

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАДЕНОВ БЕРДИМУРАТ ДАУЛЕТМУРАТОВИЧ

**НООРГАНИК ҚЎШИМЧАЛАР ТУТГАН ТЕРМИК БАРҚАРОР
АММОНИЙ СЕЛИТРАСИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)

Маденов Бердимурат Даулетмуратович

Ноорганик кўшимчалар тутган термик барқарор аммоний селитрасини олиш технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Маденов Бердимурат Даулетмуратович

Разработка технологии получения термостабильной аммиачной селитры с неорганическими добавками..... 23

Madenov Berdimurat Dauletmuratovich

Development to technologies of the reception of the termal stable ammonium nitrate with inorganic additive..... 43

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 47

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ**

DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАДЕНОВ БЕРДИМУРАТ ДАУЛЕТМУРАТОВИЧ

**НООРГАНИК ҚЎШИМЧАЛАР ТУТГАН ТЕРМИК БАРҚАРОР
АММОНИЙ СЕЛИТРАСИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/T169 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.ionx.uz) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Намазов Шафоат Саттарович
техника фанлари доктори, профессор,
академик

Расмий опонентлар:

Эркаев Ақтам Улашевич
техника фанлари доктори, профессор

Таджиев Сайфитдин Мухитдинович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот

Навоний кончилиқ институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «27» декабрь 2018 йил соат «10⁰⁰» даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улугбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (31 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо-Улугбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60.

Диссертация автореферати 2018 йил «14» декабрь кuni тарқатилди.
(2018 йил «14» декабрь даги 31 рақамли реестр баённомаси).



Б. С. Закиров

Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.С.Салиханова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
котиби, т.ф.д.

Абдурахимов С.А.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
қошидаги Илмий семинар раиси,
т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Аммиакли селитра (АС) дунёдаги энг кўп тоннажли азотли ўғит ҳисобланади. Унинг жаҳон миқёсидаги ишлаб чиқариши 43 млн. тоннадан ошади. У қишлоқ хўжалигида ҳар қандай турдаги тўпроқ ва барча қишлоқ хўжалиги экинларига қўлланилади. Ҳозирги вақтда асосий вазифа АС нинг истъемол хоссаларини яхшилаш ҳисобланади. Бунинг учун бутун дунёда селитранинг доналар мустаҳкамлигини оширувчи, ёпишқоқлигини камайтирувчи ва термик барқарорлигини яхшиловчи юқори самарали кўшимчалар танлаш буйича тадқиқотлар олиб бориш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда аммиакли селитра асосида ташқи таъсирларга анча барқарор, ва мос равишда пасайтирилган детонацион хоссаларга, шу билан биргаликда агрокимёвий самарадорлигини сақлаган янги турдаги ўғитлар ишлаб чиқаришни ташкиллаштиришда бир қатор муҳим таклифларни асослаш: энг кам ғовоқлик ва ички юза, мўътадил епишқоқликга эга максимал мустаҳкам доналарни олиш; ундан ташқари аммоний нитрати полиморф ўзгаришларига ижобий таъсир кўрсатувчи ва унинг парчаланиш ҳароратини оширишга имкон берадиган ноорганик кўшимчалар топиш; аммоний нитрати суюқланмасига ноорганик бирикмалар оптимал миқдорини кўшиш, кейинчалик сепиш усулида донадорлаш йўли билан термик барқарор АС технологиясини ишлаб чиқиш зарур.

Республикамизда маҳаллий хом ашё материалларини қайта ишлаш асосида амалга оширилаётган кенг чоралар натижасида «Navoiyazot», «Fargonaazot» ва «Махам-Chirchiq» акционерлик жамиятларида фосфатлаштирилган, бентонитли ва оҳакли аммиакли селитра ишлаб чиқариш буйича муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг 2017-2021 йилларга мўлжалланган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «...саноатни ривожлантириш, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш, қишлоқ хўжалигини модернизация қилиш ва жадал ривожлантириш...»¹ вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан яхшиланган товар ва агрокимёвий хоссаларга эга термик барқарор АС ишлаб чиқариш муаммосини ечишда фосфорли кўшимчалар ва агрономик рудалар – фосфорит, глауконит ва бентонитларни фойдаланиш орқали модификацияланган АС олиш технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта тамойили бўйича ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ва 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236 сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида» ги Қарори ҳамда мазкур соҳада қабул

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

қилинган меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Жаҳонда ёпишқоқлиги бўлмаган ва термик барқарор АС ишлаб чиқариш буйича катта илмий ва амалий тажрибалар тўпланган. Кўрсатилган хоссаларни таъминловчи юзлаб қўшимчалар таклиф этилган. Ёпишқоқликни бартараф қилиш учун кам миқдорда аммоний сульфати, унинг аммоний ортофосфати билан бирикмаси, фосфат-сульфат-боратли қўшимча, доломит, каустик магнезит, бентонитли кукун қўлланилади (Олевский В.М., Иванов М.Е., Цеханская Ю.В., Vincent J.Russo, Фридман С.Д.). Селитрага энг яхши қўшимча магнезит ҳисобланади.

АС нинг портловчилик ҳавфлилиги муаммоси унинг ёпишқоқлик муаммосидан ўта жиддийдир. АС суёқланмасига доломит ёки бўр киритиш йўли билан оҳакли-аммиакли селитра ишлаб чиқариши анча кенг тарқалган Коłaczkowski А., Biskupski А., Долгов В.В., Таран А.Л., Жмай Л.А.). Аммо у нордон тупроқларда самаралидир. Энг яхши натижалар фосфорли қўшимчалар қўлланилганда эришилган. Россиянинг Кемерова «Азот», Кирово-Чепецк химкомбинати, «Минудобрения», «Акрон» АЖ лар экстракцион фосфор кислотаси, ушбу кислотадан олинган моноаммонийфосфат эритмаси, азофоска ишлаб чиқариши азот-фосфоркислотали экстрактини қўшиш орқали стабиллашган АС ишлаб чиқариши бошланган. Бунда рўй берадиган қийинчиликлар: фосфор кислотаси фторидан коррозия ва Fe, Al, Mg, Ca тузлари билан қурилмаларнинг тикилиб қолиши ҳисобланади. Шу туфайли АС ни стабиллашга мос фосфорли материалларни қидириш давом этмоқда.

«Navoiyazot» АЖ 2009 йилдан АС суёқланмасини сепиш усулида донадорлашдан олдин Қизилқум фосфорит унини киритиш йўли билан фосфатлаштирилган АС (АФЎ) ишлаб чиқаришини ўзлаштирди (Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К.). Бунда фосфатли компонент кислотани нейтраллаш, селитра эритмасини бўғлатиш ва сувни йўқотиш босқичларини четлаб ўтади ва тузлар чўкиши ва иссиқлик алмаштиргич юзалари қопланиши содир бўлмайди. АФЎ ишлаб чиқариши учун фосфат базасини кейгайтириш мақсадида кўмли типдаги маҳаллий Қорақалпоқ желвакли фосфоритларни ҳам жалб қилиш лозим. Азотфосфорли ўғитлар олиш борасида қишлоқ хўжалигида фосфорли ўғитлар сифатида кенг қўлланиладиган фосфатли тузлар: моно-, ди-, трикальцийфосфатлар ва аммофосни ишлатиш яна ҳам истиқболли саналади. Шу сабабли термик барқарор ва юқори агрокимёвий самарадорликга эга фосфатлаштирилган АС нинг илмий асосларини ва технологиясини ишлаб чиқиш долзарб вазифа ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-А-12Т087 рақамли «Азотли тузлар ва Қорақалпоғистон глауконитлари асосида комплекс минерал ўғитлар олиш технологияларини ишлаб чиқиш» (2014-2016 йй.) бўйича амалий лойиҳа ва №13-17 рақамли «Аммиакли селитра суюқланмаси ва бентонит гиллари асосида ёпишқоқлиги бўлмаган аммиакли селитра олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва тажриба-саноат синовларини ўтказиш» (2013-2014 гг.) хўжалик шартномаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади аммоний нитрати селитра суюқланмасига турли ноорганик қўшимчалар қўшиш асосида термик барқарор аммиакли селитра олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Қорақалпоқ агрономик рудаларнинг (желвакли фосфорит, бентонит ва глауконитлар) таркиб ва физик-механик хоссаларини аниқлаш;

компонентларнинг оғирлик нисбатларига боғлиқ равишда NH_4NO_3 суюқланмаси ва кукунсимон кальций фосфатлари, аммофос, яна Қорақалпоқ рудалари асосида модификацияланган АС олиш жараёнини ўрганиш;

компонентлар оғирлик нисбатлари ва ҳароратга боғлиқ равишда фосфат-нитратли, глауконит- ва бентонит-нитратли суюқланмаларнинг реологик хоссаларини тадқиқ этиш;

NH_4NO_3 суюқланмаси ва турли ноорганик қўшимчалар асосида олинган термик барқарор АС нинг таркиб ва хоссаларини аниқлаш. Термик барқарор АС доналарининг морфологияси ва тузилишини ўрганиш;

25-175-25°C (қиздириш-совитиш) ҳароратнинг циклик ўзгаришида термик барқарор АС нинг полиморф ўзгаришларини ўрганиш. Мурракаб ўғитлар таркибидаги NH_4NO_3 нинг термик парчаланиш ҳароратини аниқлаш;

«Navoiyazot» АЖ да фосфатлаштирилган АС технологиясининг тажриба-саноат синовларини ўтказиш. Янги турдаги маҳсулотга технологик тизим ва меъёрий-техник ҳужжатини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти NH_4NO_3 суюқланмаси, кукунсимон кальций фосфатлари, аммофос, Қорақалпоқ фосфорит, бентонит ва глауконитлари, модификацияланган АС суюқланмаси, термик барқарор АС ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети NH_4NO_3 суюқланмаси ва ноорганик қўшимчаларни (кальций фосфатлари, аммофос, фосфорит, бентонит ва глауконитлар) аралаштириш асосида аралашмалар суюқланмасини сепиш орқали термик барқарор АС жараёнини, ундан ташқари маҳсулотларнинг физик-кимёвий, товар ва термик хоссаларини ўрганиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Кимёвий, физик-механик, рентгенографик, микроскопик ва термик таҳлил усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

АС суюқланмасига фосфатли тузларни қўшиш йўли билан энг кам ғовоқлик ва ички юза, сезиларли даражада кам детонацион қобилятга эга концентрланган азот-фосфорли ўғитлар олиш усули ишлаб чиқилган;

монокальцийфосфат фосфорининг 175°C да сувда эрувчан шаклдан полиморф шаклга қисман ўтиши, ундан ташқари NH_4NO_3 нинг ди- ва

трикальцийфосфат билан эрувчан кальций нитрати ва фосфатларини ҳосил қилиш орқали ўзаро таъсирлашув реакцияси бориши аниқланган;

фосфат тузлари ва кремнийли минералларнинг АС доналар мустаҳкамлигини ошириш ва ёпишқоқлигини камайтиришига таъсири аниқланиб, кристалланиш марказлари ҳосил қилган ҳолда уларнинг NH_4NO_3 кристаллари ўлчамини кичирайтириши, шу орқали доналарнинг такомиллашган тузилишини ҳосил қилиши исботланган;

юқори ҳароратларда NH_4NO_3 ўзининг нордон хоссаси эвазига фосфат хом ашёсини фаоллаштириш механизми, яъни ундаги P_2O_5 ва кальцийни ўзлашмайдиган шаклдан ўзлашадиган шаклга ўтиши исботланган;

III→IV фаза ўтишини четлаган ҳолда тўғридан-тўғри II→IV полиморф фазага ўтиш мавжудлиги аниқланиб, бу доналарнинг кристалл панжараси кам деформациясини ва сферик шакл турғунлигини таъминлаши исботланган;

фосфатли кўшимчаларнинг NH_4NO_3 детонацион хоссасини бартараф қилиши ва унинг структура бузилиш ҳароратини 211 дан 272°C гача оширган ҳолда ингибитирловчи таъсири аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

доналаштиргич олдидан аралаштиргичда селитра суюқланмасини фосфатли компонентлар – фосфатли тузлар ёки желвакли фосфорит уни билан аралаштириш йўли билан фосфатлаштирилган селитра олиш технологияси ишлаб чиқилган;

АФУ-М (азотфосфорли ўғит-модификацияланган) нинг асосий технологик кўрсаткичларни аниқлаш орқали термик барқарор фосфатлаштирилган селитра ишлаб чиқилган;

доналаштирилган АФУ-М яхши физик-кимёвий ва товар хоссаларга эга бўлиб ва сифат кўрсаткичлари бўйича қишлоқ хўжалиги талабларига жавоб бериши исботланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Кимёвий ва физик-кимёвий (рентгенографик, электрон микроскопик, термик) таҳлил натижалари тажриба-саноат синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, улар NH_4NO_3 суюқланмаси ва фосфатли кўшимчалар асосида янги турдаги яхшиланган хоссали модификацияланган азотфосфорли ўғитлар яратиш учун илмий асос солди. Катта илмий аҳамияти шундан иборатки, физик-кимёвий таҳлил усулларини қўллаш орқали кўшимчалар билан бирлаштирилганда NH_4NO_3 нинг парчаланиш ҳарорати оширилиши сабаблари билан изоҳлаб берилган.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти селитра суюқланмасига фосфорит уни ёки аммофосни киритиш, кейинчалик фосфат-нитратли суюқланмаларни донадорлаш минорасида донадорлаб фосфатлаштирилган селитра технологияси ишлаб чиқилган. Маҳаллий хом ашёни қайта ишлашнинг инновацион технологияларини жорий қилиш йўли билан бир вақтнинг ўзида АС нинг асосий физик хоссаларини яхшилаш орқали ишлаб

чикилаётган комплекс ўғитлар ассортиментини кенгайтириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Аммоний нитрати суюқланмаси, фосфатли тузлар ва Қорақалпоқ агрорудалари асосида термик барқарор селитра олиш технологиясини ишлаб чиқиш буйича олинган илмий натижалар асосида:

АФУ-М (азотфосфорли ўғит-модификацияланган) га техник шарт Навоий стандартлаштириш ва метрология бошқармаси томонидан тасдиқланган (TSh 00203849-117:2015). Мазкур техник шарт сувда эрувчан фосфорли қўшимчали маҳсулотнинг сифатини ва технологик жараёни назорат қилишга имкон беради;

аммоний нитрати суюқланмаси ва Қорақалпоқ фосфорит уни асосида азотфосфорли ўғит олиш технологияси «Navoiyazot» АЖ нинг 2019-2021 йиллардаги истиқболли ишланмалар рўйхатига киритилган («Navoiyazot» АЖ нинг 09 ноябр 2018 йилдаги 03/11624-сон маълумотномаси). Натижада янги турдаги азотфосфорли ўғит олиш баробарида аммоний нитратининг термик барқарорлиги таъминланишига имконият яратилган;

аммофос ёрдамида фосфатлаштирилган селитра олиш технологияси «Navoiyazot» АЖ да жорий қилинган («Navoiyazot» АЖ нинг 09 ноябр 2018 йилдаги 03/11624-сон маълумотномаси). Натижада 275 тонна АФУ-М ўғити ишлаб чиқарилган ва уни қишлоқ хўжалиги пахта майдонларида қўллаш орқали ҳосилни стандарт ўғит ($N_{200}P_{140}K_{60}$) вариантыга солиштирганда 1,4-3,07% га ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 2 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси буйича жами 27 та илмий иш чоп этилган, шулардан 16 та мақола, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссияси томонидан чоп этиш тавсия этилган журналларда, 9 таси республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 124 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқотнинг объект ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялар тараққиёти устувор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари, уларнинг амалиётга жорий этилиши баён қилинган, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши буйича маълумотлар келтирилган.

