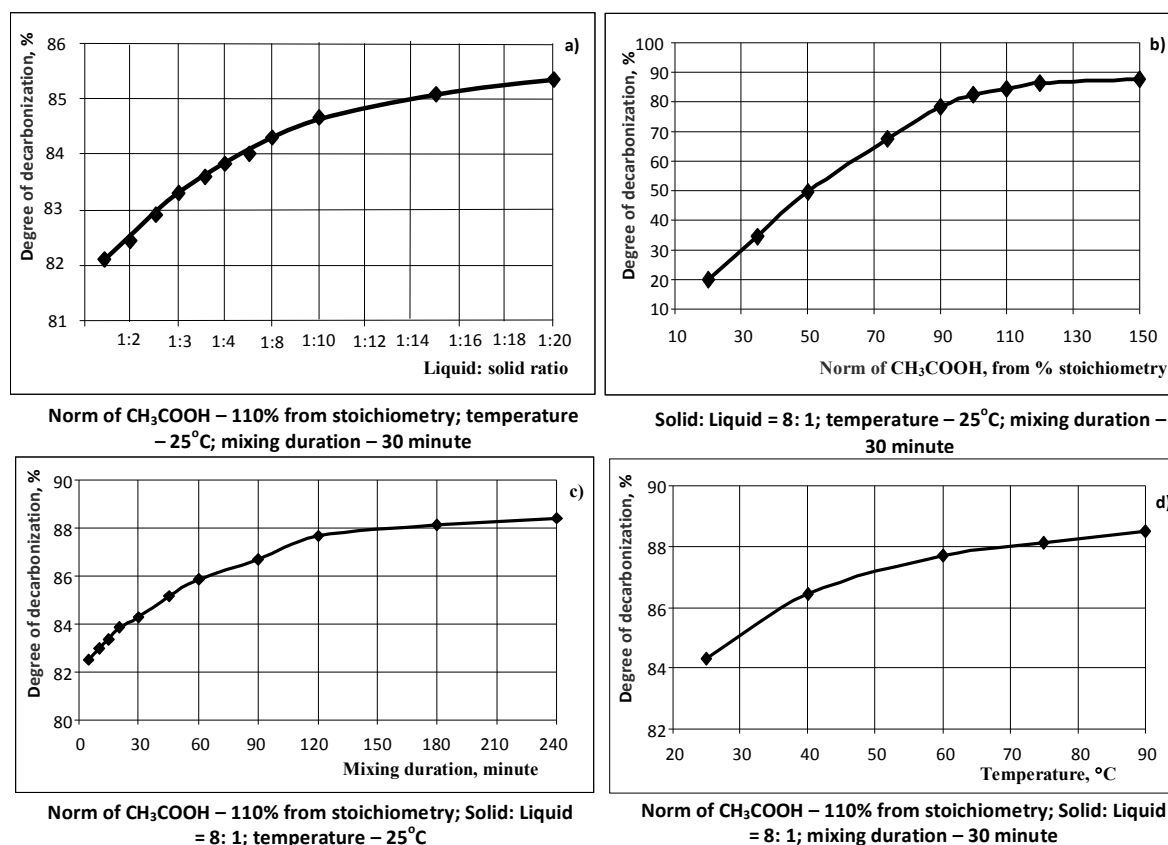


Fig. 1. The effect of various parameters on the degree of decarbonization of the OPF with content of 16.33% P₂O₅; 47.13% CaO; 17.23% CO₂; CaO: P₂O₅ = 2.89

The content of CO₂ decreased from 15.56 to 3.75%, and the P₂O₅ content increased from 18.38% to 24.76, respectively in the phosphoric concentrate. The optimum norm of acetic acid, we consider - 110% (acid concentration - 6.47%) from its stoichiometry. At 110% norm of acid, the acceptable K_{decarb.} achieves up to 84% and, the phosphoric concentrate is obtained with 25.58% P₂O_{5total}, 4.24% CO₂ and 1.66 calcium module (Table 2). This concentrate can be reprocessed successfully to any kind of phosphorus containing fertilizers by the sulfuric acid extraction. The high norm of the acid (120-150%) leads to P₂O₅ reduction in the concentrate, which indicates partial decomposition of phosphate mineral.

The optimal time for interaction of OPF with the acetic acid is 30 minutes, replacing it with a period 240 min., for example, leads to increases K_{decarb.} only less 4.5% (Fig. 1-c). Raising the temperature from 25 to 90°C slightly affects on the process, the calcium modulus decreases only from 1.66 to 1.63. Therefore, we consider the optimal temperature will be 25°C (Fig. 1-d). Moreover, the high temperature causes of the acid evaporation.

We consider the optimal ratio of Solid: Liquid = 1: 8 (Fig. 1-a), in which the degree of decarbonization is 84.3%. At large dilution process is undesirable while at small dilution that can be occurred calcium asetat precipitation, the result the calcite dissolution selectivity is decreased.

The overall picture of the enrichment process of raw material with formic acid is similar to the acetic acid one.

The optimal parameters found out for enrichment process of OPF with acetic acid we used and other types of phosphate raw materials of CK: MM two kinds, three kinds of OPF and WBPC. Norma of acid, the mixing duration, the temperature and Solid: Liquid ratio for all types of phosphate raw materials are kept strictly equal to 110%; 30 min., 25°C and 1: 8, respectively. The content of CO₂ differed each other owing to various types of phosphate raw materials, and the acetic acid's concentration at Solid: Liquid = 1: 8 as well. For WBPC the norm acid was taken 110% from the stoichiometry to leach a free CaO. The results are shown in table 2. The numbering corresponds to the number of samples in table 1.

Table 2

The composition of the enriched phosphoconcentrates from various types of Central Kyzyl Kum phosphorites

Sample number	Acid concentration, %	Component of the contents of the masses, %					P ₂ O ₅ acc. : P ₂ O ₅ total %	K _{decarb.} %	CaO : P ₂ O ₅
		P ₂ O ₅ total	P ₂ O ₅ acc.	CaO _{total}	CaO _{acc.}	CO ₂			
1	5.18	20.04	7.01	39.33	16.65	4.41	34.98	78.11	1.96
2	4.06	22.64	5.92	42.07	18.16	4.86	26.15	75.37	1.86
3	6.47	25.58	9.01	42.58	15.63	4.24	35.22	84.25	1.66
4	5.74	28.21	10.75	44.12	16.5	3.96	38.11	81.1	1.56
5	4.58	29.16	9.18	48.02	16.48	5.13	31.48	68.4	1.65
6	3.04	31.36	10.60	49.25	18.45	4.34	33.80	67.63	1.57
7	0.90	33.56	7.14	49.79	10.6	-	21.27	-	1.48

From this it can be seen the phosphoconcentrate with content 20.04% P₂O₅, and 1.96 calcium module is obtained from MM containing 12.98% P₂O₅, 13.8% CO₂ and 3.09 calcium module. In addition, from the second sample of MM with 15.06% P₂O₅ and calcium module 2.94, the phosphoconcentrate is obtained with 22.64% P₂O₅ and calcium module 1.86. Of the four types of OPF, the phosphoconcentrate was obtained, which contents 25.58-31.36% P₂O₅ and from 1.57 to 1.66 calcium modules, respectively. When WBPC with 1.96 calcium module turned into phosphoconcentrate with 1.48 calcium module, and P₂O₅ content is raised from 27.26% to 33.56% in one.

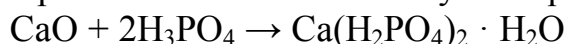
Based on the results the technological scheme was offered for enrichment process of calcareous containing phosphate raw material with an organic acid. The scheme allows regeneration of an organic acid by treatment of calcium acetate and calcium formate solution with sulfuric acid, and returning them to the head of the process. The material balance of production was calculated.

The third chapter is devoted «**Single phosphoric fertilizers based on phosphoric acid activation of Central Kyzyl Kum phosphate raw materials**» is devoted research of phosphoric acid activation of phosphate raw which studied the process single phosphorus fertilizers.

The essence of the phosphoric acid activation is concluded treatment of phosphate raw with phosphoric acid, but in the small quantities that required for the complete decomposition of the phosphorite to the formation of monocalcium phosphate by the reaction:



The stoichiometric norm of WPA for the decomposition of each type of Central Kyzyl Kum phosphorites is calculated out by the equation:



The composition of the phosphate raw materials from Kyzyl Kum deposit used in the experiments shown in table 3. The dust fraction (DF) and MM are wastes formed during the enrichment of phosphorite ore at KPC.

Table 3

Chemical composition of raw material

Types of raw material	Content of the components, mass. %							$\text{P}_2\text{O}_{5\text{acc.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$ by citric acid, %	CaO : P_2O_5
	P_2O_5	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	F	CO_2		
WBPC	27.26	53.36	1.30	0.51	0.61	2.91	2.41	9.32	1.96
OPF	17.20	46.22	1.24	1.05	1.75	2.00	16.00	18.49	2.69
DF	18.54	44.72	0.95	0.80	0.80	2.22	14.80	20.71	2.41
MM	14.68	40.80	1.17	1.37	0.53	1.85	12.84	16.41	2.78

For activation of the phosphorites, the WPA from production of «Ammofos-Maxam» composition (weight, %): 18.69 P_2O_5 ; 0.26 CaO; 0.64 MgO; 0.73 Al_2O_3 ; 0.46 Fe_2O_3 ; 2.72 SO_3 ; 1.02 F was used.

The actual norm of WPA (18.69% P_2O_5) as a percentage from stoichiometric norm for each type of phosphate raw materials (PRM) and for different ratios of $\text{P}_2\text{O}_{5\text{WPA}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{PRM}}$ are given in table 4.

Table 4

The actual norm of H_3PO_4 for treatment of phosphate raw material

Types of raw material	The norm of WPA at ratios of $\text{P}_2\text{O}_{5\text{WPA}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{PRM}}$, %						
	1 : 0.3	1 : 0.4	1 : 0.5	1 : 0.6	1 : 0.7	1 : 0.8	1 : 1
WBPC	67.2	50.4	40.3	33.7	28.8	25.2	20.2
OPF	48.9	36.7	29.3	24.5	21.0	18.3	14.7
DF	54.5	40.9	32.7	27.3	23.4	20.4	16.3
MM	47.3	35.5	28.4	23.7	20.3	17.7	14.2

The activation process of phosphate raw materials with phosphoric acid proceeded at 75°C for 30 min. After treatment obtained mass was dried firstly at 60°C for one day, and then at 105°C until reaching a constant mass. The granulation process of wet phosphate masses was performed in the drying process by balling. The dried samples were ground and analyzed.

The overall data of the interaction of different types of phosphate raw materials with WPA are the similar. The more acid is taken for activation, the more complete the decomposition of phosphate minerals occurs. Thus, for OPF at a ratio of $\text{P}_2\text{O}_{5\text{WPA}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{PRM}} = 1 : 1$ (norm acid 14.7% of stoichiometry) a product is characterized with content (mass.%): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$ 30.13; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{acceptable}}$ - 18.27; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{water-soluble}}$ - 1.08; $\text{CaO}_{\text{total}}$ - 40.49; $\text{CaO}_{\text{acceptable}}$ - 16.92; $\text{CaO}_{\text{water-soluble}}$ - 0.83 and $K_{\text{decarb.}}$ - 66.8%. The hydrated forms of P_2O_5 and CaO indicate the presence of calcium phosphate in the product, but in a low amount. The difference between the

acceptable and hydrated forms of P_2O_5 and CaO in the products, it gives us the contents of the dicalcium phosphate and activated form of phosphate mineral.

When the weight ratio of $P_2O_{5WPA} : P_2O_{5PRM}$ is equal to 1: 0.3 (acid norm 48.9% of the stoichiometry) the product contains (mass. %): P_2O_{5total} - 42.22; $P_2O_{5acceptable}$ - 38.73; $P_2O_{5water-soluble}$ - 27.23; CaO_{total} - 25.37; $CaO_{acceptable}$ - 18.62; $CaO_{water-soluble}$ - 11.0 and $K_{decarb.}$ - 95.5%. The calcium carbonate remained about 4.5% in it. Basically, the product consists of monocalcium phosphate, dicalcium phosphate and activated form of phosphorite. There is a high content hydrated and acceptable forms of P_2O_5 to its overall content form ($P_2O_{5acceptable} : P_2O_{5total} = 91.73\%$, $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 64.49\%$). Such a product, concerning its composition, meet satisfies the requirements of agriculture to single phosphoric fertilizers.

At the ratio $P_2O_{5WPA} : P_2O_{5PRM} = 1 : 0.5$ (acid norm 29.3% of the stoichiometry) carbonates decomposed at 87.8% and the product contains (mass.%): P_2O_{5total} - 36.60; $P_2O_{5acceptable}$ - 28,10; $P_2O_{5water-soluble}$ - 14.36; CaO_{total} - 32.79%; $CaO_{acceptable}$ - 18.93; $CaO_{water-soluble}$ - 6.66 and $P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total} = 76.78\%$; $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 39.23\%$). The high content of total and acceptable forms of P_2O_5 and makes it also suitable for agriculture application. The phase composition of the products based on the phosphoric acid activation of OPF and WBPC was determined by X-ray analysis.

The optimal norm of acid to activate the various types of phosphate raw materials is clearly visible at Fig. 2. At this level the products must contain high level of total and acceptable forms of P_2O_5 and relative content of water-soluble form of P_2O_5 should be at least 50%. For example, at Fig. 2-a illustrates the optimal norm of acid for the treatment of OPF is 40% of the stoichiometry. This yields a product contents P_2O_{5total} 41% $P_2O_{5acceptable} : P_2O_{5total} = 87\%$ and $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 60\%$.

To treat the DF the optimal norm of acid should be also 40% of the stoichiometric norm (Fig. 2-b). The product contains P_2O_{5total} - 38%, $P_2O_{5acceptable} : P_2O_{5total} = 88\%$; $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 59\%$.

For the treatment of MM optimal norm of acid is 40% of the stoichiometric norm (Fig. 2 c). The resulting product contains P_2O_{5total} 36%, $P_2O_{5acceptable} : P_2O_{5total} = 83\%$ and $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 53\% P_2O_5$.

To treat WBPC the optimal norm acid is 30% of the stoichiometry (Fig. 2-d). The product contains P_2O_{5total} 40%, $P_2O_{5acceptable} : P_2O_{5total} = 66\%$, $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 50\%$.

Thus, OPF, DF, MM and WBPC from phosphorite of CK are quite suitable for the production of single phosphoric fertilizers by WPA activation ones.

The activation of the OPF, DF, and WBPC with the evaporated phosphoric acid containing concentration of 24.46; 29.05; 29.86; 36.23; 46.00 and 50.78% P_2O_5 was carried out. Increasing the concentration of WPA for processing phosphates has been not affected practically on the content of P_2O_{5total} in the products but the amount of acceptable and water-soluble forms of P_2O_5 is increased insignificantly. Using of sulfuric acid as additives to WPA to allow to involve in the processing larger number of raw phosphate.

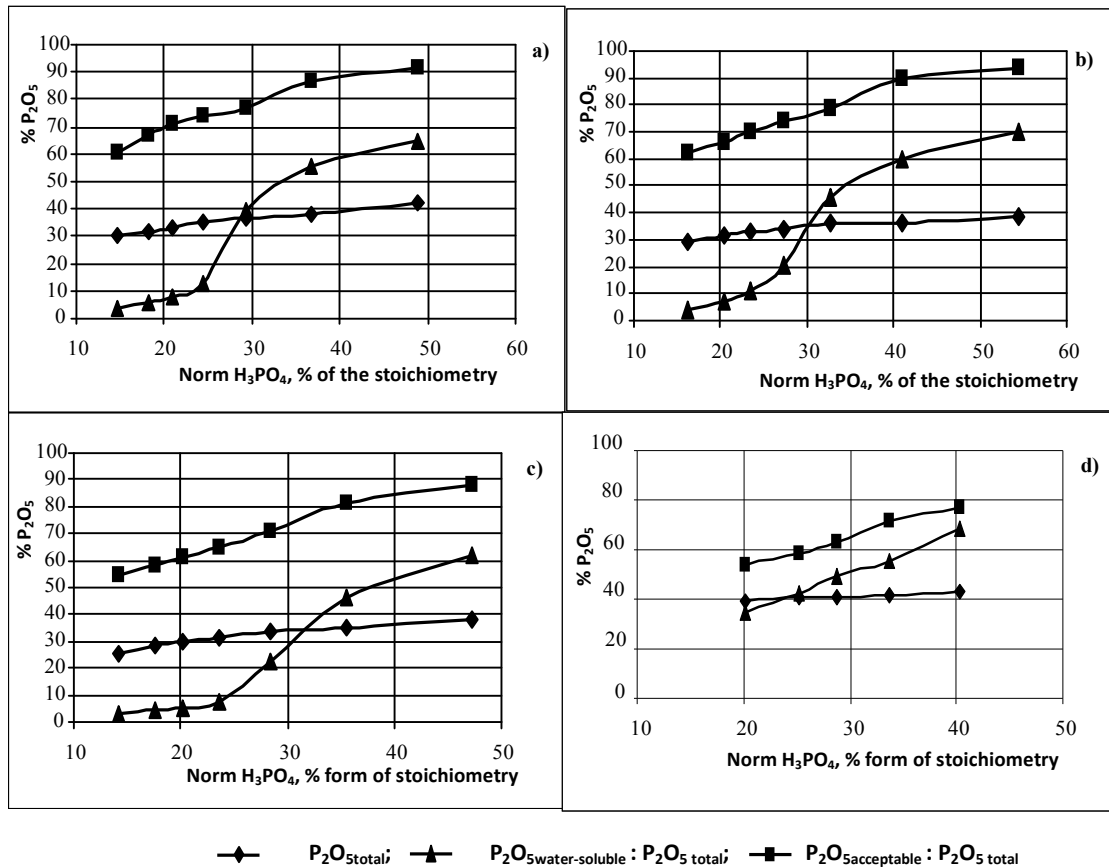


Fig. 2. Composition of the products processing ordinary flour (a), dust fraction (b), mineralized mass (c) and washed and burned phosphoconcentrate (d), depending on the phosphoric acid norm.