Биринчи боб «Аммиакли селитра: олиниси, хоссаси ва уни модификациялаш йўллари» ҳисобланган адабиётлар шарҳида АС таркибига турли хил: эркин сувни боғлаш, полиморф ўзгаришлар жараёнига таъсир этувчи, кристалланиш марказларини ҳосил қилувчи қўшимчалар, доналарни пуркаш ва сирт-фаол моддалар билан ишлов бериш йўли билан ёпишқоқликни бартараф қилишнинг бир қатор усуллари кўриб чиқилган.

АС нинг термик барқарорлигини оширувчи қўшимча сифатида нооорганик моддалар: карбонатли минераллар, калийли моддалар, катион – аммоний тутувчи: аммоний сульфати, аммоний фосфатлари ва бошқа балласт моддалар тавсия этилган. Биринчи навбатда фосфатли қўшимчалар ўзини яхши томондан кўрсатган. Маълумотлар таҳлили, ҳар хил кондицион қўшимчалар афзаллик ва камчиликларини ўрганган ҳолда тадқиқотлар учун моно-, ди- ва трикальцийфосфатлар, аммофос, ундан ташқари Қорақалпоқ агрономик рудалари: фосфорит, бентонит ва глауконитлар танланди.

Диссертациянинг иккинчи бобида «Термик барқарор селитра олишда қўлланилган қўшимчаларнинг тавсифлари ва тадқиқотнинг физик-кимёвий усуллари» селитрага модификацияловчи қўшимчалар сифатида қўлланилган дастлабки материалларнинг кимёвий, дисперс ва минералогик таркиби, физик-механик хоссалари, дастлабки хом ашё ва маҳсулотларни кимёвий ва физик-кимёвий таҳлил ўтказиш услублари келтирилган. Модификацияланган селитра намуналарини олиш учун асосий компонент сифатида «тоза» маркали NH_4NO_3 ва саноат маҳсулоти («Махам-Chirchiq» АЖ) – 34,6% N ва 0,28% MgO тутган Б маркали АС хизмат қилди.

Кристаллик монокальцийфосфат ва кукунсимон ди- ва трикальцийфосфат кимёвий таркиби 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Кальций фосфатларнинг кимёвий таркиби

«Тоза» маркали тузлар	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{умум.}}$, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ўзл. лим.}}$ к-таси, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ўзл.}}$ тр. Б. %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{сув.эрув}}$ %	$\text{CaO}_{\text{умум.}}$ %	$\text{CaO}_{\text{ўзл.}}$ %
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	55,75	55,48	54,76	54,39	22,16	21,82
CaHPO_4	51,03	49,43	47,54	Қолдиқ	40,04	37,51
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	45,3	36,75	28,95	Қолдиқ	53,46	39,45

Монокальцийфосфат қишлоқ хўжалигида оддий ва қўш суперфосфат, дикальцийфосфат – преципитат, трикальцийфосфат – суяк уни ёки фаоллаштирилган фосфорит уни кўринишида қўлланилади.

«Amtofос-Махам» АЖ маҳсулоти – донадорланган аммофос (оғир.%): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{умум.}}$ – 45,51; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ўзл.}}$ – 44,25; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{сув.эрув.}}$ – 41,82; SO_3 – 6,02; CaO – 0,58; MgO – 1,29; Fe_2O_3 – 1,15; Al_2O_3 – 1,44; N – 11,2. Уларни АС суюқланмасига қўшишдан олдин заррачалари 0,25 мм ўлчамгача майдаланди.

Селитрага модификатор-қўшимчалар сифатида заррачалари 0,25 мм ўлчамгача майдаланган Қорақалпоқ желвакли фосфорит, бентонит ва глауконити ҳам танланди, уларнинг таркиби 2 ва 3 жадвалларда келтирилган.

Желвакли фосфоритнинг минераллари курсит (фторкарбонатапатит), кальцит, доломит, кварц ва кальций фториди ҳисобланади. Бентонит

монтмориллонит, каолинит, польгорскит, гидрослюда ва хлоритдан ташкил топган. Глауконит эса глауконитли кум, кварц, дала шпати, темир гидроокиси, гипс, слюда ва кам миқдордаги кальцитдан ташкил топган.

2-жадвал

Қорақалпоқ конлари фосфорит намуналари кимёвий таркиби

Фосфат хомашёси кони	Компонентлар миқдори, оғир. %						P_2O_5 ўзл.	P_2O_5 ўзл.	CaO ўзл.
	P_2O_5 умум	CaO умум	CO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5 умум лим. к-та, %	P_2O_5 умум тр. Б, %	CaO умум лим. к-та, %
Ходжакуль	19,05	39,19	3,92	30,88	2,01	3,18	38,90	31,65	2,05
Ходжейли	16,48	33,39	3,84	28,04	3,26	5,09	39,99	35,50	2,43
Назархан	11,93	26,12	4,90	37,38	5,03	2,47	40,23	35,79	3,37
Чукай-тукай	6,58	25,88	5,86	41,12	3,96	3,49	37,84	33,59	5,75

3-жадвал

Қорақалпоқ конлари бентонит ва глауконитлар кимёвий таркиби

Агрорудалар кони	Компонентлар миқдори, оғир. %									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	кпй
Бештүбе бентонити	64,9	0,77	15,63	4,55	0,91	0,01	0,98	2,09	2,78	7,76
Крантау бентонити	67,34	0,46	10,97	7,75	1,51	0,07	1,54	0,44	2,63	6,44
Ходжакуль	53,57	0,67	15,11	8,57	3,33	0,09	0,84	6,74	2,41	3,75

Фосфоритларни технологик ўзлаштириш нуқтаи назардан Ходжакул, Ходжейли ва Назархан конлари энг қўлайидир. Желвакли фосфоритларнинг бошқа типдаги фосфат хом ашёлардан фарқи шундаки, унда фосфат минерал курсит билан намоён бўлган. Курситда 20-25% фосфор углерод билан ўрин алмашган, натижада ундаги P_2O_5 нинг назарий миқдори 33-33,5% ни ташкил этади. Бунинг эвазига P_2O_5 ўзлашувчан шакли нисбий миқдори, масалан Қоратоғ ёки, апатит рудалардан анчагина кўпдир.

Учинчи бобда «Аммоний нитрати суюқланмаси, фосфатли тузлар ва желвакли фосфоритлар асосида фосфатлаштирилган селитра» 175°C да NH_4NO_3 суюқланмасига кукунсимон фосфатли тузлар: моно-, ди- ва трикальцийфосфатлар, аммофос, ундан ташқари желвакли фосфоритларни компонентларнинг кенг интервал оғирлик нисбатларда қўшиш, кейинчалик аралашмани сепиш усулида донадорлаб термик барқарор АС намуналарнинг таркиб ва хоссалари ўрганилди. 4-жадвалда кальций фосфатлари ёрдамида фосфатлашган селитранинг таркиби ва доналар мустаҳкамлиги келтирилган.

Натижалар кўрсатдики, агарда саноат АС доналари мустаҳкамлиги 1,6 МПа ни ташкил қилса, АС : МКФ = 100 : 13,1 да бу кўрсаткич 4,1 МПа гача, 100 : 22,9 да 5,39 МПа гача, 100 : 30 да 6,35 МПа гача, 100 : 40,8 да 7,37 МПа гача, 100 : 50 да эса 8,06 МПа гача ортади. Доналарда энг юкори самарали мустаҳкамлик – 8,91 МПа АС : МКФ = 100 : 60,5 да эришилади. МКФ қўшимчасидан фарқли улароқ ДКФ қўлланилганда анча мустаҳкам доналар олинади. Масалан, АС : ДКФ = 100 : 13,5 да доналар мустаҳкамлиги 6,08 МПа, 100 : 22,5 – 7,56 МПа, 100: 30,2 – 9,11 МПа, 100:51,5 да эса 10,17 МПа ни ташкил этади. Селитра суюқланмасида ТКФ улушининг 100 : 3,4 дан 100 : 49,5 гача ошишида доналар мустаҳкамлиги 3,73 дан 10,11 МПа гача ортади.

Бунинг барчаси ўғитнинг детонацияга мойиллигини камайганидан далолат беради, бу кристалларнинг зич жойлашувини таъминловчи ўлчамлар кичирайиши, аралашмада фосфатлар ҳисобига АС нинг бир хиллик хосса ва детонацион тўлқиннинг тарқалиш зонаси тўхтатилиши билан изоҳланади.

4-жадвал

Аммиакли селитра суюқланмасига кальций фосфатларни киритиш орқали олинган азотфосфорли ўғитлар таркиби

АС : Кальций фосфатлари оғирлик нисбати	N, %	P ₂ O ₅ умум., %	СаО _{умум.} , %	P ₂ O ₅ ўзл.	P ₂ O ₅ ўзл.	P ₂ O ₅ сув.эрув	СаОўзл.	Доналар мустаҳкамлиги, МПа
				P ₂ O ₅ умум. 2% лим. к-та, %	P ₂ O ₅ умум. 0,2 М тр. Б, %	P ₂ O ₅ умум. %	СаО _{умум.} 2 % лим. к-та, %	
монокальцийфосфат кўшимчаси билан								
100 : 3	33,47	1,67	0,66	99,40	98,20	88,62	96,97	2,80
100 : 13,1	30,54	6,49	2,61	98,61	96,30	83,05	95,79	4,10
100 : 22,9	28,25	10,51	4,15	97,62	94,01	78,21	94,7	5,39
100 : 30	26,73	13,08	5,21	95,64	92,81	75,08	92,9	6,35
100 : 40,8	24,84	16,39	6,73	95,06	91,76	72,73.	91,38	7,37
100 : 50	23,22	18,92	7,66	94,50	90,86	71,46	90,08	8,06
100 : 60,5	21,58	21,46	8,67	93,76	90,45	71,25	90,2	8,91
дикальцийфосфат кўшимчаси билан								
100 : 2,5	33,60	1,33	0,98	99,25	97,74	10,53	95,92	3,19
100 : 13,5	30,22	5,97	4,80	97,99	95,81	3,69	94,38	6,08
100 : 22,5	28,09	9,32	7,30	97,53	94,96	2,68	93,84	7,56
100 : 30,2	26,31	11,78	9,22	97,28	94,40	2,55	93,71	9,11
100 : 38	24,95	14,05	11,33	97,08	93,88	2,42	93,65	9,63
100:51,5	22,58	17,52	13,65	96,92	93,78	2,28	93,63	10,17
трикальцийфосфат кўшимчаси билан								
100: 2,25	33,58	1,05	1,15	97,14	94,29	24,76	86,06	3,08
100 : 12,4	30,42	5,00	5,94	91,60	88,40	21,20	81,65	6,31
100 : 22,7	27,84	8,14	9,96	88,08	83,17	19,41	78,31	7,61
100 : 36	25,19	11,91	14,23	86,48	80,10	16,12	76,95	9,03
100 : 40,3	24,50	12,89	15,29	84,87	79,52	15,59	75,93	9,52
100 : 49,5	22,81	14,83	17,79	82,20	78,29	14,70	74,37	10,11

4-жадвал маълумотлари, АС : МКФ = 100: (3 ÷ 60,5) да (оғир.%): 21,58-33,07 N, 1,67-21,46 P₂O₅ ва 0,66-8,67 СаО таркибдаги концентранган азотфосфорли ўғитлар олиш мумкинлигини кўрсатди. Бунда ўғитларда N : P₂O₅ нисбати 1:0,05-1:1 оралиғида ўзгаради. Ушбу маркадаги ўғитларда P₂O₅ ўзлашувчан шакли нисбий миқдорининг умумий шаклига нисбати 93,76 дан 99,40% гача ўзгаради. Шуни ҳам эътиборга олиш лозимки, маҳсулотларда кальций ўсимликлар учун ўзлашувчан шаклда бўлади.

Эътиборга тортадигани шуки, АС : МКФ = 100 : 60,5 да P₂O₅ сувда эрувчан шаклининг нисбий миқдори монокальцийфосфатдаги 97,56% дан маҳсулотдаги 71,25% гача пасаяди. Бу МКФ нинг NH₄NO₃ суюқланмаси билан 175°C да аралашинида унинг қисман дегидратацияси содир бўлишини англатади. Яъни фосфор бир қисми қўйидаги тизимда сувда эрувчан шаклдан конденсирланган пироформага ўтади: Ca(H₂PO₄)₂·H₂O $\xrightarrow{142^{\circ}\text{C}}$ Ca(H₂PO₄)₂+H₂O $\xrightarrow{175^{\circ}\text{C}}$ CaH₂P₂O₇+H₂O $\xrightarrow{238^{\circ}\text{C}}$ Ca₂H₂P₄O₁₃+ H₂O $\xrightarrow{259^{\circ}\text{C}}$ Ca(PO₃)₂+H₂O

АС : ДКФ нинг ўрганилган нисбатларида маҳсулотларда 22,58 дан 33,60% гача N, 1,33 дан 17,52% гача $P_2O_{5\text{умум}}$, 0,98 дан 13,65% гача $CaO_{\text{умум}}$ бўлади. Бунда лимон кислотаси ва трилон Б буйича P_2O_5 ўзлашувчан шаклларининг нисбий миқдори мос равишда 96,92-99,25% ва 93,78-97,74% бўлади. Ўғитларда фосфорнинг сувда эрувчан шакллари пайдо бўлади ($P_2O_{5\text{сув.эрув.}}:P_2O_{5\text{умум}} = 2,28-10,53\%$), бу 175°C да қўйидаги реакция кетишидан далолат беради: $2NH_4NO_3 + CaHPO_4 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4$

АС : ТКФ барча нисбатларида 22,81-33,58% азот, 1,05-14,83% P_2O_5 ва 1,15-17,79% CaO таркибдаги концентрланган азотфосфорли ўғитлар олинади. Кўрсатдики, АС суюқланмаси 175°C да трикальцийфосфатни фаоллаштиради, яъни унинг тузилишини бузади ва шу орқали унинг P_2O_5 ини ўзлашмайдиган шаклдан ўзлашадиган шаклга ўтказди. Агарда дастлабки ТКФ да трилон Б буйича $P_2O_{5\text{ўзл.}}$ нинг нисбий миқдори 63,91% ни ташкил этса, 5 %-ли P_2O_5 қўшилганда бу кўрсаткич 88,80%, 1,05 %-ли P_2O_5 қўшилганда 94,29% гача ортади. Таъкидлаш лозимки, маҳсулотларда P_2O_5 нинг сувда эрувчан шакли ҳам кузатилади. Унинг нисбий миқдори умумий P_2O_5 шаклига нисбати 14,70-24,76% оралиғида ётади. Бу қўйидаги реакция кетишидан далолат беради:



Ушбу турдаги барча ўғитлар ўзининг таркиби, агрохимёвий ва физик-химёвий хоссалари жиҳатидан тоза АС дан сезиларли устунлик қилади.

Ўрганилган АС : Кальций фосфат нисбати ва 175°C ҳароратда қўшимчали АС суюқланмасининг зичлик ва қовушқоқликлари МКФ да (1,513 дан 1,647 г/см^3 ва 7,23 дан 19,97 сПз гача), ДКФ да (1,536 дан 1,695 г/см^3 ва 5,96 дан 29,18 сПз гача) ва ТКФ да (1,527 дан 1,681 г/см^3 ва 5,48 дан 34,6 сПз гача) узатиш ва сепиш усулида дондорлаш учун тўла яроқлидир.

Ишнинг кейинги босқичида NH_4NO_3 суюқланмаси ва аммофос, NH_4NO_3 суюқланмаси ва Қорақалпоқ желвакли фосфоритлари асосида фосфатлаштирилган селитра намуналари олинди. 5-жадвалдан кўринмоқдаки, АС : Аммофос = 100 : (5-35) да таркиби 28,01-33,31% азот ва 2,33-12,08% P_2O_5 бўлган концентрланган азотфосфорли ўғитлар олинади. Аммофосли қўшимчанинг миқдори тайёр маҳсулотдаги P_2O_5 нинг ўзлашувчан ва сувда эрувчан шакллари нисбий миқдорига амалий жиҳатдан таъсир кўрсатмайди. 5,01% P_2O_5 қўшимчали АС донлар мустаҳкамлиги 5,18 МПа, 10,06% P_2O_5 қўшимчали – 6,74 МПа га етди. Энг катта мустаҳкамлик 6,94 МПа – 12 %-ли P_2O_5 қўшимчали АС да бўлади.

Азот йўқолишини аниқлашнинг зарурлиги шу билан ифодаланадики, аммофос 90% $NH_4H_2PO_4$ ва 10% $(NH_4)_2HPO_4$ дан ташкил топган. Моноаммонийфосфат нисбатан турғун туз, 190°C да суюқланади. Аммо унинг 170°C да бирламчи аммоний пирофосфати ҳосил қилиш ва битта молекула аммиак йўқолиши билан парчаланиш эҳтимоллиги бор: $2NH_4H_2PO_4 \rightarrow NH_4H_3P_2O_7 + NH_3 + H_2O$.

Диаммонийфосфат термик барқарор эмас. 100°C да бўғ босими 9,1 мм сим.уст. ташкил этади. 150 ва ундан юқори $^\circ\text{C}$ да моноаммонийфосфатга айланган ҳолда аммиак йўқолади: $(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4 + NH_3$.

Маълумки, АС суюқланмаси ҳарорати 170-180°C ни ташкил этади. Аммиакли азот йўқолиши кўрсатдики, йўқолиш кам бўлса ҳам (0,015 дан 0,075% гача $N_{аммиак}$), аммофос билан селитра суюқланмасида ҳосил бўлган газли фазани абсорбция системасига йўналтиришни назарда тутиш лозим.

5-жадвал

Аммиакли селитра суюқланмаси, аммофос ва Ходжакул фосфорит уни асосида олинган азотфосфорли ўғитларнинг таркиби

АС : Қўшимча оғирлик нисбати	N, %	P_2O_5 умум., %	P_2O_5 ўзл. 0,2М тр.Б, %	P_2O_5 ўзл. 2 %-лим. к-та, %	P_2O_5 сув.эрв. %	P_2O_5 ўзл. P_2O_5 умум 0,2М тр.Б, %	P_2O_5 сув. P_2O_5 общ. 2%-лим. к-та, %	P_2O_5 сув.эр. P_2O_5 умум %	Доналар мустаҳ- камлиги, МПа
Аммофос қўшимчаси билан									
100 :5	33,31	2,33	2,21	2,27	2,00	94,84	97,42	85,83	3,24
100 : 10	32,31	4,24	4,01	4,14	3,64	94,57	97,64	85,85	4,98
100 : 12	31,92	5,01	4,73	4,89	4,30	94,41	97,60	85,83	5,18
100 : 15	31,35	6,07	5,74	5,88	5,22	94,56	96,87	85,99	5,75
100 : 18	30,81	7,10	6,68	6,88	6,08	94,08	96,90	85,63	6,14
100 : 21	30,28	8,09	7,65	7,90	6,94	94,56	97,65	85,78	6,40
100 : 24	29,80	9,01	8,52	8,74	7,72	94,56	97,00	85,68	6,56
100 :27,5	29,24	10,06	9,51	9,82	8,63	94,53	97,61	85,78	6,74
100 : 35	28,01	12,08	11,42	11,78	10,37	94,53	97,51	85,84	6,94
Ходжакул фосфорит уни қўшимчаси билан									
100 : 3	33,45	0,56	0,53	0,48	0,06	85,71	94,64	10,71	3,24
100 : 8	31,69	1,42	1,31	1,19	0,13	83,80	92,25	9,15	5,16
100 : 15	29,85	2,49	2,27	2,05	0,21	82,33	91,16	8,43	6,52
100 : 20	28,46	3,21	2,89	2,60	0,26	81,00	90,03	8,10	7,35
100 : 25	27,56	3,79	3,38	3,02	0,28	79,68	89,18	7,39	8,24
100 : 30	26,40	4,42	3,89	3,48	0,28	78,73	88,01	6,33	8,92
100 : 35	25,44	4,96	4,32	3,82	0,24	77,02	87,09	4,84	10,26
100 : 40	24,48	5,47	4,74	4,16	0,18	76,05	86,65	3,29	11,05

5-жадвалда Ходжакул фосфорит уни (19,05% P_2O_5) ёрдамида фосфатлаштирилган селитра доналар мустаҳкамлиги ва таркиби келтирилган.

Олинган намуналар таҳлили кўрсатдики, 100г АС суюқланмасига 3 дан 40г миқдоргача желвакли фосфорит киритилганда 24,48-33,45% N ва 0,56-5,47% P_2O_5 тутган азотофосфорли ўғитлар олинади. Бунда маҳсулот доналари мустаҳкамлиги 3,24 дан 11,05 МПа гача ўзгаради.

Энг асосийси, 170-180°C да селитра суюқланмаси фосфат минералини фаоллаштиради, яъни ундаги P_2O_5 ва кальцийнинг ўзлашмайдиган шаклини ўзлашадиган шаклга ўтказди. Фаоллаштиришнинг моҳияти фосфат минерали тузилишини бўзиш – унинг кристалл панжарасини парчаламасдан деформациялаш, натижада P_2O_5 нинг ўзлашувчан шакли миқдорини ошириш ҳисобланади. Масалан, киритилаётган қўшимчанинг миқдorigа боғлиқ равишда маҳсулотларда 2 %-ли лимон кислотаси ва 0,2 М трилон Б буйича P_2O_5 нинг ўзлашувчан шакли миқдори 86,65-94,64% ва 76,05-85,71% оралиғида ўзгаради. Бунда кальций ўзлашувчан шаклининг нисбий миқдори 81,79-90,18% гача ортади. P_2O_5 ва СаО нинг ўзлашувчан шакллари

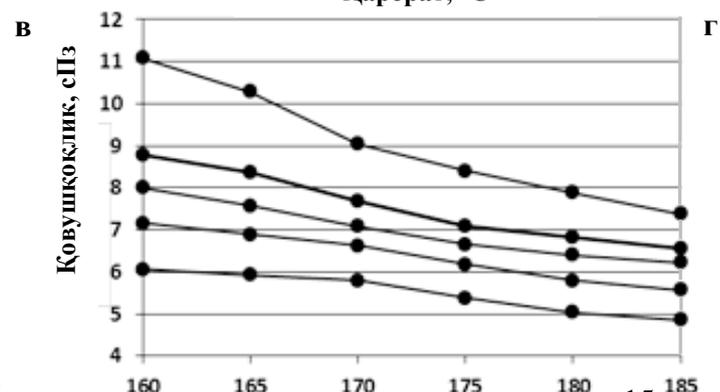
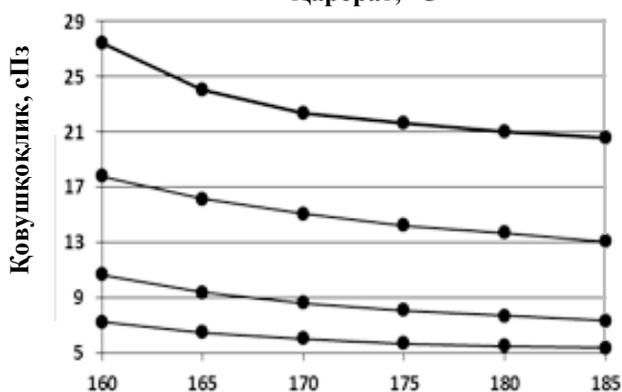
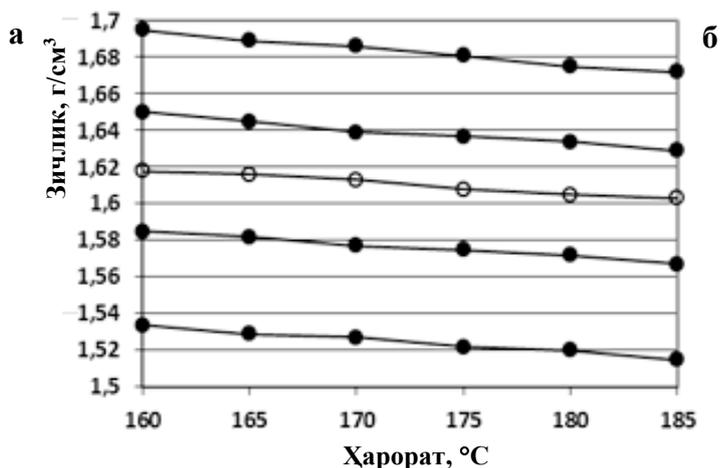
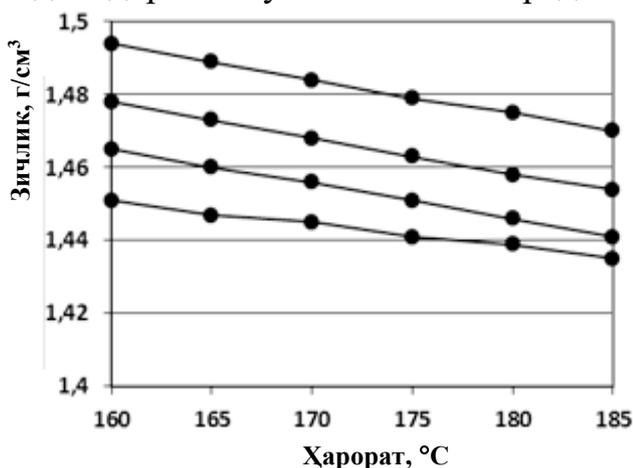
кўрсаткичлари АС даги фосфатли таркибий қисмни самарали фосфорли ўғит деб ҳисоблашга имкон беради.

NH_4NO_3 суюқланмасини кўллаб фосфорит унини фаоллаштиришда сезиларсиз миқдорда CaO (4,44-23,4%) ва P_2O_5 (3,29-10,71%) нинг сувда эрувчан шакллари пайдо бўлади. Бу шуни англатадики, 175°C даги аммоний нитратининг нордон табиати ҳисобига фосфорит унидаги кальций карбонат ва фосфати қисман парчаланиб кальций нитрати ҳосил қилади:



Реакцион массада майда кўпик ҳосил бўлишининг кузатилиши хом ашёнинг карбонатсизланиш жараёнини (5,90-21,25%) англатади. Қорақалпоқнинг қолган марқадаги: Ходжейли (16,48% P_2O_5), Назархан (11,93% P_2O_5) ва Чукай-тукай (6,58% P_2O_5) фосфоритлари учун ҳам шунга ўхшаш ҳолат кузатилади. Дастлабки фосфоритда P_2O_5 қанча кам бўлса маҳсулотда унинг миқдори қиймати шунча паст бўлади.

Текширилдики, нитрат-фосфатли суюқланмалар қандай реологик хоссаларга эга бўлади? Кўрсатдики, аммоний нитрати суюқланмасига аммофосни киритиш унинг зичлик ва қовушқоқлигига сезиларли таъсир кўрсатади (1-а ва 1-в расм). 100 оғирлик қисмдаги селитрага нисбатан аммофос қўшимчаси миқдорини 5 дан 35 оғирлик қисмгача ошириш суюқланманинг зичлигини 180°C да 1,439 дан 1,475 г/см^3 гача, яъни 1,03 баробар, шунга мос равишда қовушқоқлигини 5,55 дан 21,04 сПз гача, яъни 3,79 баробар оширади. Ҳароратни 160°C гача пасайтириш суюқланмаларнинг зичлик ва қовушқоқлигининг мос равишда 1,451 дан 1,494 г/см^3 гача ва 7,28 дан 27,46 сПз гача ортишига олиб келади. Аммо ҳар қандай ҳолатда суюқланмалар етарли оқувчанликга эгадир, бу эса уларни сепиш усулида донаторлаш мумкинлигини беради.



1-расм. АС : Аммофос (а, в), АС : ФХ (б, г) оғирлик нисбати ва ҳароратга боғлиқ равишда фосфат-нитратли суюқланмаларнинг зичлик ва қовушқоқлиги.

Ходжакул фосфорит уни қўшимчаси миқдорини 100 оғирлик қисм АС га нисбатан 3 дан 40 гача ошириш 160°C да зичлигини 1,534 дан 1,695 г/см³ гача ва қовушқоқлигини 6,07 дан 11,09 сПз гача ошишга олиб келади (1-б ва 1-г расм). Фосфоритнинг АС суюқланмаси нисбатига боғлиқ бўлмаган равишда ҳароратнинг кўтарилиши суюқланмаларнинг зичлик ва қовушқоқликлари камайишига олиб келади. Энг юқори қовушқоқликга (6,62-17,51 сПз) Назархан, энг паст қовушқоқликга (6,32-10,57 сПз) Чукай-тукай фосфорит асосидаги қўйқа эга бўлади. Бундай қовушқоқликларга эга бўлган суюқланмаларни донадорлаш минорасида осон донадорлаш мумкин.

Шундай қилиб, Қорақалпоқ желвакли фосфоритларини АС нинг термик барқарорлигини таъминлаш, ҳам кўп миқорда ўзлашувчан шаклда P_2O_5 тутган азотфосфорли ўғит олишда истиқболли қўшимча ҳисоблаш мумкин.

Таъкидлаш лозимки, АС : Агроруда 100 : (5-35) ўрганилган нисбатларда 25,5-32,7% ораликдаги азотга эга макро- ва микроэлементларга эга кремнийли ўғитларни (SiO_2 15% ва 17,5%) намоён қилувчи бентоселитра ёки глаукоселитра олинади. Кремнийли минералларнинг АС доналар мустаҳкамлигини оширишдаги (бентоселитра учун 4,84 дан 12,15 МПа гача ва глаукоселитра учун 5,24 дан 11,79 МПа гача) таъсирини шундай изоҳлаш мумкинки, улар кристалланиш марказлари ҳисобланган ҳолда NH_4NO_3 кристаллари ўлчамини кичирайтиради. Улар суюқланмаларини сепиш усули билан осон доналаштириш мумкин.