The phosphorus content should be raised significantly such in total, and as in acceptable forms in the products of phosphoric acid activation of the phosphate raw if they will be subjected to thermal processing. The thermographic study of phosphoric acid activation's products of OPF at ratios of $P_2O_{5WPA} : P_2O_{5PRM} = 1 : 0.3$; $1 : 0.4$; $1 : 0.5$ and $1 : 0.7$ was investigated. The mass loss of these products was determined when they were heated to $600^{\circ}C$.

The products' compositions of OPF and WBPC activation with phosphoric acid taken at incomplete norm of the phosphoric acid after them thermal processing at 140, 180, 220, 260 and $300^{\circ}C$ were studied. So, optimal parameters for acid-heat treatment are $P_2O_{5WPA} : P_2O_{5PRM} = 1 : 0.3$ and temperature - $220^{\circ}C$. As a result product contains 43.89% P_2O_{5total} , 35.1% $P_2O_{5acc.}$, 20.9% $P_2O_{5water-soluble}$, $P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total} = 80.11\%$ and $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 47.73\%$. The optimal parameters for WBPC are $P_2O_{5WPA} : P_2O_{5PRM} = 1 : 0.5$ and the temperature $220^{\circ}C$. The product contains 48.8% P_2O_{5total} , 38.4% $P_2O_{5acc.}$, 29.3% $P_2O_{5water-soluble}$, $P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total} = 78.67\%$ and $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 59.98\%$.

The optimum regime of single phosphoric fertilizer obtained by phosphoric acid activation of Central Kyzyl Kum phosphorites was found out. The developed technology was tested processing approval at JSC «Ammofos-Maxam» with the release of an experimental party of single phosphoric fertilizer. The basic technological scheme was developed (Fig. 3). The material balance for 1 ton of

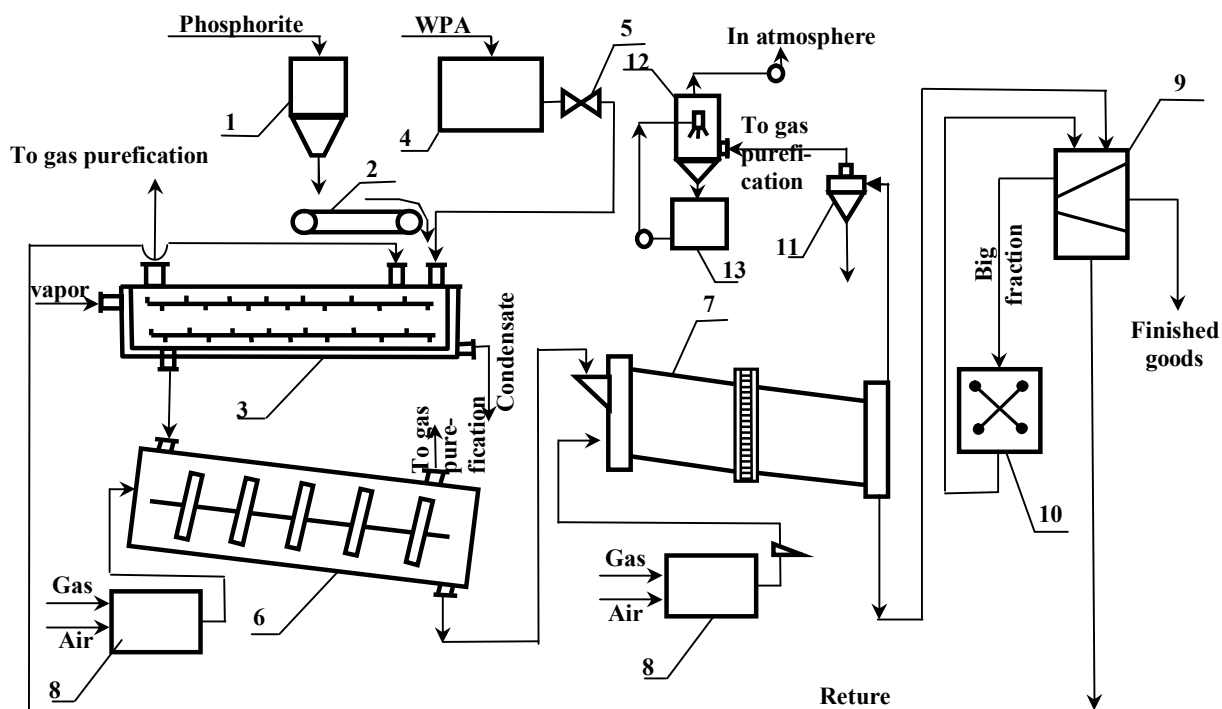


Fig. 3. Technological scheme of single phosphorus fertilizer on the basis of Central Kyzyl Kum raw phosphate:

1 - hopper for phosphate rock; 2 - belt feeder; 3 - two screw-shaft mixer; 4 - receiver of WPA; 5 - slit flowmeter; 6 - rotary for full decomposition; 7 - rotary dryer; 8 - calorifer; 9 - classifier; 10 - crusher; 11 - cyclone; 12 - scrubber; 13 - intermediate reservoir.

P_2O_5 for two ratios of $P_2O_{5WPA} : P_2O_{5PRM} = 1 : 0.5$ and $1 : 0.7$ was calculated in single phosphoric fertilizer. The physico-chemical properties of single phosphoric fertilizers were defined.

The comparative economic calculation of single phosphoric fertilizer and ammonium phosphate productions was fulfilled. It is shown that the cost of 1 ton of 100% P_2O_5 in ammonium phosphate makes 2118438 sums, and is 1615831 sums in single phosphoric fertilizer that on 502607 sums cheaper, though agrochemical efficiency on cottons, they are equivalent.

This chapter we provided definition of ammophosphate preparation opportunities based on the phosphate raw material of CK. As opposed to ammonium phosphate, H_2SO_4 consumption for ammophosphate manufacture lower per 1 t P_2O_5 , and the using degree of raw phosphate is above.

In the laboratory conditions to obtain ammophosphate, DF, WBPC, and OPF with composition (weight, %): 17.65 P_2O_5 ; 47.48 CaO; CaO: $P_2O_5 = 2.68$; 2.47 Fe_2O_3 ; 1.21 Al_2O_3 ; 1.75 MgO; 15.2 CO_2 ; 1.81 F; 1.5 ($Na_2O + K_2O$); 2.65 SO_3 ; 6.03 insoluble residue were used. The composition of DF and WBPC are given in Chapter 3. To decompose the raw materials we used two types of WPA. The first WPA of Karatau phosphorite, composition (weight, %): 20.85 P_2O_5 ; 0.22 CaO; 0.89 MgO; 1.85 SO_3 ; pH = 0.6, and the second on the basis of the WBPC from CK containing (weight, %): P_2O_5 21.45; 0.77 CaO; 0.89 MgO; 0.51 Fe_2O_3 ; 1.33 Al_2O_3 ; 1.78 F; 0.50 SO_3 ; pH = 0.6. Both acids are the products of JSC «Ammophos-Maxam», produced by the dehydrate way.

For experiments, the following parameters were chosen: the weight ratio of WPA to OPF (WPA: OPF), 100: 20; 100: 25; 100: 30 and 100: 36; the process temperature – 70°C; the decomposition duration – 45 minutes; acid's pH – 0.6-2.2.