Кейинчалик ноорганик қўшимчалар ёрдамида модификацияланган АС баъзи намуналарининг физик-кимёвий хоссалари ўрганилди.

Доналар ёпишқоқлиги. Доналар ёпишқоқлиги қанча кам бўлса, маҳсулот сочилувчан ҳолатда шунча узоқ сақланади. Тоза NH_4NO_3 доналар ёпишқоқлиги - 5,62 кг/см², магнезит қўшимчали АС ёпишқоқлиги - 4,67 кг/см² ни ташкил этади (6-жадвал). Масалан, АС : МКФ нисбатининг 100 : 3 дан 100 : 50 гача (N 23,22 дан 33,47% гача, 1,67 дан 18,92% гача $\text{P}_2\text{O}_{5\text{умум}}$.) оширилиши селитра доналар ёпишқоқлигини 2,98 дан 2,20 кг/см² гача, яъни 1,9-2,6 баробар камайтиради. АС : ДКФ = 100 : 2,5÷30,2 (26,31-33,60% N, 1,33-11,78% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{умум}}$.) да ушбу кўрсаткич 1,94-2,45 кг/см² ва АС : ТКФ = 100 : 2,25÷36 (25,19-33,58% N, 1,05-11,91% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{умум}}$.) – 1,85-2,52 кг/см² ни ташкил этади, яъни тоза АС ёпишқоқлигидан мос равишда 2,3-2,9 ва 2,2-3 баробар камдир.

АС ёпишқоқлигини камайтириш борасида энг самарали қўшимча сифатида фосфорит унини ҳисоблаш мумкин. Масалан, Ходжакул фосфорит уни учун АС : ФХ = 100 : 3 да 1,75 кг/см², 100 : 12 – 1,25 кг/см², 100 : 20 – 1,20 кг/см² ва 100 : 35 – 1,14 кг/см² ни ташкил этади, яъни 0,28% MgO қўшимчали саноат АС ёпишқоқлигига солиштирганда мос равишда в 2,7; 3,7; 3,9 ва 4,1 баробар камдир. АС : Аммофос = 100 : 100 : 5÷30 да ушбу қиймат

2,51-2,80 кг/см² ни ташкил этади, бу тоза АС га қараганда 2-2,2 баробар камдир. Доналари кам ёпишқоқликга NH₄NO₃ суюқланмаси ва Қорақалпоқ глауконитли куми асосида олинган маҳсулотлар ҳам эгадир (1,79-2,14 кг/см²). Бу эса ушбу ўғит учун белгиланган сақлаш муддати (6 ой) давомида 100 %-ли сочилувчанликни таъминлайди.

6-жадвал

Ноорганик қўшимчали термик барқарор аммиакли селитранинг таркиби ва хоссалари

АС : Қўшимча оғирлик нисбати	N, %	P ₂ O ₅ умум. %	Ёпишқоқлик, кгс/см ²	Доналар ғовоклиги, %	Доналар чимиши, гр.	Доналар сувда эриш тезлиги, сония
Тоza NH ₄ NO ₃	34,96	-	4,67	22,0	4,82	-
0,28% MgO ли АС	34,60	-	5,62	9,10	4,33	46,8
Монокальцийфосфат қўшимчаси билан						
100 : 3	33,47	1,67	2,98	8,43	2,95	79,6
100 : 22,9	28,25	10,51	2,56	7,58	2,39	103,4
100 : 50	23,22	18,92	2,20	6,88	2,02	186,8
Дикальцийфосфат қўшимчаси билан						
100 : 2,5	33,60	1,33	2,45	8,31	2,93	53
100 : 22,5	28,09	9,32	2,12	7,28	2,35	93,4
100 : 30,2	26,31	11,78	1,94	7,19	2,28	135,2
Трикальцийфосфат қўшимчаси билан						
100 : 2,25	33,58	1,05	2,52	8,38	2,95	52,6
100 : 18,9	28,86	7,09	2,26	7,31	2,42	63
100 : 36	25,19	11,91	1,85	7,12	2,24	65,6
Аммофос қўшимчаси билан						
100: 5	33,31	2,33	2,80	8,68	3,39	54,2
100: 15	31,35	6,07	2,66	8,15	3,10	91
100: 30	29,80	9,01	2,51	7,39	2,96	126,4
Ходжакул кони фосфорит уни қўшимчаси билан						
100 : 3	32,89	0,55	1,75	8,25	2,90	49,5
100 : 12	30,35	2,03	1,25	7,48	2,48	61,9
100 : 20	28,48	3,13	1,20	7,22	2,35	71
100 : 35	25,42	4,9	1,14	7,14	2,11	82,6
Ходжакул кони глауконит куми қўшимчаси билан						
100 : 5	32,25	-	2,14	6,81	2,97	48,8
100 : 20	28,25	-	2,03	4,42	2,52	75
100 : 35	25,21	-	1,79	2,95	2,41	85,2

Доналар ғовоклиги. АС сифатини тавсифловчи кўрсаткичлардан бири, унинг доналар ғовоклиги ҳисобланади. 6-жадвалдан кўринмоқдаки, АС суюқланмасига турли хил қўшимчаларни қўшиш унинг доналар ғовоклиги ва ички солиштирма юзасини камайтиришга олиб келади. Ғовокли АС да ушбу қиймат 20% ва ундан юқорини ташкил этади, шу вақтнинг ўзида зич донадорли сандарт АС да у 8-10% дан ортмайди. NH₄NO₃ суюқланмасига фосфатли тузларни МКФ кўринишида 1,67 дан 18,92% гача P₂O₅ микдорда қўшиш селитра доналари ғовоклигини 8,43 дан 6,88% гача, ДКФ кўринишида 1,33 дан 11,78% гача P₂O₅ қўшиш 8,31 дан 7,19% гача, ТКФ кўринишида 1,05 дан 11,91% гача P₂O₅ қўшиш 8,38 дан 7,12% гача, аммофос кўринишида 2,33

дан 10,06% гача P_2O_5 кўшиш 8,68 дан 7,39% гача ва фосфорит уни кўринишида 0,55 дан 4,9% гача P_2O_5 кўшиш 8,25 дан 7,14% гача камайтиришга ёрдам беради. АС доналари ғовоклиги камайтириш борасида глауконитли кум ўзининг энг яхши самарасини намоён этди (6,81 дан 2,95% гача). Доналар ғовоклиги қанча кам бўлса, уларнинг суюқ ёқилғига нисбатан чимиш даражаси шунча паст бўлиши лозим.

Доналар томонидан суюқ ёқилғининг чимилиши. АС термик барқарорлиги кўрсаткичи бу доналарнинг суюқ ёқилғини адсорбция қилиш қобилияти ҳисобланади. Қўлланилаётган кўшимчалар тури: МКФ, ДКФ, ТКФ, аммофос, фосфорит уни ва глауконит миқдорига боғлиқ равишда 100г маҳсулотга нисбатан доналар чимиш даражаси мос равишда 2,02-2,95; 2,28-2,93; 2,24-2,95; 2,96-3,39; 2,11-2,90 ва 2,41-2,97г соляр мойи оралиғида ўзгаради. У NH_4NO_3 да 4,82г, 0,28% MgO ли АС эса – 4,33г га тенгдир.

Фосфатлаштирилган селитранинг термик ва электрон-микроскопик тадқиқотлари. Электрон микроскоп суратлари асосида изоҳлаш мумкинки, АС тузилишига моно-, ди- ва трикальцийфосфатлар ижобий таъсир кўрсатади, айниқса трикальцийфосфат қўлланганда АС кристаллари ўлчамлари сезирли кичирайди, тузилишида ғовоклар силлиқланади, юзаси ва қирқимларида анча турғун ва зич тузилиш ҳосил бўлади. Фосфорит уни ва аммофос ҳам АС зич кристалл структурасини шаклланишига таъсир этиш йўли билан АС хоссасига ҳам ижобий таъсир кўрсатади. Майда заррачалар кўринишидаги етарлича тенг тақсимланган бирхил тузилиш кузатилади.

Тоза NH_4NO_3 да III→II; II→I; I→суюқланиш модификацион ўтишлар ҳарорати мос равишда 85; 125; 169°C ни ташкил этади. Фосфатлаштирилган селитра намуналари учун ушбу ўтишлар: АС : ФМ = 100 : 35 учун 91,4; 130,7; 169,3°C; АС : ДКФ = 100 : 22,5 – 91,6; 129,1; 168,4°C; АС : МКФ = 100 : 22,9 – 96,2; 129,6; 157,2°C; АС : ТКФ = 100 : 18,9 – 88,6; 129,4; 163,9°C ва АС : Аммофос : 100 : 30 – 91,2; 127,7; 151,0°C ларда содир бўлади. Фосфатли тузлар кўшимчалари иштирокида АС нинг кристалланиш ҳароратининг пасайишини шундай изоҳлаш мумкин, улар кристалланиш марказлари ҳисобланган ҳолда суюқланманинг қотиш жараёнини енгиллаштиради.

Совитишда тоза NH_4NO_3 нинг ҳар бир модификацияси I (169,6 - 125,2°C), II (125,2 - 84,2°C), III (84,2 - 32,3°C), IV [32,3 - (-17°C)], V [(-17) - (-50°C)] ҳароратлар соҳасида мавжуд бўлади ва битта модификациядан бошқасига ўтиш кристалл тузилиши ва унинг кристалл панжараси ҳажмининг ўзгариши билан кузатилади. Фосфат кўшимчали селитрада эса суюқланма→I; I→II и II→IV ўзгаришлар кетади. Агарда, тоза NH_4NO_3 учун II→III ва III→IV ўтиш ҳарорати 48 ва 30°C ни ташкил этса, фосфатлаштирилган селитра намуналари ушбу ўтишлар бўлмайди, II→IV тўғридан-тўғри ўтиш АС : ФС = 100 : 20 учун 43,5°C да, АС : ДКФ = 100 : 22,5 учун 44,8°C да, АС : МКФ = 100 : 22,9 учун 45°C да, АС : ТКФ = 100 : 18,9 учун 44,7°C да ва АС : Аммофос = 100 : 30 учун 43,5°C да бўлади. Яъни ромбик, бипирамидал модификациянинг (IV) ромбик, моноклинни (III) четлаб ўтган ҳолда бевосита тетрагоналга (II) ўтиши орқали II→IV

турғунлиги таъминланади. Бу ўз навбатида кристалл панжараси кам деформацияланишига, демак маҳсулот доналарининг сферик шакли барқарорлиги, мустаҳкамлиги ошиши ва ёпишқоқлигини камайишига олиб келади.

Тоза NH_4NO_3 ўз оғирлигини йўқотишни 50°C атрофида бошлайди ва оғирликнинг максимал йўқотилиши $250\text{-}262,8^\circ\text{C}$ да боради. NH_4NO_3 парчаланиши 211°C да бошланади. АС : ФС = 100 : 20 ва 100 : 30 да фосфорит уни билан АС намуналарининг парчаланиш ҳарорати кўрсаткичи анча юқори ва $270,1$ ва $265,8^\circ\text{C}$ даражасида туради, яъни мос равишда $59,1$ ва $54,8^\circ\text{C}$ га юқоридир. Фосфатли тузлар учун бу жараён АС : МКФ = 100 : 22,9 – $254,4^\circ\text{C}$; АС : ДКФ = 100 : 22,5 – $271,9^\circ\text{C}$; АС : ТКФ = 100 : 18,9 – $269,9^\circ\text{C}$, АС : Аммофос = 100 : 30 – $272,1^\circ\text{C}$, яъни мос равишда $43,4$; $60,9$, $58,9$ ва $61,1^\circ\text{C}$ га юқоридир.

Ушбу қўшимчалар NH_4NO_3 структура бузилиш ҳароратини 272°C гача оширган ҳолда унинг парчаланишига ингибиторловчи таъсир кўрсатади.

Доналар термик турғунлиги. Фосфатлаштирилган селитра доналари $20\leftrightarrow 50^\circ\text{C}$ ҳарорат ўзгаришларда бузилишга нисбатан энг яхши кўрсаткичларга эгадир. Барча АС : Қўшимча оғирлик нисбатларда ҳар қандай ноорганик қўшимчали селитра 70 термоциклдан кейин, кальций фосфатли селитра эса 90 термоциклдан кейин ўзининг доналари бутунлигини сақлаб қолади. Тоза NH_4NO_3 доналари 10 циклдан кейин 5%, 70 циклдан кейин 14% га нисбатан 86%, 80 циклдан кейин тўлиқ бузилиб кетади. Магнезит қўшимчали селитра доналари 20 циклдан кейин 9%, 80 циклдан кейин 70% ва 100 циклдан кейин тўлиқ бузилади.

Ноорганик қўшимчаларнинг NH_4NO_3 нинг рН муҳитига буферли таъсири. Термик парчаланишда қуйидаги исботланган ҳолат инобатга олинадика, NH_4NO_3 парчаланишини келтириб чиқарувчи сабаблардан бири унинг суюқланмаси кислоталиги ортиши ҳисобланади. Ноорганик қўшимчалар эса NH_4NO_3 суюқланмаси кислоталигига буферли таъсир кўрсатади. Масалан, 175°C ва 120 дақиқада ушлаб туришда NH_4NO_3 суюқланмасининг рН и дастлабки 5,17 дан 2,12 гача (3,05 га) пасаяди. Шу вақтда АС : ТКФ = 100 : 36 да у 7,69 дан 6,31 гача (1,38 га), АС : Аммофос = 100 : 30 да 6,02 дан 5,14 гача (0,88 га), АС : ФХ = 100 : 35 да 7,12 дан 6,56 гача (атиги 0,56 га) пасаяди. Яъни суюқланмада кучли нордонлашиш жараёни содир бўлмайди, чунки суюқланмада ҳосил бўлган HNO_3 фосфат компоненти билан тез нейтралланади.

Тўртинчи бобда «**Фосфатлаштирилган селитра олишинг технологик синовлари**» фосфатлаштирилган селитра технологиясининг йириклаштирилган лаборатория қурилмасидаги тажрибалар ва тажриба-саноат синов натижалари келитирилган.

Лаборатория модел қурилмада аммофос қўшилган (30,84-32,37% N ва 4,27-7,13% P_2O_5) ва Ходжакул фосфорит уни қўшилган (25,46-31,68% N ва 1,75-4,48% P_2O_5) фосфатлаштирилган селитра олиш жараёни синовдан

ўтказилди. Ўғитлар таркиби лаборатория шароитида олинган таркибга мос келади. Агрохимёвий синовлар учун ўғитлар партияси тайёрланди.

Гигроскопик нуқталар қийматидан келиб чиққан ҳолда аммофос қўшимчали селитра (АС : Аммофос = 100 : 10 – 66%, 100 : 15 – 67%, 100 : 20 – 67%) Ўзбекистоннинг барча климатик шароитларда қадоқсиз сақлаш ва ташиш учун тўла яроқлидир, фосфорит қўшимчали маҳсулотни (АС : ФХ = 100 : 10 – 55,6%, 100 : 20 – 55,4%, 100 : 30 – 55,1%) қадоқланган кўринишда сақлаш ва ташиш тавсия этилади.

Аммоний нитрати суюқланмаси ва аммофос, желвакли фосфорит, бентонит, глауконит асосида АС : Қўшимча = 100 : 20 оғирлик нисбатларида олинган янги турдаги модификацияланган АС нинг агрохимёвий синовлари кўрсатдики, стандарт ўғит ($N_{200}P_{140}K_{60}$) вариантыга солиштирганда пахта ҳосилдорлигини 1,4-3,07% га оширган.

«Navoiyazot» АЖ да аммофос ёрдамида фосфатлаштирилган селитра олиш учун тажриба-саноат қурилмаси монтаж қилинди. Тавсия этилган тизимнинг асосий қурилмаси АС-67 тизимига ўхшаш. Фарқи шундаки, тизимга қўшимча равишда фосфат материали учун бункер ва шнекли дозатор, фосфатли қўшимча билан NH_4NO_3 суюқланмасини аралаштириш учун иккивалли аралаштиргич ва аралашманинг бир хиллигини таъминловчи гомогенизатор киритилди. Ундан кейин жараёнда анъанавий тизим бўйича: суюқланмани минорада донадорлаш, тайёр маҳсулотни совитиш, синфлаш ва қадоқлаш амалга оширилади.

Бу қурилманинг технологик тизими қуйидаги босқичларни назарда тутди: донадор аммофос болғали тегирмонда 0,5 мм кичик дисперликгача майдаланади. Ундан кейин вакуумли система ёрдамида иситувчи қобикдаги иккивалли куракли аралаштиргичга бир текис келиб тушишини таъминлаб берадиган питателга берилади. Шу ернинг ўзида охириги буғлатиш аппаратидан буферли бак орқали $180 \pm 5^{\circ}C$ ва 0,3% дан кўп бўлмаган намлик тутган NH_4NO_3 суюқланмаси келиб тушади. АС : Аммофос оғирлик нисбати 100 : (10-20) ташкил этади. Майдаланган аммофос ва селитра суюқланмаси аралашуви иккивалли куракли аралаштиргичда қарама-қарши оқимда ҳаракатланиш ҳисобига аралаштирилади. Ҳосил бўлган қуйқа аралаштиргичдан фильтр-гомогенизаторга берилади ва кейинчалик атмосфера ҳавоси оқимида миноранинг ЦВВГ-500 донадорлагичига келиб тушади. Доналарнинг совиши қайнар қатламли қурилмада содир бўлади. Қотган донлар минора қуйи қисмидан лентали конвейерга, кейин тайёр маҳсулот омборига келиб тушади.

2016 йил май-октябр даврида 150 млн. сўм қийматдаги 275 тонна АФУ-М (азотфосфорли ўғит-модификацияланган) деб номланган фосфатлашган селитранинг тажриба-саноат партияси ишлаб чиқарилди. АФУ-М га техник шарт (TSh 00203849-117:2015) ишлаб чиқилди ва тасдиқланди.

Ўғитнинг ишлаб чиқарилган партияси қадоқлаш бўлимининг омборида сочилувчанлигини аниқлаш ва уларнинг кейинчалик ишлатиш учун сақлашга қуйилди, натижалар кўрсатдики, синовнинг барча даврида маҳсулот ўзининг сочилувчанлигини сақлаб қолади.

Шундай қилиб, АС асосида ишлаб чиқилган ва тавсия этилган минерал ўғит рецептураси юқори истъеъмолчилик хоссаларга эга бўлиб, авваломбор, озуқа компонентлари мувозанатлаштирилган, шу орқали юқори агрокимёвий самарадорлик, технологик ва термик ҳавфсиз, юқори мустаҳкамликга эга ва сақлашда ёпишқоклиги бўлмайти.

ХУЛОСА

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

1. Объектлар сифатида «тоза» маркали NH_4NO_3 ; Б маркали АС; тоза тузлар: моно-, ди ва трикальцийфосфатлар; аммофос ва Қорақалпоқ агрорудалари: фосфорит, глауконитли кум ва бентонит гиллари танланган.

NH_4NO_3 суюқланмасига 175°C ва дастлабки компонентлар кенг интервал оғирлик нисбатларда фосфатли тузларни қўшиш билан сепиш усулида фосфатлаштирилган селитра олиш жараёни ўрганилди. Кўрсатдики, АС : МКФ = 100 : 22,9 да 28,25% N, 10,51% P_2O_5 тутган ва доналар мустаҳкамлиги 5,39 МПа бўлган ўғит олинади. АС : ДКФ = 100 : 22,5 да доналар мустаҳкамлиги – 7,56 МПа, маҳсулот эса 28,09% N, 9,32% P_2O_5 тутиб, ундан 97,53% ўзлашувчан шаклда бўлади. АС : ТКФ = 100 : 22,7 да таркибида 8,14% P_2O_5 ва 27,84% азот тутган фосфатлаштирилган селитра доналари мустаҳкамлиги 7,61 МПа ни ташкил этади. NH_4NO_3 суюқланмасига аммофос кўринишида 2,0 дан 12% гача P_2O_5 қўшилганда таркибида 28 дан 33% гача N, доналар мустаҳкамлиги 3,24 дан 6,94 гача МПа эга бўлган азотфосфорли ўғитлар олинади. МКФ, ДКФ, ТКФ ва аммофос қўшилган АС суюқланма реологик хоссалари сепиш усулида донадорлаш учун яроқли бўлади.

2. NH_4NO_3 суюқланмасига Қорақалпоқ желвакли фосфорит, бентонит ва глауконитли кум қўшиш билан термик барқарор АС олиш жараёни ўрганилди. Кўрсатдики, 100г АС суюқланмасига 3 дан 40г гача фосфорит унини (19% P_2O_5) киритиш билан таркибида 24,48-33,45% N ва 0,56-5,47% P_2O_5 тутган ўғитлар олинади. NH_4NO_3 суюқланмаси нордон табиати ҳисобига фосфорит унидаги CaCO_3 парчаланиб кальций нитрати ҳосил қилади. АС : Агроруда = 100 : (5-35) нисбатларда 25,5-32,7% ораликда азот тутган макро- ва микроэлементларга эга кремнийли ўғитларни намоён қилувчи бентоселитра ёки глаукоселитра олинади. Суюқланмаларни минорада осон донадорлаш мумкин.

3. Модификацияланган АС намуналарининг ёпишқоклиги ўрганилди. АС ёпишқоклигини камайтириш борасида энг самарали қўшимча фосфорит уни ҳисобланади. Масалан, АС : ФХ = 100 : 10 да 1,25 кг/см², 100 : 20 – 1,20 кг/см² ва 100 : 35 – 1,14 кг/см² ни ташкил этади, яъни 0,28% MgO қўшимчали саноат АС ёпишқоклигига солиштирганда мос равишда в 3,7; 3,9 ва 4,1 баробар камдир. АС : Аммофос = 100 : 100 : 5÷30 да ушбу қиймат 2,51-2,80 кг/см² ташкил этади, бу тоза АС га қараганда 2-2,2 баробар паст бўлади.

4. NH_4NO_3 суюқланмасига фосфатли тузларни МКФ кўринишида 1,67 дан 18,92% гача P_2O_5 миқдорида қўшиш селитра доналари ғовоклигини 8,43

дан 6,88% гача, ДКФ кўринишида 1,33 дан 11,78% гача P_2O_5 кўшиш 8,31 дан 7,19% гача, ТКФ кўринишида 1,05 дан 11,91% гача P_2O_5 кўшиш 8,38 дан 7,12% гача, аммофос кўринишида 2,33 дан 10,06% гача P_2O_5 кўшиш 8,68 дан 7,39% гача ва фосфорит уни кўринишида 0,55 дан 4,9% гача P_2O_5 кўшиш 8,25 дан 7,14% гача камайтиришга ёрдам беради. У тоза NH_4NO_3 22% ни ташкил этади. Кўлланилаётган кўшимчалар тури: МКФ, ДКФ, ТКФ, аммофос, фосфорит уни ва глауконит микдорига боғлиқ равишда 100г маҳсулотга нисбатан доналар чимиш даражаси мос равишда 2,02-2,95; 2,28-2,93; 2,24-2,95; 2,96-3,39; 2,11-2,90 ва 2,41-2,97г соляр мойи оралиғида ўзгаради. У NH_4NO_3 да 4,82г, 0,28% MgO ли АС эса— 4,33г тенг бўлади.

5. Микроскопик тадқиқотлар орқали фосфорит уни ва фосфат тузлари АС нинг зич кристалл структурасини шаклланишига таъсир этиш орқали АС хоссасига ижобий таъсир кўрсатиши исботланди. Фосфатлаштирилган селитра таркибида NH_4NO_3 нинг совиш жараёнида суюқланма→I; I→II; II→IV полиморф ўтишларнинг интервали аниқланди ва механизми изоҳланди. III модификациянинг бўлмаслиги маҳсулот доналарининг кристалл панжарасининг кам деформацияси, шу орқали шакли турғунлиги, мустаҳкамлик ва кам ёпишқоқликни таъминлайди.

6. Аниқландики, NH_4NO_3 термик парчаланиш жараёни $211^\circ C$ да бошланади. Фосфатли тузлар учун бу жараён АС : МКФ = 100 : 22,9 – $254,4^\circ C$; АС : ДКФ = 100 : 22,5 – $271,9^\circ C$; АС : ТКФ = 100 : 18,9 – $269,9^\circ C$, АС : Аммофос = 100 : 30 – $272,1^\circ C$, яъни мос равишда 43,4; 60,9, 58,9 ва $61,1^\circ C$ га юқоридир. Фосфатлаштирилган селитра доналари 70 термоциклдан кейин, кальций фосфатли селитра 90 термоциклдан кейин ўзининг бутунлигини сақлаб қолади.

7. Аммофос кўшимчали селитра қадоқсиз сақлаш ва ташиш учун тўла яроқлидир, фосфорит кўшимчали маҳсулотни эса қадоқланган кўринишда сақлаш ва ташиш тавсия этилади. Аммоний нитрати суюқланмаси ва ҳар хил кўшимчалар: аммофос, желвакли фосфорит, бентонит, глауконитларнинг АС : Кўшимча = 100 : 20 оғирлик нисбатларида олинган янги турдаги модификацияланган АС нинг агрохимёвий синовлари кўрсатдики, стандарт ўғит ($N_{200}P_{140}K_{60}$) вариантига солиштириганда пахта ҳосилдорлигини 1,4-3,07% га оширади.

Ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик тизими тавсия этилди. Аммофос ёрдамида фосфатлаштирилган селитра технологияси синовлари «Navoiyazot» АЖ да ўтказилди ва 150 млн. сўм қийматдаги 275 тонна АФУ-М деб номланган маҳсулот ишлаб чиқарилди. АФУ-М га техник шарт (TSh 00203849-117:2015) ишлаб чиқилган ва тасдиқланган. Бир тонна стандарт АС нинг таннархи эса 869193 сум, Қорақалпоқ фосфорит унини фойдаланиш орқали олинган азотфосфорли ўғитнинг таннархи эса 615000 сўмни ташкил қилади, яъни 254193 сўмга арзон бўлади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МАДЕНОВ БЕРДИМУРАТ ДАУЛЕТМУРАТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ
АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ**

02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2017.2.PhD/T169 Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу www.ionx.uz и Информационно-образовательном портале «Ziyounet» по адресу www.ziyounet.uz

Научный руководитель: **Намазов Шафоат Саттарович**
доктор технических наук, профессор, академик

Официальные оппоненты: **Эркаев Ақтам Улашев**
доктор технических наук, профессор
Таджиев Сайфитдин Мухитдиннович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация: **Навоийский государственный горный институт**

Защита состоится «27» декабря 2018 года в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии и Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за №31, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «14» декабря 2018 года (реестр протокола рассылки №31 от «14» декабря 2018 года.



Закиров Б.С.

Председатель Научного совета по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

Салиханова Д.С.

Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н.

Абдурахимов С.А.

Председатель Научного семинара при Научном совете по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Аммиачная селитра (АС) является самым крупнотоннажным азотным удобрением в мире. Её мировое производство превышает 43 млн. т в год. Она используется в сельском хозяйстве для внесения на любых типах почв и под все сельскохозяйственные культуры. Важной задачей в настоящее время является улучшение потребительских свойств АС. Поэтому во всём мире проведение исследований по подбору высокоэффективных добавок, повышающих прочность, снижающих слёживаемость гранул и улучшающих термостабильность селитры является актуальной.

На сегодняшний день в мире при организации производства на базе аммиачной селитры – нового удобрения с существенно большей устойчивостью к внешним воздействиям и, соответственно, пониженными детонационными свойствами, сохраняющего при этом агрохимическую эффективность, необходимо обосновать ряд существующих предложений, направленных на поиск неорганических добавок (кальциевых, калийных, фосфатных и других), позволяющих получать максимально прочные гранулы с наименьшей пористостью и внутренней поверхностью, умеренной слёживаемостью, положительно воздействующих на полиморфные превращения нитрата аммония и повышение температуры его разложения, а также разработать технологию получения термостабильной АС путем добавки оптимальных количеств неорганических соединений в плав нитрата аммония с последующим гранулированием методом приллирования.

В Республике благодаря осуществлению широких мер достигаются существенные результаты по производству фосфатизированной, бентонитовой и известковой аммиачной селитры на АО «Navoiyazot», «Farg’onaazot» и «Махам-Chirchiq» на основе переработки местных сырьевых материалов. В третьем направлении Стратегии действий Республики Узбекистан, предусмотренной в 2017-2021гг., отмечены задачи, направленные на «...развитие промышленности, глубокую переработку местных сырьевых ресурсов, модернизацию и интенсивное развитие сельского хозяйства...»¹. В том аспекте при решении проблемы производства термостабильной АС с улучшенными товарными и агрохимическими свойствами важное значение имеет применение фосфорсодержащих добавок и агрономических руд – фосфоритов, глауконитов и бентонитов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

¹Указ Президента Республики Узбекистан «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В мире накоплен большой научный и практический опыт по производству неслёживающейся и термостабильной АС. Предложены сотни добавок, обеспечивающие указанные свойства. Для устранения слёживаемости применяют сульфат аммония, его сочетание с ортофосфатом аммония, фосфатно-сульфатно-боратная добавка, доломит, мел, каустический магнезит, бентонитовый порошок при их малых дозах (Олевский В.М., Иванов М.Е., Цеханская Ю.В., Vincent J.Russo, Фридман С.Д.). Магнезит считается лучшей добавкой к селитре.