The results show that at the examined conditions (pH = 1.6-2.2 of WPA) based on OPF and WPA from Karatau, the high quality nitrogen-phosphorus fertilizers with high maintains total, acceptable and water-soluble of P_2O_5 are obtained. The maintain P_2O_{5total} is in ranges 33.14-37.18%; $P_2O_{5acc.}$ – 29.76-35.25%; $P_2O_{5water-soluble.}$ – 18.20-26.14%; N – 4.53-7.05%. $K_{decarb.}$ is in the ranges 82.5-96.37%. The water-insoluble part of these fertilizers was studied. The results show that 67-77% of phosphorous is acceptable for plants form.

At the ratio WPA: DF = 100: (15-36) and pH of ammoniated WPA is 1.5-2.0, the content of N in the fertilizer is in the ranges 5.32-7.93%, P_2O_{5total} 34.03-37.90% $P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total} = 88.80-96.83\%$, $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 50.13-66.43\%$. When fertilizers from WBPC contains 5.81-8.56% N, 36.48-38.69% P_2O_{5total} , $P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total} = 81.77-97.50\%$, $P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total} = 43.67-62.96\%$.

In order to eliminate the vigorous foaming and we have been developed a two-stage method of OPF decomposition with phosphoric acid. The first stage – decarbonization of raw material is carried out in a heterogeneous process with a minimum amount of the liquid phase, flowing in a screw reactor-mixer and the second – full decomposition of raw material in a primary reactor.

The fourth chapter includes «**Activation of phosphorite Central Kyzyl Kum in presence of nitrogen and potassium salts**», which devoted research obtaining of complex fertilizers by mechanical activation of phosphate raw materials.

Before the formulation of the problem we have turned our attention to the experience of academician D.N.Pryanishnikov who found out that there is dramatic dissolving impact of ammonium salts on phosphorite in the soil in 1900. Unfortunately, the influence degree of ammonium salts on the solubility of phosphorite flour or tricalcium phosphate remained unknown. Tribasic calcium phosphate is the main component of phosphate raw materials such as apatite and phosphorite, using to get from them phosphoric fertilizers. So, the examination on improving of $Ca_3(PO_4)_2$ solubility is subject. That's why we set out goal to study the solubility of the phases in the triple water-salt systems of $Ca_3(PO_4)_2$ - $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O , $Ca_3(PO_4)_2$ - NH_4NO_3 - H_2O and $Ca_3(PO_4)_2$ - NH_4Cl - H_2O at 25 and 50°C. The solubility study was carried out by isothermal solubility method. As the initial substances, the brand «chemically pure» is used. Equilibrium was found for 9 hours in the ammonium sulfate and for 6 hours in systems with nitrate and ammonium chloride.

It is shown that at 25°C and $(NH_4)_2SO_4$ with 40.45% of concentration increases the solubility of $Ca_3(PO_4)_2$ in 17.2 times that raises the solubility of the latter in pure water. At 50°C and at concentration of $(NH_4)_2SO_4$ – 44.25%, the solubility of $Ca_3(PO_4)_2$ increased 31 times. When the concentrations of NH_4NO_3 – 32.29% (25°C) and 38.91% (50°C) the solubility of $Ca_3(PO_4)_2$ increases in 3 and 6.75 times in comparison with the solubility in pure water. The ammonium chloride increased solubility of $Ca_3(PO_4)_2$, in 6.23 and 5.8 times at 25 and 50°C at corresponding concentrations of NH_4Cl – 17.36% and 22.31%. These data were

the basis for the activation of phosphate raw materials of CK with the help of the ammonium salts.

Further the mechanochemical activation of CC: OPF, DF, MM and WBPC phosphorites were carried out by grinding them in the presence of nitrate and ammonium sulfate. At first we checked how much the content of $P_2O_{5acc.}$ changes in the above phosphate raw material at its mechanical milling in the absence of ammonium salts. Crushion of OPF led to increasing relative of $P_2O_{5acc.}$ content up to 32.4%, i.e. the mechanical activation of the OPF increased content of $P_2O_{5acc.}$, i.e. twice. There is $P_2O_{5acc.}$ content up to 4.54% in the mineralized mass, taken from averaged composition. Content of $P_2O_{5acc.}$ of WBPC are raised to 2.76%, i.e. it is 0.22%.

Then the mixtures of raw phosphate with ammonium salts were cooked in a wide ranges of nitrogen to P_2O_5 (from 1: 0.1 to 1: 1) ratios and subjected to abrasion till particle size less than 0.16 mm. Both ammonium salts while dramatically increase the content of acceptable forms of P_2O_5 in phosphate raw materials (Table 5). In the exanimated grade of fertilizers based on OPF (18.33% P_2O_5) at using NH_4NO_3 the relative content of acceptable forms of P_2O_5 to its overall content changed from 56.08 (at N: $P_2O_5 = 1: 1$) to 97.24% (at N: $P_2O_5 = 1: 0.1$). In the case of $(NH_4)_2SO_4$, these values are in the ranges 67.93-98.24%. By its content of acceptable phosphorus, the fertilizer mixtures are effective nitrogen-phosphorus fertilizers. Ammonium sulfate was indeed more effective for increasing the solubility of phosphate raw materials. Similar data is observed for other types of phosphate raw materials.

Table 5

The composition of ordinary phosphorite flour mixtures with ammonium nitrate and sulfate after mechanoactivation

Ratio of N : P_2O_5	N, %	P_2O_5 total, %	$P_2O_{5acc.}$ by EDTA, %	$P_2O_{5acc.}$ by citric acid, %	$P_2O_{5water-soluble.}$ %	$P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total}$ by EDTA %	$P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total}$ by citric acid, %	$P_2O_{5water-soluble} : P_2O_{5total}$ %
ammonium nitrate + OPF								
1:0.1	28.55	2.90	2.16	2.82	0.196	74.48	97.24	6.76
1:0.3	21.54	6.71	4.25	5.81	0.196	63.33	86.58	2.92
1:0.5	17.32	9.14	5.21	6.56	0.196	57.01	71.77	2.14
1:0.7	14.78	10.34	5.02	6.49	0.196	48.55	62.76	1.89
1:1	11.91	12.00	4.49	6.73	0.197	37.42	56.08	1.64
ammonium sulfate + OPF								
1:0.1	18.84	2.27	1.78	2.23	0.176	78.42	98.24	7.75
1:0.3	15.62	4.99	3.29	4.55	0.173	65.93	91.18	3.47
1:0.5	13.35	6.83	4.02	5.67	0.168	58.86	83.02	2.46
1:0.8	10.95	8.92	4.38	6.54	0.164	49.10	73.32	1.84
1:1	9.78	9.76	4.25	6.63	0.166	43.54	67.93	1.70

We have studied the granulation process by pressing of the fertilizer mixtures with a ratio of $N: P_2O_5 = 1: 0.7$, composed of the OPF, DF, ammonium sulfate and nitrate. It was shown that the minimum necessary pressing pressure is 100-150 MPa. The greatest strength (4.5 MPa) of pressed pill reached at 250-300 MPa. Increasing the fertilizer mixtures humidity up to 2% raised the strength of the pills up to 7 MPa.

The examination results have allowed us to recommend the optimal technological regime of the pressing process. Agrochemical tests of obtained fertilizers were conducted in vegetation and field conditions. Results of tests shown compound nitrogen-phosphorus fertilizers on efficiency do not lose traditional phosphorus fertilizers.

It has been shown that the mechanochemical activation of OPF in admixture with potassium phosphate, ammonium carbonate, urea nitrate, urea and potassium chloride also leads to increase of the acceptable form of P_2O_5 content in the phosphorite flour. For fertilizer mixtures granulating was used balling method.

Use of potassium chloride as an activator gave very little effect. Grinding of the fertilizer mixtures with a ratio of $P_2O_5: K_2O = 1: 0.7$ gives almost the same effect as the crushing OPF oneself. Strength of the product is just 0.96 MPa. Urea nitrate gives the highest effect. Thus, by using urea nitrate at a ratio of $N: P_2O_5$ in the mixture is 1: 0.5, the fertilizer is obtained, containing (mass.%): N_{total} . 17.03; P_2O_{5total} . 9.43; P_2O_{5acc} . 6.40; $P_2O_{5water-soluble}$. 0.70; CaO_{total} 25.34; CaO_{acc} . 19.42; $CaO_{water-soluble}$. 10,73 with relative content of acceptable form of P_2O_5 to its overall content is 67.87%. When the mechanical activation of OPF with potassium dihydrogen phosphate at a ratio RPF: KH_2PO_4 from 1: 0.3 to 1: 1.5, the PK-fertilizers are obtained, containing from 26.44 to 38.68% P_2O_{5total} and from 7.97 to 20.61% K_2O , respectively. Relative content of P_2O_{5acc} form to its overall content is from 67.81 to 92.04%, a water-soluble form of P_2O_5 is in the range 18.42-60.88%. Obtained granules have 2.27-3.28 MPa.