Проблема взрывоопасности АС более серьезна, чем проблема её слёживаемости. Наибольшее распространение получило производство известково-аммиачной селитры путем введения в плав АС доломита или мела (Kończowski A., Biskupski A., Долгов В.В., Таран А.Л., Жмай Л.А.). Однако она эффективна только на кислых почвах. Наилучшие результаты достигнуты в случае применения фосфорсодержащих добавок. Российские Кемеровский «Азот», ОАО Кирово-Чепецкий химкомбинат, «Минудобрения», «Акрон» стали производить стабилизированную АС с добавкой экстракционной фосфорной кислоты, раствора моноаммонийфосфата из этой кислоты, очищенной азотно-фосфорнокислотной вытяжки от производства азофоски. Возникшие при этом трудности: коррозия от содержащегося в фосфорной кислоте фтора и забивка оборудования солями Fe, Al, Mg, Ca определяют необходимость дальнейшего поиска подходящего фосфорсодержащего материала для стабилизации АС.

АО «Navoiyazot» с 2009 года освоил производство фосфатизированной АС (АФУ) путем введения в её плав фосмуки Кызылкума перед грануляцией методом прилирования (Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К.). В этом случае фосфатный компонент минует стадии нейтрализации кислоты, выпарки и доупарки раствора селитры, при этом не происходит выпадения солей и зарастания теплообменных поверхностей. С целью расширения фосфатной базы для производства АФУ необходимо вовлечь ещё местные желваковые фосфориты Каракалпакии песчанистого типа. Перспективными в плане получения азотнофосфорных удобрений считаются фосфатные соли: моно-, ди-, трикальцийфосфаты и аммофос, широко используемые в сельском хозяйстве в качестве фосфорных удобрений. В связи с этим разработка научных основ и технологии получения фосфатизированной АС с термической стабильностью и высокой агрохимической эффективностью является актуальной задачей.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладного проекта Института общей и неорганической химии №ФА-А-12Т087 «Разработка эффективных технологий получения комплексных минеральных

удобрений на основе азотсодержащих солей и глауконитов Каракалпакстана» (2014-2016 гг.) и №13-17 «Разработка и опытно-промышленные испытания технологии получения неслёживающейся аммиачной селитры на основе её плава и бентонитовых глин» (2013-2014 гг.).

Целью исследования является разработка технологии получения термостабильной селитры с добавкой различных неорганических добавок в плавы нитрата аммония.

Задачи исследования:

определение состава и физико-механических свойств агроруд (желваковых фосфоритов, бентонитов и глауконитов) Каракалпакии;

изучение процесса получения модифицированной АС на основе плава NH_4NO_3 и порошковидных фосфатов кальция, аммофоса, а также агроруд Каракалпакии в зависимости от весовых соотношений компонентов;

исследование реологических характеристик фосфатно-нитратных, глауконитно- и бентонитно-нитратных расплавов в зависимости от весовых соотношений компонентов и температуры;

определение состава и свойств термостабильной АС, полученной на основе плава NH_4NO_3 и различных неорганических добавок. Изучение морфологии и структуры гранул термостабильной АС;

изучение полиморфных превращений АС при циклическом изменении температуры 25-175-25°C (нагрев-охлаждение). Определение температуры термического разложения NH_4NO_3 в составе сложных удобрений;

проведение на АО «Navoiyazot» опытно-промышленных испытаний технологии фосфатизированной АС. Разработка технологической схемы и нормативно-технической документации на новый вид продукта.

Объектом исследования является плавы NH_4NO_3 , порошковидные фосфаты кальция, аммофос, фосфориты, бентониты и глаукониты Каракалпакии, расплавы модифицированной АС, термостабильная АС.

Предметом исследования является процесс получения термостабильной АС с улучшенными свойствами на основе плава NH_4NO_3 и неорганических добавок (фосфаты кальция, аммофос, фосфориты, бентониты и глаукониты) с последующим приллированием расплавов смесей, а также изучение физико-химических, товарных и термических свойств продуктов.

Методы исследования. Химический, физико-механический, рентгенографический, микроскопический и термический методы анализа.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

разработан способ получения концентрированных азотно-фосфорных удобрений с наименьшей пористостью и внутренней поверхностью гранул, со значительно меньшей детонационной способностью путем добавки фосфатных солей в плавы АС;

установлен частичный переход фосфора монокальцийфосфата из водорастворимой формы в полиморфную форму, а также прохождение реакции взаимодействия NH_4NO_3 с ди- и трикальцийфосфатом при 175°C с образованием растворимых фосфатов и нитратов кальция;

доказано влияние фосфатных солей и кремниевых минералов на увеличение прочности и снижение слеживаемости гранул АС, в результате чего они уменьшают размер кристаллов NH_4NO_3 , являясь центрами кристаллизации, тем самым образуют совершенную структуру гранул;

доказан механизм активации фосфатного сырья, то есть перевода в нем неусвояемой формы P_2O_5 и кальция в усвояемую форму, благодаря кислому характеру NH_4NO_3 при высоких температурах;

доказано наличие прямого полиморфного фазового перехода $\text{II} \rightarrow \text{IV}$, минуя фазовый переход $\text{III} \rightarrow \text{IV}$, что показывает меньшую деформацию кристаллической решетки и устойчивость сферической формы гранул;

установлено ингибирующее действие фосфатных добавок на разложение NH_4NO_3 , сглаживая детонационный характер и повышая температуру его деструкции с 211 до 272°C.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана технология получения фосфатизированной селитры путем смешения её расплава фосфорсодержащими компонентами – фосфатными солями либо желваковой фосмукой в смесителе прямо перед гранулятором;

путем установления основных технологических показателей АФУ-М (азотнофосфорное удобрение-модифицированное) выпущена термостабильная фосфатизированная селитра;

гранулированное АФУ-М обладает хорошими физико-химическими и товарными свойствами, при этом установлено, что по качественным показателям отвечает требованиям, предъявляемым сельским хозяйством.

Достоверность результатов исследования. Результаты химического и физико-химического (рентгенографический, электронно-микроскопический, термический) анализа подтверждены опытно-промышленными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что они заложили основу для создания новых видов модифицированных азотнофосфорных удобрений с улучшенными свойствами на основе плава NH_4NO_3 и фосфатных добавок. Большое научное значение имеет то, что с использованием методов физико-химического анализа объяснены причины повышения температуры разложения NH_4NO_3 в сочетании с добавками.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии фосфатизированной селитры путем введения в её расплав фосмуки либо аммофоса с последующим приллированием фосфатно-нитратных расплавов на гранбашне. Это позволяет расширить ассортимент выпускаемых марок комплексных удобрений при одновременном улучшении основных физических свойств АС путем внедрения инновационных технологий переработки отечественного сырья.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологии термостабильной селитры на основе плава нитрата аммония, фосфатных солей и агроруд Каракалпакии:

Навоийским управлением стандартизации и метрологии на АФУ-М (азотнофосфорное удобрение-модифицированное) утверждены технические

условия (TSh 00203849-117:2015). Данное условие позволяет контролировать технологический процесс и качество продукта с водорастворимыми фосфорсодержащими добавками;

технология азотнофосфорного удобрения на основе плава нитрата аммония и фосмуки Каракалпакии включена в перечень перспективных разработок АО «Navoiyazot» (справка АО «Navoiyazot» от 09 ноября 2018 года 03/11624). В результате создана возможность получения нового вида азотнофосфорного удобрения и одновременно обеспечение термической стабильности нитрата аммония;

технология фосфатизированной селитры с помощью аммофоса внедрена на АО «Navoiyazot» (справка АО «Navoiyazot» от 09 ноября 2018 года 03/11624). В результате произведено 275 тонн АФУ-М и его внедрение на хлопковых полях сельского хозяйства позволило повысить урожайность на 1,4-3,07% по сравнению варианта стандартного удобрения ($N_{200}P_{140}K_{60}$).

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 2 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ. Из них 16 научных статей, в том числе 9 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 124 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность работы, сформулированы цель и задачи исследования, характеризуются объект и предметы исследования, соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практическая значимость исследований, внедрение их в практику, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе «**Аммиачная селитра: получение, свойства и пути её модифицирования**», являющейся литературным обзором, рассмотрен ряд способов устранения слеживаемости АС путем введения в её состав различных добавок: связывающие свободную влагу, влияющие на процесс полиморфных превращений, образующие центры кристаллизации, опудривание гранул и обработка их поверхностно-активными веществами.

В качестве веществ добавок, повышающих термическую стабильность АС предлагаются такие неорганические добавки: как карбонатные минералы; калийсодержащие вещества, содержащие катион – аммоний: сульфат

аммония, фосфаты аммония и прочие балластные вещества. Наилучшим образом себя зарекомендовали фосфатные добавки. Анализируя литературные данные, изучив достоинства и недостатки различных кондиционирующих добавок для исследований выбраны моно-, ди- и трикальцийфосфаты, аммофос, а также агрономические руды Каракалпакии: фосфориты, бентониты и глаукониты.

Во второй главе диссертации «Характеристика добавок для получения термостабильной аммиачной селитры и методы физико-химического исследования» приведены химический, дисперсный и минералогический состав, физико-механические свойства исходных материалов, используемых в качестве модифицирующих добавок к селитре, а также методики проведения химического и физико-химического анализа исходного сырья и продуктов. Для получения образцов модифицированной селитры в качестве основного компонента служил NH_4NO_3 марки «ч» и производственный продукт (АО «Махам-Chirchiq») – АС марки Б с содержанием 34,6% N и 0,28% MgO.

Химический состав кристаллического монокальцийфосфата и порошкообразных ди- и трикальцийфосфатов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав фосфатов кальция

Соли марки «ч»	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по тр. Б. %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$, %	$\text{CaO}_{\text{общ.}}$, %	$\text{CaO}_{\text{усв.}}$, %
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	55,75	55,48	54,76	54,39	22,16	21,82
CaHPO_4	51,03	49,43	47,54	Следы	40,04	37,51
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	45,3	36,75	28,95	Следы	53,46	39,45

Монокальцийфосфат используется в сельском хозяйстве в виде простого и двойного суперфосфата, дикальцийфосфат – преципитата, трикальцийфосфат – костяной муки либо активированной фосмуки.

Гранулированный аммофос – продукт АО «Аммифос-Махам» имеет (вес. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ – 45,51; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ – 44,25; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ – 41,82; SO_3 – 6,02; CaO – 0,58; MgO – 1,29; Fe_2O_3 – 1,15; Al_2O_3 – 1,44; N – 11,2. Прежде чем ввести их в плав АС размалывали до размера частиц 0,25 мм.

В качестве добавок-модификаторов к селитре также были выбраны измельченные до размера частиц 0,25 мм желваковые фосфориты, бентониты и глаукониты Каракалпакии, состав которых приведен в табл. 2 и 3.

Основными минералами желваковых фосфоритов являются курскит (фторкарбонатапатит), кальцит, доломит, кварц и фторид кальция. Бентонит состоит из монтмориллонита, каолинита, польгорскита, гидрослюды и хлорита. А глауконит состоит из глауконитового песка, кварца, полевого шпата, гидроокиси железа, гипса, слюды и незначительного количества кальцита.

С технологической точки зрения наиболее приемлемыми являются фосфориты месторождений Ходжакуль, Ходжейли и Назархан. Отличие желваковых фосфоритов от других типов фоссырья заключается, в том, что в

Таблица 2

Химический состав образцов фосфоритов месторождений Каракалпакии

Месторождение фосфатного сырья	Содержание компонентов, вес. %						$P_2O_{5\text{усв.}}$	$P_2O_{5\text{усв.}}$	$CaO_{\text{усв.}}$
	P_2O_5 общ	CaO общ	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	$P_2O_{5\text{общ}}$ по лим. к-те, %	$P_2O_{5\text{общ}}$ по тр. Б, %	CaO _{общ.} по лим. к-те, %
Ходжакуль	19,05	39,19	3,92	30,88	2,01	3,18	38,90	31,65	2,05
Ходжейли	16,48	33,39	3,84	28,04	3,26	5,09	39,99	35,50	2,43
Назархан	11,93	26,12	4,90	37,38	5,03	2,47	40,23	35,79	3,37
Чукай-тукай	6,58	25,88	5,86	41,12	3,96	3,49	37,84	33,59	5,75

Таблица 3

Химический состав образцов бентонитов и глауконитов месторождений Каракалпакии

Месторождение агрурид	Содержание компонентов, вес. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	
Бентонит Бештубе	64,9	0,77	15,63	4,55	0,91	0,01	0,98	2,09	2,78	7,76	
Бентонит Крантау	67,34	0,46	10,97	7,75	1,51	0,07	1,54	0,44	2,63	6,44	
Глауконит Ходжакуль	53,57	0,67	15,11	8,57	3,33	0,09	0,84	6,74	2,41	3,75	

них фосфатный минерал представлен курскиком. В курските углеродом замещено 20-25% фосфора, в результате теоретическое содержание P_2O_5 в нём составляет 33-33,5%. Благодаря этому в нем относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 намного больше, чем, например, в Каратауских или, тем более апатитовых рудах.

В третьей главе «**Фосфатизированная селитра на основе плава нитрата аммония, фосфатных солей и желваковых фосфоритов**» изучены состав и свойства образцов термостабильной АС при 175°С на основе добавки в плава NH_4NO_3 порошкообразных фосфатных солей: моно-, ди- и трикальцийфосфатов, аммофоса, а также желваковых фосфоритов при широком интервале весовых соотношений исходных компонентов с последующей грануляцией смесей методом приллирования. В табл. 4 приведены состав и прочность гранул селитры, фосфатизированной с помощью фосфатов кальция.

Результаты показывают, что если прочность гранул производственный АС составляет 1,6 МПа, то при АС : МКФ = 100 : 13,1 этот показатель увеличивается до 4,1 МПа, при 100 : 22,9 до 5,39 МПа, при 100 : 30 до 6,35 МПа, при 100 : 40,8 до 7,37 МПа, а при 100 : 50 до 8,06 МПа. Наибольший эффект прочности гранул – 8,91 МПа достигается при АС : МКФ = 100 : 60,5. В отличие от добавки МКФ при использовании ДКФ получают более прочные гранулы. Так, при АС : ДКФ = 100 : 13,5 прочность гранул составляет 6,08 МПа, при 100 : 22,5 – 7,56 МПа, при 100: 30,2 – 9,11 МПа, а при 100:51,5 уже 10,17 МПа. С увеличением доли ТКФ в расплаве селитры от 100 : 3,4 до 100 : 49,5 прочность гранул повышается от 3,73 до 10,11 МПа.

Все это свидетельствует о снижении склонности удобрения к детонации, что объясняется уменьшением размеров кристаллов, обеспечивающих их

более плотную упаковку, и наличием фосфатов в смеси, которые прерывают однородность свойств АС и зону распространения детонационной волны.

Данные табл. 4 показывают, что при АС : МКФ = 100: (3 ÷ 60,5) можно получить концентрированные азотнофосфорные удобрения состава (вес. %): 21,58-33,47 N, 1,67-21,46 P₂O₅ и 0,66-8,67 CaO. При этом в продуктах соотношение N : P₂O₅ колеблется в пределах 1:0,05-1:1. В этих марках удобрений относительное содержание усвояемой формы P₂O₅ по отношению к общей меняется от 93,76 до 99,40%. Следует обратить ещё внимание на то, что кальций в продуктах находится в усвояемой для растений форме.