The result of the activation of phosphorite rock the increasing number of mineral salts was constructed on rising the content of acceptable forms of phosphorus in the raw: $CO(NH_2)_2 \rightarrow KCl \rightarrow$ ammonium carbonate $\rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow KH_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$.

Further, the activation of OPF CK in the presence of potassium chloride, urea, ammonium sulfate and nitrate, and their mixtures to obtain complex NPK fertilizers with different ratios of nutrients was carried out. Mechanochemical activation of phosphate raw material in the presence of nitrogen salts mixtures with potassium chloride at $N: P_2O_5: K_2O = 1: 0.5: 1$ increases the relative content of the acceptable form of P_2O_5 in the phosphorite flour with using $(NH_4)_2SO_4$ up to 79.75%, using NH_4NO_3 up to 67.82%, by using $CO(NH_2)_2$ up to 59.13%.

Material balance for obtaining 1 ton granulated nitrogen-phosphorus fertilizers with $N: P_2O_5: K_2O = 1: 1: 1$ based on the OPF and potassium chloride, nitrate and ammonium sulfate was calculated. The basic technological scheme of production was developed (Fig. 4).

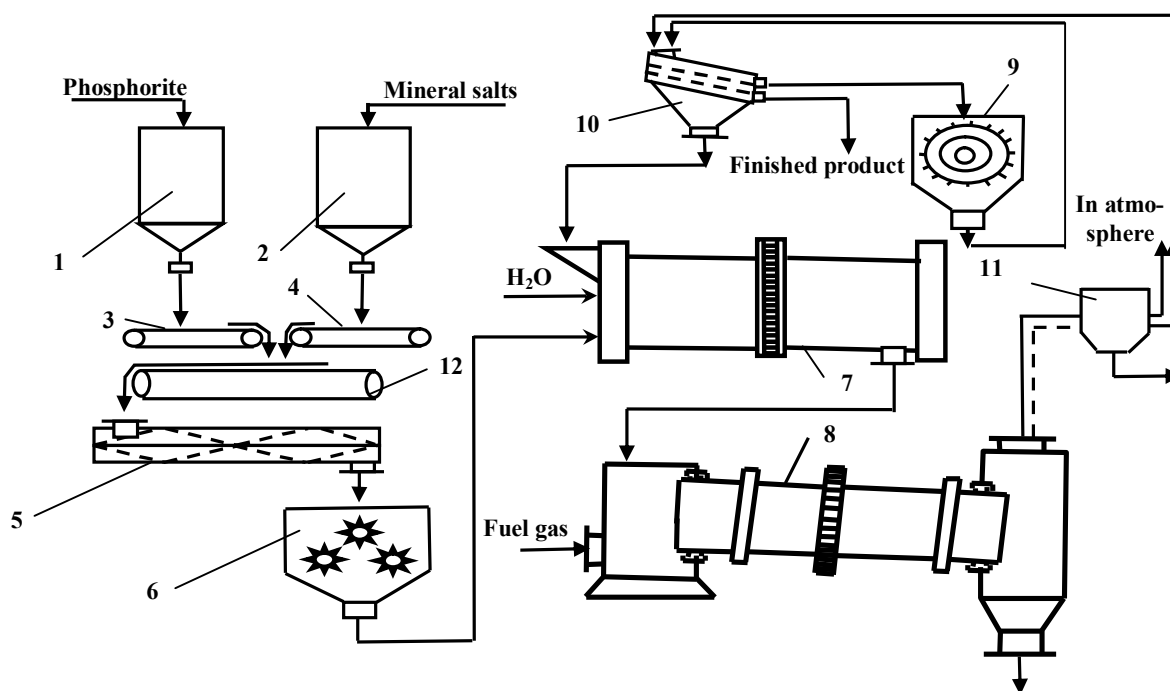


Fig. 4. The basic technological scheme of compound-mixed granulated and compound fertilizers:

1, 2 - hopper; 3, 4 - feeder; 5 - two screw-shaft mixer; 6 - disintegrator, 7 - rotary balling; 8 - rotary dryer; 9 - crusher; 10 - sieve; 11 - cyclone; 12 - belt conveyor.

The developed technology has been tested on model experiment laboratory facilities. Economic calculations have shown that the cost of 1 tons of nutrients in granulated fertilizers by balling compound-mixed fertilizers from the phosphorite flour, ammonium nitrate, potassium chloride; from the phosphorite flour, ammonium sulfate and potassium chloride with a ratio of N: P₂O₅ = 1: 1: 1, respectively on 421297 and 412669 sums less than the cost per 1 ton of nutrients in fertilizer mixtures with the same ratio of nitrogen to phosphorus obtained from ammonium phosphate, ammonium nitrate and potassium chloride; from ammonium phosphate, ammonium sulfate and potassium chloride.

In the fifth chapter «**Study of new low-concentration by phosphorus of washed and burned phosphoconcentrate**» is given the results examinations WBPC produced by new scheme beneficiation. WBPC has the following composition (mass. %): P₂O₅ 25.77, 52.70 CaO, 1.20 MgO, 0.63 Fe₂O₃, 1.15 Al₂O₃, 2.67 SO₃, 0.04 Cl, 3.60 CO₂, 6.88 insoluble residue, CaO: P₂O₅ = 2.05 that enriched on the new flowsheet. The investigation of sulfuric acid extraction the new type of raw material and determination its suitability for the production of WPA, ammonium phosphate and dihydrogen phosphate presents great practical interest. For the development of WPA technology production necessary information about the physico-chemical and physico-mechanical properties of the materials.

By these properties could be included: bulk density, angle of repose, fluidity, particulate composition, hygroscopicity and moisture capacity. When the initial moisture content of 0.27% WBPC free bulk density is 1.21 g/cm³, and with a seal - 1.52 g/cm³. Among the parameters that allow to evaluate the mobility WBPC is the

angle of repose. The smaller angle of repose, the greater mobility the particles has a loose medium. The angle of repose's value for WBPC is 28 graduse. Determination of WBPC fluidity showed that is 10 points. Hygroscopic point of WBPC was found to be 51.5%. Its value is low due to the presence in the composition of WBPC hygroscopic substance - CaO. Limiting moisture of WBPC - 4%, and at higher humidity the raw material loses its friability. With according to this at the storage and transportation necessary to protect it from moisture. When humidity is up to 4% the WBPC not caked.

Disperse composition of WBPC show that class size (+0.05) - (+0.315) mm belongs to the largest amount of the concentrate (90.5% of the total weight). The highest content of P₂O₅ (22.8-28.9%) is concentrated in classes fractions from (+0.05) to (+0.315) mm. The minimum values of CaO: P₂O₅ = 1.90-2.39 also correspondent these factions. The chemical composition and physico-chemical properties of WBPC allow pre predict the principle possibility of recycling it into WPA.

At the first stage of the work the research on the dynamics of WBPC decomposition with mixture of sulfuric acid and circulating WPA at different time of interaction of the initial components was carried out. The sample of raw material fed into the volume capacity of WPA containing 15% P₂O₅, thermostated at 85°C. Then, calculated amount of sulfuric acid fed into the obtained phosphate mixture for 5 min. After feeding the reaction time is began counting. The norm of H₂SO₄ is 103% of the stoichiometry. Calculation of the required amount for diluting solution is carried out based on a predetermined ratio of liquid and solid phases in a production pulp (Liquid: Solid = 3: 1). The expansion coefficient (K_{exp.}) was determined at 15, 30, 60, 90, 120, 180 and 240 min.

Data show that the increasing interaction time of the raw K_{exp.} and K_{lea.} P₂O₅ are increased in the WPA, and the improvement of filtration values is observed, as well. So, WBPC is decomposed for 15 min. up to 90.79% within 30 min – up to 93.71% for 60 min. - 95.11% and for 240 min. – up to 96.28%.

Further the process of obtaining WPA at 4-hour expansion of WBPC with mixture of sulfuric and phosphoric acid was studied. Decomposition technique was similar to the previous one. Variable parameters were: norm of sulfuric acid - 100, 103, 106% of the stoichiometry to the decomposition of CaO; the concentration of circulating acid - 12.5; 15; 16.5% P₂O₅, ratio L: S in the pulp - 3.5: 1; 3.0: 1; 2.5: 1 and the process temperature - 80, 85, 90 °C. The washing wet cake of phosphogypsum was performed by a 3-fold countercurrent washing scheme.