Таблица 4

Состав азотнофосфорных удобрений, полученных введением в расплав аммиачной селитры фосфатов кальция

Массовое соотношение АС : Фосфаты кальция	N, %	P ₂ O ₅ общ., %	CaOобщ., %	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ усв.	P ₂ O ₅ водн.	CaOусв.	Прочность гранул, МПа
				P ₂ O ₅ общ. по 2 % лим. к-те, %	P ₂ O ₅ общ. по 0,2 М тр. Б, %	P ₂ O ₅ общ. %	CaOобщ. по 2 % лим. к-те, %	
с добавкой монокальцийфосфата								
100 : 3	33,47	1,67	0,66	99,40	98,20	88,62	96,97	2,80
100 : 13,1	30,54	6,49	2,61	98,61	96,30	83,05	95,79	4,10
100 : 22,9	28,25	10,51	4,15	97,62	94,01	78,21	94,7	5,39
100 : 30	26,73	13,08	5,21	95,64	92,81	75,08	92,9	6,35
100 : 40,8	24,84	16,39	6,73	95,06	91,76	72,73.	91,38	7,37
100 : 50	23,22	18,92	7,66	94,50	90,86	71,46	90,08	8,06
100 : 60,5	21,58	21,46	8,67	93,76	90,45	71,25	90,2	8,91
с добавкой дикальцийфосфата								
100 : 2,5	33,60	1,33	0,98	99,25	97,74	10,53	95,92	3,19
100 : 13,5	30,22	5,97	4,80	97,99	95,81	3,69	94,38	6,08
100 : 22,5	28,09	9,32	7,30	97,53	94,96	2,68	93,84	7,56
100 : 30,2	26,31	11,78	9,22	97,28	94,40	2,55	93,71	9,11
100 : 38	24,95	14,05	11,33	97,08	93,88	2,42	93,65	9,63
100:51,5	22,58	17,52	13,65	96,92	93,78	2,28	93,63	10,17
с добавкой трикальцийфосфата								
100: 2,25	33,58	1,05	1,15	97,14	94,29	24,76	86,06	3,08
100 : 12,4	30,42	5,00	5,94	91,60	88,40	21,20	81,65	6,31
100 : 22,7	27,84	8,14	9,96	88,08	83,17	19,41	78,31	7,61
100 : 36	25,19	11,91	14,23	86,48	80,10	16,12	76,95	9,03
100 : 40,3	24,50	12,89	15,29	84,87	79,52	15,59	75,93	9,52
100 : 49,5	22,81	14,83	17,79	82,20	78,29	14,70	74,37	10,11

К нашему удивлению, при АС : МКФ = 100 : 60,5 относительное содержание водной формы P₂O₅ падает с исходного 97,56% в монокальцийфосфате до 71,25% в продукте. Это означает, что при смешении расплава NH₄NO₃ с МКФ при 175°С происходит частичная дегидратация последнего. То есть часть фосфора переходит из водорастворимой формы в конденсированную пирформу по схеме: Ca(H₂PO₄)₂·H₂O $\xrightarrow{142^{\circ}\text{C}}$ Ca(H₂PO₄)₂+H₂O $\xrightarrow{175^{\circ}\text{C}}$ CaH₂P₂O₇+H₂O $\xrightarrow{238^{\circ}\text{C}}$ Ca₂H₂P₄O₁₃+H₂O $\xrightarrow{259^{\circ}\text{C}}$ Ca(PO₃)₂+H₂O

При изучаемых соотношениях АС : ДКФ в продуктах имеется от 22,58 до 33,60% N, от 1,33 до 17,52% P₂O₅общ., от 0,98 до 13,65% CaOобщ. При этом

относительные содержания усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте и трилону Б составляют 96,92-99,25% и 93,78-97,74% соответственно. В удобрениях появляются водорастворимые формы фосфора ($P_2O_{5\text{водн.}}:P_2O_{5\text{общ.}} = 2,28-10,53\%$), что свидетельствует о прохождении при 175°C реакции:



При всех соотношениях АС : ТКФ получены концентрированные азотнофосфорные удобрения состава 22,81-33,58% азота, 1,05-14,83% P_2O_5 и 1,15-17,79% CaO. Показано, что расплав АС при 175°C активизирует трикальцийфосфат, то есть нарушает его структуру и тем самым переводит его P_2O_5 из неусвояемой формы в усвояемую. Если в исходном ТКФ относительное содержание $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б составляет 63,91%, то в удобрении с 5 %-ной добавкой P_2O_5 этот показатель повышался до 88,40%, с 1,05 %-ной добавкой P_2O_5 уже до 94,29%. Следует отметить, что в продуктах обнаруживается и водорастворимая форма P_2O_5 . Её относительное содержание по отношению к общей форме P_2O_5 лежит в пределах 14,70-24,76%. Это свидетельствует о протекании реакции:



Все эти удобрения по своему составу, агрохимическим и физико-химическим свойствам значительно превосходят чистую АС.

При всех изучаемых соотношениях АС : Фосфат кальция и температуре 175°C плотность и вязкость плава АС с добавкой как МКФ (от 1,513 до 1,647 г/см³ и от 7,23 до 19,97 сПз), ДКФ (от 1,536 до 1,695 г/см³ и от 5,96 до 29,18 сПз), так и ТКФ (от 1,527 до 1,681 г/см³ и от 5,48 до 34,6 сПз) вполне пригодны для перекачки и его гранулирования методом приллирования.

На следующем этапе работы получены образцы фосфатизированной селитры на основе плава NH_4NO_3 и аммофоса, плава NH_4NO_3 и желваковых фосфоритов Каракалпакии. Из табл. 5 видно, что при АС : Аммофос = 100 : (5-35) получают концентрированные азотнофосфорные удобрения состава 28,01-33,31% азота и 2,33-12,08% P_2O_5 . Количество аммофосной добавки практически не влияет на относительное содержание усвояемой и водной форм P_2O_5 в готовом продукте. Прочность гранул АС с добавкой 5,01% P_2O_5 достигала 5,18 МПа, а с добавкой 10,06% P_2O_5 – уже 6,74 МПа. Наибольшая прочность 6,94 МПа имеет АС с 12-ти %-ной добавкой P_2O_5 .

Необходимость определения потерь азота диктуется тем, что аммофос состоит из 90% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и 10% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Моноаммонийфосфат относительно устойчивая соль, плавится при 190°C . Но при 170°C возможно его разложение с образованием однозамещенного пирофосфата аммония и потерей одной молекулы аммиака: $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Диаммонийфосфат термически неустойчив. При 100°C давление паров NH_3 над ним составляет 9,1 мм рт.ст. При 150°C и выше он теряет аммиак, превращаясь в моноаммонийфосфат: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3$.

А ведь температура плава АС составляет $170-180^\circ\text{C}$. Определение потерь аммиачного азота показало, что потери хоть небольшие (от 0,015 до 0,075% $N_{\text{аммиач.}}$), в смесителе плава селитры с аммофосом необходимо предусмотреть отсос газовой фазы для направления её в абсорбционную систему.

Таблица 5

Состав азотнофосфорных удобрений, полученных на основе расплава аммиачной селитры, аммофоса и Ходжакульской фосмуки

Массовое соотношение АС : Добавка	N, %	P ₂ O ₅ общ., %	P ₂ O ₅ усв по 0,2М тр.Б, %	P ₂ O ₅ усв по 2 %-лим. к-те, %	P ₂ O ₅ водн, %	P ₂ O ₅ усв по 0,2М тр.Б %	P ₂ O ₅ усв по 2 %-лим. к-те, %	P ₂ O ₅ водн P ₂ O ₅ общ %	Прочность гранул, МПа
с добавкой аммофоса									
100 : 5	33,31	2,33	2,21	2,27	2,00	94,84	97,42	85,83	3,24
100 : 10	32,31	4,24	4,01	4,14	3,64	94,57	97,64	85,85	4,98
100 : 12	31,92	5,01	4,73	4,89	4,30	94,41	97,60	85,83	5,18
100 : 15	31,35	6,07	5,74	5,88	5,22	94,56	96,87	85,99	5,75
100 : 18	30,81	7,10	6,68	6,88	6,08	94,08	96,90	85,63	6,14
100 : 21	30,28	8,09	7,65	7,90	6,94	94,56	97,65	85,78	6,40
100 : 24	29,80	9,01	8,52	8,74	7,72	94,56	97,00	85,68	6,56
100 : 27,5	29,24	10,06	9,51	9,82	8,63	94,53	97,61	85,78	6,74
100 : 35	28,01	12,08	11,42	11,78	10,37	94,53	97,51	85,84	6,94
с добавкой Ходжакульской фосмуки									
100 : 3	33,45	0,56	0,53	0,48	0,06	85,71	94,64	10,71	3,24
100 : 8	31,69	1,42	1,31	1,19	0,13	83,80	92,25	9,15	5,16
100 : 15	29,85	2,49	2,27	2,05	0,21	82,33	91,16	8,43	6,52
100 : 20	28,46	3,21	2,89	2,60	0,26	81,00	90,03	8,10	7,35
100 : 25	27,56	3,79	3,38	3,02	0,28	79,68	89,18	7,39	8,24
100 : 30	26,40	4,42	3,89	3,48	0,28	78,73	88,01	6,33	8,92
100 : 35	25,44	4,96	4,32	3,82	0,24	77,02	87,09	4,84	10,26
100 : 40	24,48	5,47	4,74	4,16	0,18	76,05	86,65	3,29	11,05

В табл. 5 также приведены прочность гранул и состав селитры, фосфатизированной с помощью Ходжакульской (19,05% P₂O₅) фосмуки.

Анализ полученных образцов показал, что введением в 100г расплава АС в количестве от 3 до 40г желвакового фосфорита получают азотнофосфорные удобрения с содержанием 24,48-33,45% N и 0,56-5,47% P₂O₅. При этом прочность гранул продуктов меняется от 3,24 до 11,05 МПа.

Самое главное, расплав селитры при 170-180°С активизирует фосфатный минерал, то есть переводит в нем неусвояемую форму P₂O₅ и кальция в усвояемую. Сущность активации заключается в разрушении структуры фосфатного минерала – деформации его кристаллической решетки без разложения, вследствие чего повышается содержание усвояемой формы P₂O₅. Так в продуктах относительное содержание усвояемого фосфора по 2 %-ной лимонной кислоте и 0,2 М трилону Б в зависимости от количества вводимой добавки колеблется в пределах 86,65-94,64% и 76,05-85,71%. При этом относительное содержание усвояемой формы кальция повышается до 81,79-90,18%. Величины усвояемых форм P₂O₅ и СаО позволяют считать фосфатную составляющую в АС эффективным фосфорным удобрением.

В продуктах активации с использованием плава NH₄NO₃ и фосмуки появляются в незначительных количествах водорастворимые формы СаО (4,44-23,4%) и P₂O₅ (3,29-10,71%). Это говорит о том, что благодаря своему

кислному характеру нитрат аммония при 175°C разлагает частично карбонат кальция и фосфат, находящиеся в фосмуке с образованием нитрата кальция:



В реакционной массе наблюдается образование мелкоячеистой пены, что говорит о процессе декарбонизации сырья (5,90-21,25%). Для остальных марок фосфоритов Каракалпакии: Ходжейли (16,48% P_2O_5), Назархан (11,93% P_2O_5) и Чукай-тукай (6,58% P_2O_5) наблюдается аналогичная картина. Чем меньше в исходном фосфорите содержание P_2O_5 , тем ниже значение последнего в продукте.

Нами проверено, какими же реологическими свойствами обладают нитратно-фосфатные плавы? Показано, что введение аммофоса в плавы нитрата аммония оказывает ощутимое влияние на плотность и вязкость последнего (рис. 1-а и 1-в). Увеличение количества добавки аммофоса от 5 до 35 весовых частей на 100 весовых частей селитры повышает плотность плава при 180°C от 1,439 до 1,475 г/см³, то есть в 1,03 раза, при соответствующем возрастании вязкости плава от 5,55 до 21,04 сПз, то есть в 3,79 раза. Понижение температуры до 160°C приводит к возрастанию плотности и вязкости плавов с 1,451 до 1,494 г/см³ и с 7,28 до 27,46 сПз соответственно. Но в любом случае расплавы обладают достаточной текучестью, что дает возможность гранулировать их методом прилирования.

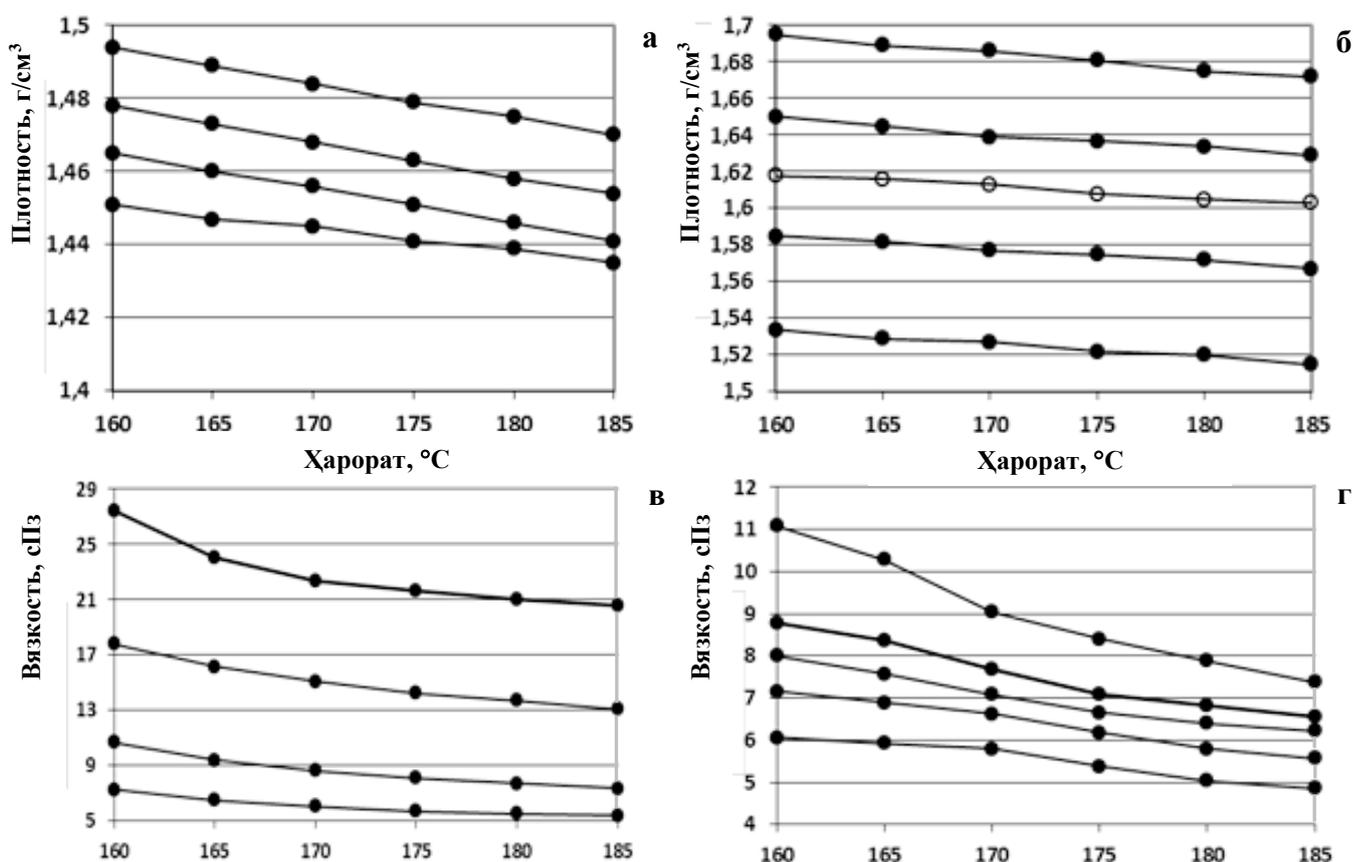


Рис. 1 Плотность и вязкость фосфатно-нитратных расплавов в зависимости от массового соотношения АС : Аммофос (а, в), АС : ФС (б, г) и температуры.