Based on the data, optimal conditions sulfuric acid extraction for WBPC are the following: the norm of sulfuric acid - 103%, the concentration of circulating WPA - 15%, the process temperature – 85°C, and the ratio Liquid: Solid = 3: 1. At K_{exp.} = 96%, K_{lea.} = 95%; K_{wash} = 97%; K_{yeild} = 92%; the filtration rate of dried phosphogypsum - 1361 kg/m²·hours. The maintenance of 1.28% P₂O_{5total}, 0.47% P₂O_{5water-solubly}, 31.51% CaO, 43.88% SO₃, 4.35% insoluble residue are in the washed and dried phosphogypsum. The resulting phosphoric acid has a composition (mass. %): 19.44 P₂O₅; 0.71 CaO; 0.91 MgO; 0.95 Al₂O₃; 0.47 Fe₂O₃;

3.18 SO₃; its density 1.22 g/cm³ and pH = 0.65. It served as a source component for ammonium phosphate and diammonium phosphate.

Before using this initial acid (19.44% P₂O₅) we filtered and separated from it sediment. Clarified acid had the following composition (mass. %): P₂O₅ 19.83; 0.35 CaO; 0.54 MgO; 0.55 Al₂O₃; 0.45 Fe₂O₃; 2.61 SO₃. The ammonization process of WPA is performed by gaseous ammonia of 85-90°C to pH 5.5. After ammonization pulp's humidity is 60%. The composition of the pulp is the following (mass. %): P₂O₅ 18.33; 6.11 N; 0.33 CaO; 0.52 MgO; 0.53 Al₂O₃; 0.43 Fe₂O₃; 2.48 SO₃.

The density and viscosity of ammoniated phosphoric acid pulps produced their new washed burned phosphoric concentrate of Central Kyzylkum, depending on pH (0.65-8.5), temperature (40-90°C) and the moisture content in the pulp (40-60%) have been investigated. It has been shown that in all cases the pulp are flowable and their rheological properties are not hindered further processing.

Evaporation of ammonium phosphate pulp we carried out at 85-95°C at atmospheric pressure to residual moisture content - 40%. In order to obtain dihydrogen phosphate the evaporated solution of ammonium phosphate further ammoniated to pH 8.5. To avoid loss of ammonia saturation was conducted at a temperature below 70°C. The dihydrogen phosphate drying was carried out at a temperature not above 60°C, and ammonium phosphate - not above 75°C.

Thus, the neutralization of the obtained acid with ammonia to pH 5.5 and 8.5 was the basis of receiving ammonium phosphate and diammonium phosphate, respectively. Granulated ammonium phosphate has in its composition (mass. %): P₂O_{5total} - 47.39; P₂O_{5acc.} - 46.93; P₂O_{5water-soluble.} - 42.77; P₂O_{5acc.} : P₂O_{5total} = 99; P₂O_{5water-soluble.} : P₂O_{5total} = 90; SO₃ - 6.02; CaO - 0.76; MgO - 1.27; Fe₂O₃ - 1.02; Al₂O₃ - 1.37; N - 12.05, and its granule's strength is 5.4 MPa. Ammofos with such indicators is used with great demand in the world market. Diammonium phosphate 44.33% P₂O_{5total}, 98% in which is acceptable form, 90% - water-soluble form and nitrogen is 17.92%, the strength of its granules is 3.2 MPa. It contains 0.69% CaO; 1.11% MgO; 0.91% Fe₂O₃; 1.15% Al₂O₃ and 5.77% SO₃.

Since January of 2015 in manufacture conditions of JSC «Ammofos-Maxam», the experimental-industrial experiments on processing of novel WBPC was carried out to determination of optimal regime. During the test, the optimal parameters of WPA technological and fertilizers on based it were determined.

Thus from January to May of 2015, 154.4 thousand tons of novel WBPC with obtaining 26.8 thousand tons of WPA to recalculation on 100% P₂O₅ was processed. 25.9 thousand tons of monoammonium phosphate, 29.4 thousand tons of superphosphate-NS, 23.6 thousand tons of PS-Agro and 26.3 thousand tons of enriched superphosphate based on WPA were produced on 84.2 billion sums.

CONCLUSION

The main scientific and practical results obtained at the performance of the thesis are the following:

1. The optimal conditions for the conducting of the chemical enrichment of CK phosphorite with acetic acid were found: the norm of acid - 110% of the stoichiometry to the decomposition of CaCO_3 in the raw material, the weight ratio of S: L = 1: 8, the process temperature - 25°C and the mixing duration - 30 minutes. It is shown that from OPF, containing 16.33% P_2O_5 ; 17.23% CO_2 ; CaO: $\text{P}_2\text{O}_5 = 2.89$ can be obtained concentrate with 25.58% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$, 4.24% CO_2 and 1.66 calcium module. When MM with 12.98% P_2O_5 , 13.8% CO_2 and 3.09 calcium module should be obtained the phosphoconcentrate with 20.04% P_2O_5 and CaO: $\text{P}_2\text{O}_5 = 1.96$. Of the four types of OPF, the phosphoconcentrate with the content of 25.58-31.36% P_2O_5 and calcium modules from 1.57 to 1.66 is obtained. This concentrate can be successfully processed by acid extraction to any types of phosphoric fertilizers. In addition WBPC with the initial CaO: $\text{P}_2\text{O}_5 = 1.96$ turned into concentrate with calcium module 1.48. The content of P_2O_5 raised from 27.26% to 33.56% in it.

The basic processing technological scheme of phosphate raw materials of CK with organic acid was developed. The material balance of production was calculated.

2. The technology of single phosphoric fertilizer based on CK phosphorites activation with phosphoric acid was developed. The optimal norm of the acid for decomposition of phosphate raw material was found. The single phosphoric fertilizer has high maintenance total and acceptable form of P_2O_5 , and relative content water-soluble form of P_2O_5 is above 50%. These norms at processing of OPF, DF and MM are equaled to 40% and when WBPC treatment is 30% of the stoichiometry necessary for the formation of monocalcium phosphate. Activation of the OPF, the DF and the WBPC with evaporated phosphoric acid (24.46; 29.05; 29.86; 36.23; 46.00; 50.78% P_2O_5) was carried out. Concentration increasing of WPA to treatment phosphorites has practically no effect on the content of $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$ in the products, it significantly increases the amount of acceptable and water-soluble forms of P_2O_5 . So, optimal parameters for acid-heat treatment are $\text{P}_2\text{O}_{5\text{WPA}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{PRM}} = 1 : 0.3$ and the temperature 220°C. As a result product contains 43.89% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$, 35.10% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{acc.}}$, 20,9% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{water-soluble.}}$, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{acc.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{total}} = 80.11\%$ and $\text{P}_2\text{O}_{5\text{water-soluble}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{total}} = 47.73\%$. The optimal parameters for WBPC are $\text{P}_2\text{O}_{5\text{WPA}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{PRM}} = 1 : 0.5$ and the temperature 220°C. The product contains 48.8% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$, 38.4% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{acc.}}$, 29.3% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{water-soluble.}}$, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{acc.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{total}} = 78.67\%$ and $\text{P}_2\text{O}_{5\text{water-soluble}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{total}} = 59.98\%$.

3. The optimum regime of single phosphoric fertilizer preparation was found out. The developed technology was tested processing approval with the experimental party outlet of the single phosphoric fertilizer. The basic technological scheme was developed. The material balance per 1 ton of P_2O_5 in single phosphoric fertilizer was calculated. The comparative economic calculation of single phosphoric fertilizer and ammonium phosphate productions was fulfilled.

It is shown that the cost per 1 ton of phosphoric fertilizer is 1.65 times cheaper than 1 ton of ammonium phosphate, though agrochemical efficiency on cottons, they are equivalent.

4. The process of ammophosphate based on CK phosphorites was studied. In order to eliminate the vigorous foaming to allow two-stage method of OPF decomposition with phosphoric acid. The products receiving on its composition can be corresponded to effective nitrogen-phosphorus fertilizers. They contain from 34 to 38% P_2O_{5total} , in which great part is acceptable for plant form ($P_2O_{5acc.} : P_2O_{5total}$ and $P_2O_{5water-soluble.} : P_2O_{5total}$ are equaled in a range 90-97% and 56-72%, respectively), from 4 to 7% nitrogen. The basic technological scheme of the ammophosphate by two-stage decomposition of OPF with phosphoric acid was developed.

5. It has been shown that the chemical and mechanochemical activation of OPF with nitrogen and potassium salts is one of the economical processing ways of low-grade phosphate raw materials to effective complex fertilizers. The solubility of the phases in the triple water-salt systems $Ca_3(PO_4)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2-NH_4NO_3-H_2O$ and $Ca_3(PO_4)_2-NH_4Cl-H_2O$ was studied by isothermal method at 25 and 50°C. The solubility of tribasic calcium phosphate is increased in the water in the presence of ammonium salts, especially in the ammonium sulfate.

6. The mechanochemical activations of OPF, DF, MM and WBPC was carried out by grinding them in the presence of nitrate and ammonium sulfate till particle size less than 0.16 mm. Both ammonium salts while dramatically increase the content of acceptable forms of P_2O_5 in phosphate raw materials. In the examined stamp of fertilizers based on OPF at using NH_4NO_3 the relative content of acceptable forms of P_2O_5 to its overall content changed from 56.08 (at N: $P_2O_5 = 1: 1$) to 97.24% (at N: $P_2O_5 = 1: 0.1$). In the case of using $(NH_4)_2SO_4$, these values are in the range 67.93-98.24%. Ammonium sulfate was indeed more effective in increasing the solubility of phosphate raw materials. The granulation process of the fertilizer mixtures was studied by pressing. It is shown that necessary the minimum pressing pressure is 100-150 MPa. The greatest strength of pressed pill reached at 250-300 MPa. Increasing the humidity fertilizer mixtures up to 2% increases the strength of the pills.

7. It has been shown that the mechanochemical activation OPF in admixture with potassium phosphate, ammonium carbonate, urea nitrate, urea and potassium chloride also leads to increasing the acceptable form of P_2O_5 content in OPF. The balling method was used for fertilizer mixtures granulating. The result activation of phosphorite rock with various type of mineral salts the increasing number of mineral salts was constructed on rising the content of acceptable forms of phosphorus in the raw: $CO(NH_2)_2 \rightarrow KCl \rightarrow$ ammonium carbonate $\rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow KH_2PO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$. The material balance for obtaining 1 tons granulated nitrogen-phosphorus fertilizers with N: P_2O_5 : $K_2O = 1: 1: 1$ based on the OPF and potassium chloride, nitrate and ammonium sulfate was calculated. Economic calculations of the cost per 1 ton of nutrients in such granulated fertilizers on 421297 and 412669 sums is less in fertilizer mixtures based on ammonium phosphate, ammonium nitrate and potassium chloride, and

ammonium sulfate. The basic technological scheme of production was developed. Agrochemical tests of obtained fertilizers were conducted in vegetation and field conditions. Results of tests shown compound nitrogen-phosphorus fertilizers on efficiency do not lose traditional phosphorus fertilizers.

8. The physicochemical and physico-mechanical properties of the new WBPC from CK, containing 26% P_2O_5 were defined. The optimal conditions of processing the WBPC into WPA were found. It is determined that the optimal conditions of the sulfuric acid extraction of WBPC are the following: norm of sulfuric acid - 103%, the concentration of circulating phosphoric acid - 15% P_2O_5 , the process temperature - 85°C and the ratio Liquid: Solid = 3: 1, in which achieved suitable values: $K_{exp.} = 96.33\%$ $K_{lea.} = 95.04\%$; $K_{wash.} = 97.27\%$; $K_{yeild.} = 92.44\%$; the filtration rate - 1361 $kg/m^2 \cdot hours$, and concentration of WPA – 19.44% of P_2O_5 . The density and viscosity of ammoniated phosphoric acid pulps produced their new washed burned phosphoric concentrate of Central Kyzylkum, depending on pH (0.65-8.5), temperature (40-90°C) and the moisture content in the pulp (40-60%) have been investigated. It has been shown that in all cases the pulp are flowable and their rheological properties are not hindered further processing. Neutralization of the acid obtained with ammonia to pH 5.5 and 8.5 was the basis to receive ammonium phosphate and diammonium phosphate, respectively. Monoammonium phosphate and diammonium phosphate with good quality were obtained as well.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)

1. Сейтназаров А.Р., Мирзакулов Х.Ч., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Механохимическая активация термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов // Доклады АН РУз. - Ташкент, 2005. - №4. - С. 56-58. (02.00.00. №8)

2. 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. (02.00.00. №10)

3. 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)

4. Сейтназаров А.Р. Химическая и механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2008.- №1. - С.8-12. (02.00.00. №3)

5. Саттаров Т.А., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Водонерастворимая часть кислотнофосфатных пульп, получаемых разложением фосфоритов Центральных Кызылкумов экстракционной фосфорной кислотой и её смесью с серной или азотной кислотами // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2008. - №2.- С.60-64. (02.00.00. №6)

6. Сейтназаров А.Р. Активация фосфоритов Центральных Кызылкумов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой из фосфоритов Каратау // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2008. - №3.- С.59-63. (02.00.00. №6)

7. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Фосфорнокислотная активация фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2008.- №4. - С. 5-11. (02.00.00. №10)

8. 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, 2008. - т. 85, №6. - С. 271-277. (02.00.00. №21)

9. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Кислотнотермическое разложение фосфоритов Центральных Кызылкумов в

условиях пониженной нормы фосфорной кислоты // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2009. - т. 86, №1. - С. 1-10. (02.00.00. №21)

10. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Физико-химические свойства одинарных фосфорных удобрений, полученных фосфорнокислотной активацией рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2009. - №4. - С. 50-56. (02.00.00. №6)

11. Сейтназаров А.Р., Каноатов Х.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Дериватографическое исследование фосфорных удобрений, получаемых активацией фосмуки Центральных Кызылкумов пониженной нормой фосфорной кислоты. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2009. - №5. - С.42-50. (02.00.00. №6)

12. Сейтназаров А.Р. Активация фосфоритов Центральных Кызылкумов экстракционной фосфорной кислотой // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2010.- №2 - С. 11-17. (02.00.00. №10)

13. Сейтназаров А.Р. Изучение процесса пенообразования при взаимодействии высококарбонатсодержащих фосфоритов Ташкуры с аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2010. - №3. - С. 81-84. (02.00.00. №6)

14. 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. (02.00.00. №10)

15. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами муравьиной кислоты // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2011. - Спецвыпуск. - С. 215-221. (02.00.00. №6)

16. 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. (02.00.00. №21)

17. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение фосфоритов Центральных Кызылкумов растворами уксусной кислоты // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2012. - № 2. - С. 12-18. (02.00.00. №3)

18. Сейтназаров А.Р., Саттаров Т.А., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Аммофосфатные удобрения на базе фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2013. - №4 - С. 52-58. (02.00.00. №6)

19. Сейтназаров А.Р., Турдиалиев У.М., Намазов Ш.С., Жумаев М.Ш., Беглов Б.М. Переработка химически обогащенного фосфоконцентрата

Центральных Кызылкумов на NP, PK и NPK-удобрения // Доклады АН РУз. - Ташкент, 2014. - №1. - С. 42-47. (02.00.00. №8)

20. Atanazar Seitnazarov, Shavkat Namazov, Boris Beglov. Phosphoric acid activation of phosphorites of Central Kyzyl Kum // Applied Technologies & Innovations. - Prague, 2014. - vol. 10. - N 1. - pp. 1-7. (02.00.00. 2014, №2)

21. 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. (02.00.00. №8)

22. Atanazar Seitnazarov, Shafoat Namazov, Boris Beglov. Beneficiation of high-calcareous phosphorites of Central Kyzyl Kum with organic acid solutions // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. - Sofia, 2014. - vol. 49, N 4. - pp. 383-390. (02.00.00. 2014, №1)

23. Намазов Ш.С., Садыков Б.С., Волынскова Н.В., Сейтназаров А.Р., Исаев Р.Д., Беглов Б.М. Экстракционная фосфорная кислота из мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов, содержащего 26% P_2O_5 // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2014. - т. 91, №5. - С. 225-236. (02.00.00. №21)

24. Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Садыков Б.С., Беглов Б.М., Волынскова Н.В., Мирзакулов Х.Ч. Реологические свойства фосфорно-кислотно-гипсовой пульпы, образующейся при сернокислотном разложении мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2014. - №5. - С. 5-8. (02.00.00. №10)

25. Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Бадалова А.О., Беглов Б.М., Волынскова Н.В., Садыкова Б.Б., Мирзакулов Х.Ч. Реологические свойства аммонизированных фосфорнокислотных пульп из нового мытого обожженного фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов // Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент, 2015. - №1. - С. 5-11. (02.00.00. №10)

26. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Бадалова О.А., Беглов Б.М. Фосфорнокислотная активация нового вида мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов, содержащего 26% P_2O_5 // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2015. - т. 92, №3. - С. 119-124. (02.00.00. №21)

Патентлар (патенты; patents)

27. Патент РУз №IAP 02710. Способ получения гранулированных фосфорсодержащих сложносмешанных удобрений / Намазов Ш.С., Толстов Е.А., Сейтназаров А.Р., Салимов З.С., Мирзакулов Х.Ч., Соколов В.Д., Беглов Б.М., Евдокимов Л.А., Ишанов Ф.Н., Якубов Р.Я., Таджиев С.М., Раджабов Р., Закиров Б.С. // Расмий ахборотнома. - 2005. - №3.

II бўлим (II часть; part II)

28. Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М., Волинскова Н.В., Садыков Б.С., Мирзакулов Х.Ч. Переработка нового вида фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов, содержащего 26% P_2O_5 , на экстракционную фосфорную кислоту, аммофос и диаммофос // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2014. - №.3 - С. 158-167.

29. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Переработка рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов в качественные фосфорные удобрения // Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов: Матер. конф. 23 ноября 2006. - Ташкент, 2006. - С. 51-54.

30. Саттаров Т.А., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Изучение кинетики разложения рядовой муки и термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов экстракционной фосфорной кислотой. // Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов: Матер. конф. 23 ноября 2006. - Ташкент, 2006. - С. 54-58.

31. Сейтназаров А.Р. Изучение процессов химической и механохимической активации фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Республиканская науч.-прак. конф. аспирантов, докторантов и соискателей: Сборник докладов. 15-17 марта 2007. - Ташкент, 2007. - С.120-122.

32. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Степень разложения фосфатного сырья Кызылкумского месторождения при его фосфорнокислотной активации // Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана: Сб. матер. Респ. науч.-техн. конф. 2-3 октября 2007. - Ташкент, 2007. - С. 99-102.

33. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Товарные свойства таблетированных удобрений на основе бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов и аммонийных солей. // Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана: Сб. матер. Респ. науч.-техн. конф. 2-3 октября 2007. - Ташкент, 2007. - С. 288-292.

34. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р. Переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов в квалифицированные фосфорные удобрения // XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Матер. конф. 8-11 апреля 2008. - Москва, 2008. - С. 382.

35. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р. Фосфорнокислотная с добавкой серной кислоты активация фосфоритов Центральных Кызылкумов // Высокотехнологичные разработки - производству: Сб. матер. Респ. науч.-прак. конф. молодых ученых. 3-4 сентября 2008. - Ташкент, 2008. - С. 27-30.

36. Сейтназаров А.Р., Саттаров Т.А., Намазов Ш.С. Исследование процесса получения аммофосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Достижения и перспективы комплексной переработки топливно-

минерального сырья Узбекистана: Сб. матер. Респ. науч.-техн. конф., посвящ. 75 летию ИОНХ АН РУз. 7-8 октября 2008. - Ташкент, 2008. - С. 173-176.

37. Сейтназаров А.Р. Механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов в смеси с аммонийными солями. // Нетрадиционные химические технологии и экологические проблемы: Материалы V Респ. науч.-практ. Конф. - Фергана: ФерПИ, 2009. - С. 34-36.

38. Сейтназаров А.Р., Саттаров Т.А., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Аммофосфатные удобрения из фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Нетрадиционные химические технологии и экологические проблемы: Материалы V Респ. науч.-практ. Конф. - Фергана: ФерПИ, 2009. - С. 36-38.

39. Каноатов Х.М., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Кислотно-термическое разложение фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях пониженной нормы фосфорной кислоты // Нетрадиционные химические технологии и экологические проблемы: Материалы V Респ. науч.-практ. Конф. - Фергана: ФерПИ, 2009. - С. 95-96.

40. Сейтназаров А.Р., Каноатов Х.М., Беглов Б.М. Кислотно-термическая переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов // Инновации. Интеллект. Культура: Матер. XVII Всероссийской науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов, посвящ. 15-летию ТИИ ТюмГНГУ. 20 ноября 2009. - Тобольск, 2009. - С. 5-7.

41. Сейтназаров А.Р., Каноатов Х.М. Получение фосфорных удобрений переработкой фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях пониженной нормы кислоты. // Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития: Матер. Межд. науч.-техн. конф. 12-14 мая 2010. - Навои, 2010. - С. 333-334.

42. Сейтназаров А.Р. Изучение системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 и 50°C // XVII Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Матер. конф. 12-14 апреля 2010. - Москва: МГУ им. М.В.Ломоносова, Секция «Химия», Lomonosov-msu.ru/archive/lomonosov_2010/28.htm.59_949_5349.pdf.

43. Сейтназаров А.Р. Получение фосфорных удобрений переработкой фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях пониженной нормы кислоты // Высокотехнологичные разработки - производству: Конф. молодых ученых, посвящ. Году гармонично развитого поколения. 15 июня 2010. - Ташкент, 2010. - С. 53-55.

44. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Гранулированные комплексные удобрения на основе механохимической активации фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов в присутствии нитрата и сульфата аммония, карбамида и хлорида калия // Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике: Сб. матер. Респ. науч.-техн. конф. 25-26 ноября 2010. - Ташкент, 2010 - С. 43-45.

45. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р. Изучение процесса механохимической активации высококарбонатного фосфатного сырья в присутствии дигидрофосфата калия // XVIII Межд. науч. конф. студентов,

аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»: Матер. конф. 11-15 апреля 2010. - Москва: МГУ им. М.В.Ломоносова, Секция «Химия», Lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_32_1348.htm.

46. Turdialiev U.M., Seytnazarov A.R., Namazov S.S., Beglov B.M. Mechanochemical activation of phosphate powder of central Kyzylkum in the presence of potash salts // Young researchers on the threshold of great science: The conference of young scientists, 27th April 2011. - Tashkent, 2011 - pp. 27-28.

47. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Механохимическая активация фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов в присутствии калийных солей // Актуальные проблемы химии и химической технологии: Сб. Респ. науч.-прак. конф. - Ургенч, 2011. - С.64-66.

48. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. NP и NPK-удобрения на основе химически обогащенного фосфоконцентрата, сульфата аммония и хлорида калия // Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан: Матер. респ. науч.-техн. конф. 12-14-мая 2011. - Навои, 2011. - С. 242-243.

49. Seytnazarov A.R., Turdialiev U.M., Namazov S.S., Beglov B.M. The complex granulated fertilizers on the basis of mechanochemical activation phosphorite flour in presence nitric and potassium salts // The strategy of development of science and technology in XXI century: V-International conference devoted to twenty years creation of scientific and technical society of Uzbekistan «TINBO», 6th July 2011. - Tashkent, 2011. - pp. 211-212.

50. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение карбонатных фосфоритов муравьиной кислотой // Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли: Матер. Респ. науч.-техн. конф. 14-15 июня 2012. - Навои, 2012. - С. 93-94.

51. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Получение экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса из обогащенного фосфоконцентрата // Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли: Матер. Респ. науч.-техн. конф. 14-15 июня 2012. - Навои, 2012. - С. 335.

52. Турдиалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Обогащение карбонатных фосфоритов уксусной кислотой // Инновация-2012: Сб. науч. стат. Межд. науч. конф. - Ташкент, 2012. - С. 104-106.

53. Сейтназаров А.Р. О возможности обогащения карбонатного фосфатного сырья уксусной кислотой // XX Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ»: Матер. конф. 12-14 апреля 2013. - Москва: МГУ им. М.В.Ломоносова, Секция «Химия», Lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_32_2348.htm.

54. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Аммофосфатные, сульфо- и нитроаммофосфатные удобрения на основе фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // Состояние и перспективы инновационных разработок в области технологии неорганических веществ и химизации

сельскохозяйственного производства: Сб. матер. Респ. науч.-техн. конф. 16-17 мая 2013. - Ташкент, 2013. - С. 92-94.

55. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Муравьиная кислота как селективный растворитель карбонатов из фосфатного сырья // V Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии: Сб. тез. докл. 9-11 апреля 2014. - Киев, 2014. - С. 44.

56. Atanazar Seitnazarov, Shafoat Namazov, Boris Beglov. Activation process of phosphorite flour of Central Kizilkum by urea melts. // The First European Conference on Chemical Sciences. 25th February 2015. - Vienna, 2015 - pp. 31-32.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририяида таҳрирдан ўтказилди (05.06.2015 йил).

Босишга руҳсат этилди: 14.06.2015
Бичими 60x84 1/8. «Times Uz» гарнитураси. Офсет усулида босилди.
Шартли босма табағи 4,5. Нашр босма табағи 4,5.
Тиражи 100. Буюртма: №52 .

«Top Image Media» босмахонасида чоп этилди.
Тошкент шаҳри, Я.Ғуломов кўчаси, 74-уй