А увеличение количества добавки Ходжакульской фосмуки от 3 до 40 весовых частей на 100 весовых частей АС приводит к увеличению плотности расплавов при 160°С от 1,534 до 1,695 г/см³ и вязкости от 6,07 до 11,09 сПз (рис. 1-б и 1-г). Увеличение температуры приводит к снижению плотностей и вязкостей расплавов в независимости от соотношения фосфорита к плаву АС. Наиболее высокой вязкостью (6,62-17,51 сПз) обладает пульпа на основе Назарханской фосмуки, а наименьшей (6,32-10,57 сПз) на основе Чукай-тукайской. Расплавы с такими вязкостями можно легко гранулировать в гранбашне.

Таким образом, желваковые фосфориты Каракалпакии можно считать перспективной добавкой как для обеспечения термической стабильности АС, так и для получения азотнофосфорного удобрения с высоким содержанием усвояемой формы Р₂О₅.

Следует отметить, что при изучаемых соотношениях АС : Агроруда (100 : 5-35) получается бентоселитра либо глаукоселитра с содержанием азота в пределах 25,5-32,7%, представляющие из себя кремниевые удобрения (SiO₂ 15% и 17,5%) с макро- и микроэлементами. Влияние кремниевых минералов на увеличение прочности гранул АС (от 4,84 до 12,15 МПа для бентоселитры и от 5,24 до 11,79 МПа для глаукоселитры) объясняется тем, что они уменьшают размеры кристаллов NH₄NO₃, являясь центрами кристаллизации. Их расплавы легко гранулируются методом приллирования.

Далее изучались физико-химические свойства некоторых образцов модифицированной АС с помощью неорганических добавок.

Слѣживаемость гранул. Чем ниже слѣживаемость гранул, тем дольше хранится продукт в рассыпчатом состоянии. Слѣживаемость гранул чистой NH₄NO₃ составляет 5,62 кг/см², а АС с магниезальной добавкой - 4,67 кг/см² (табл. 6). Так, с увеличением соотношения АС : МКФ от 100 : 3 до 100 : 50 (от 23,22 до 33,47% N, от 1,67 до 18,92% Р₂О₅общ.) слѣживаемость гранул селитры снижается от 2,98 до 2,20 кг/см², то есть в 1,9-2,6 раза. При АС : ДКФ = 100 : 2,5÷30,2 (26,31-33,60% N, 1,33-11,78% Р₂О₅общ.) этот показатель составляет 1,94-2,45 кг/см² и при АС : ТКФ = 100 : 2,25÷36 (25,19-33,58% N, 1,05-11,91% Р₂О₅общ.) – 1,85-2,52 кг/см², т.е. соответственно в 2,3-2,9 и 2,2-3 раза слѣживаемости ниже чем у чистой АС.

В плане снижения слѣживаемости АС наиболее эффективной добавкой можно считать фосмуку. Так, при АС : ФС = 100 : 3 слѣживаемость продукта для Ходжакульской фосмуки составляет 1,75 кг/см², при 100 : 12 – 1,25 кг/см², при 100 : 20 – 1,20 кг/см² и при 100 : 35 – 1,14 кг/см², то есть по сравнению со слѣживаемостью производственной АС с добавкой 0,28% MgO ниже чем в 2,7; 3,7; 3,9 и 4,1 раза соответственно. При АС : Аммофос = 100 : 100 : 5÷30 этот показатель составляет 2,51-2,80 кг/см², что ниже в 2-2,2 раза чем у чистой АС. Гранулы с низкой слѣживаемостью обладают также продукты, полученные на основе плава NH₄NO₃ и глауконитового песка Каракалпакии (1,79-2,14 кг/см²). Это гарантирует 100 %-ную рассыпчатость в течение установленного для этого удобрения срока хранения (6 мес.).

Таблица 6

**Состав и свойства термостабильной аммиачной селитры с
неорганическими добавками**

Массовое соотношение АС : Добавка	N, %	P ₂ O ₅ общ., %	Слеживаемость, кгс/см ²	Пористость гранул, %	Впитываемость гранул, гр.	Скорость растворения гранул в воде, сек.
Чистый NH ₄ NO ₃	34,96	-	4,67	22,0	4,82	-
АС с 0,28% MgO	34,60	-	5,62	9,10	4,33	46,8
С добавкой монокальцийфосфата						
100 : 3	33,47	1,67	2,98	8,43	2,95	79,6
100 : 22,9	28,25	10,51	2,56	7,58	2,39	103,4
100 : 50	23,22	18,92	2,20	6,88	2,02	186,8
С добавкой дикальцийфосфата						
100 : 2,5	33,60	1,33	2,45	8,31	2,93	53
100 : 22,5	28,09	9,32	2,12	7,28	2,35	93,4
100 : 30,2	26,31	11,78	1,94	7,19	2,28	135,2
С добавкой трикальцийфосфата						
100 : 2,25	33,58	1,05	2,52	8,38	2,95	52,6
100 : 18,9	28,86	7,09	2,26	7,31	2,42	63
100 : 36	25,19	11,91	1,85	7,12	2,24	65,6
С добавкой аммофоса						
100: 5	33,31	2,33	2,80	8,68	3,39	54,2
100: 15	31,35	6,07	2,66	8,15	3,10	91
100: 30	29,80	9,01	2,51	7,39	2,96	126,4
С добавкой фосмуки Ходжакульского месторождения						
100 : 3	32,89	0,55	1,75	8,25	2,90	49,5
100 : 12	30,35	2,03	1,25	7,48	2,48	61,9
100 : 20	28,48	3,13	1,20	7,22	2,35	71
100 : 35	25,42	4,9	1,14	7,14	2,11	82,6
С добавкой глауконитового песка Ходжакульского месторождения						
100 : 5	32,25	-	2,14	6,81	2,97	48,8
100 : 20	28,25	-	2,03	4,42	2,52	75
100 : 35	25,21	-	1,79	2,95	2,41	85,2

Пористость гранул. Одним из показателей, характеризующим качество АС, является пористость её гранул. Из табл. 6 видно, что добавление различных добавок в плав АС приводит к снижению пористости и внутренней удельной поверхности гранул последней. У пористой АС этот показатель составляет 20% и более, в то время как у обычной АС с плотными гранулами он не превышает 8-10%. Добавление в плав NH₄NO₃ фосфатных солей в количестве с 1,67 до 18,92% P₂O₅ в виде МКФ способствует снижению пористости гранул селитры с 8,43 до 6,88%, с 1,33 до 11,78% P₂O₅ в виде ДКФ с 8,31 до 7,19%, с 1,05 до 11,91% P₂O₅ в виде ТКФ с 8,38 до 7,12%, с 2,33 до 10,06% P₂O₅ в виде аммофоса с 8,68 до 7,39% и с 0,55 до 4,9% P₂O₅ в виде фосмуки с 8,25 до 7,14%. Глауконитовый песок проявляет себя наиболее эффективно в плане снижения пористости гранул АС (с 6,81 до 2,95%). Чем меньше пористость гранул, тем ниже должна быть их впитываемость по отношению жидкому топливу.

Впитываемость жидкого топлива гранулами. Показателем термостабильности АС является адсорбционная способность гранул к жидкому топливу. В зависимости от вида и количества применяемой добавки: МКФ, ДКФ, ТКФ, аммофоса, фосмуки и глауконита впитываемость гранул колеблется соответственно в пределах 2,02-2,95; 2,28-2,93; 2,24-2,95; 2,96-3,39; 2,11-2,90 и 2,41-2,97г солярового масла по отношению к 100г продукта. Она у NH_4NO_3 равна 4,82г, а у АС с 0,28% MgO – 4,33г.

Термические и электронно-микроскопические исследования фосфатизированной селитры. На основе снимков электронной микроскопии можно констатировать, что моно-, ди- и трикальцийфосфаты положительно влияет на структуру АС, заметно уменьшаются размеры кристаллов АС, структура сглаживается без заметных пор, и как на поверхности, так и на срезах образуется более устойчивая и компактная структура, особенно в случае трикальцийфосфата. Фосмука и аммофос также оказывает положительное влияние на свойства АС путем воздействия на формирование компактной кристаллической структуры АС. Наблюдается довольно однородная структура с равномерным распределением в виде мелких частиц.

Температура модификационных переходов III→II; II→I; I→плавление в чистом NH_4NO_3 составляет 85; 125; 169°C соответственно. Для образцов фосфатизированной селитры данные переходы происходят: для АС : ФМ = 100 : 35 при 91,4; 130,7; 169,3°C; для АС : ДКФ = 100 : 22,5 – 91,6; 129,1; 168,4°C; для АС : МКФ = 100 : 22,9 – 96,2; 129,6; 157,2°C; для АС : ТКФ = 100 : 18,9 – 88,6; 129,4; 163,9°C и для АС : Аммофос : 100 : 30 – 91,2; 127,7; 151,0°C соответственно. Снижение температуры кристаллизации АС в присутствии добавки фосфатных солей можно объяснить тем, что они, являясь центрами кристаллизации, облегчают процесс затвердевания плава.

При охлаждении каждая модификация чистой NH_4NO_3 существует в области температур: I (169,6 - 125,2°C), II (125,2 - 84,2°C), III (84,2 - 32,3°C), IV [32,3 - (-17°C)], V [(-17) - (-50°C)], и переход из одной модификации в другую сопровождается изменением кристаллической структуры и объема её кристаллической решетки. А в селитре с фосфатной добавкой протекают превращения плав→I; I→II и II→IV. Так, если температура перехода II→III и III→IV для чистого NH_4NO_3 составляет 48 и 30°C, то в образцах фосфатизированной селитры отсутствуют эти переходы, а имеется прямой переход II→IV при 43,5°C для АС : ФС = 100 : 20, при 44,8°C для АС : ДКФ = 100 : 22,5, при 45°C для АС : МКФ = 100 : 22,9, при 44,7°C для АС : ТКФ = 100 : 18,9 и при 43,5°C для АС : Аммофос = 100 : 30. То есть обеспечивается стабилизация перехода II→IV, непосредственным переходом ромбической, бипирамидальной модификации (IV) в тетрагональную (II), минуя ромбическую, моноклинную (III). Это в свою очередь приводит к меньшей деформации кристаллической решетки, следовательно, к устойчивости сферической формы, к увеличению прочности и уменьшению слёживаемости гранул продукта.

Чистый NH_4NO_3 начинает терять вес уже при температуре около 50°C и максимальная потеря веса достигает при $250\text{--}262,8^\circ\text{C}$. Процесс разложения NH_4NO_3 начинается при 211°C . Температурный же показатель разложения образцов АС с фосмукой при АС : ФС = 100 : 20 и 100 : 35 значительно выше и находится на уровне $270,1$ и $265,8^\circ\text{C}$, т.е. выше на $59,1$ и $54,8^\circ\text{C}$ соответственно. Для фосфатных солей этот процесс начинается при АС : МКФ = 100 : 22,9 – $254,4^\circ\text{C}$; при АС : ДКФ = 100 : 22,5 – $271,9^\circ\text{C}$; при АС : ТКФ = 100 : 18,9 – $269,9^\circ\text{C}$, а при АС : Аммофос = 100 : 30 – $272,1^\circ\text{C}$, т.е. выше на $43,4$; $60,9$, $58,9$ и $61,1^\circ\text{C}$ соответственно.

Таким образом, эти добавки оказывает ингибирующее действие на разложение NH_4NO_3 , повышая температуру её начала деструкции до 272°C .

Термоустойчивость гранул. Образцы гранул фосфатизированной селитры имеют лучшие показатели по отношению к разрушению при колебании температуры $20\leftrightarrow 50^\circ\text{C}$. Селитра с любой неорганической добавкой при всех массовых соотношениях АС : Добавка сохраняют целостность своих гранул после 70 термоциклов, а с добавкой фосфатов кальция даже после 90 термоциклов. Тогда как гранулы чистого NH_4NO_3 после 10 циклов разрушились на 5%, после 70 циклов на 86% против 14%, а после 80 циклов разрушились полностью. Гранулы селитры с магниевой добавкой на 9% разрушились после 20 циклов, после 80 циклов на 70% и после 100 циклов полностью разрушались.

Буферное действие неорганических добавок на pH среды NH_4NO_3 . При термическом распаде учитывается доказанное положение о том, что одной из причин, обуславливающих разложение NH_4NO_3 , является увеличение кислотности её плава. А неорганические добавки оказывают буферное воздействие на кислотность плава NH_4NO_3 . Так, при 175°C и 120-ти минутной выдержке pH плава чистого NH_4NO_3 снижается с исходного 5,17 до 2,12 (на 3,05). Тогда как при АС : ТКФ = 100 : 36 оно снижается с 7,69 до 6,31 (на 1,38), при АС : Аммофос = 100 : 30 с 6,02 до 5,14 (на 0,88), при АС : ФС = 100 : 35 с 7,12 до 6,56 (всего на 0,56). То есть процесс сильного закисления расплава не происходит, так как образующаяся в расплаве HNO_3 быстро нейтрализуется фосфатным компонентом.

В четвертой главе «Технологические испытания получения фосфатизированной селитры» приведены результаты опытов на укрупненной лабораторной установке и опытно-промышленных испытаний технологии фосфатизированной селитры.

На лабораторной модельной установке апробирован процесс получения фосфатизированной селитры с помощью аммофоса (30,84-32,37% N и 4,27-7,13% P_2O_5) и Ходжакульской фосмуки (25,46-31,68% N и 1,75-4,48% P_2O_5). Состав удобрений совпал с составом, полученным в лабораторных условиях. Изготовлены партии удобрений для агрохимических испытаний.

Исходя из значений гигроскопических точек следует, что селитра с аммофосной добавкой (при АС : Аммофос = 100 : 10 – 66%, 100 : 15 – 67%, 100 : 20 – 67%) вполне пригодна для бестарного хранения и перевозки, а

продукты с фосфоритной добавкой (при АС : ФС = 100 : 10 – 55,6%, 100 : 20 – 55,4%, 100 : 30 – 55,1%) рекомендуется хранить и перевозить во всех климатических условиях Узбекистана в затаренном виде.

Агрохимические испытания новых видов модифицированной АС на основе плава селитры и аммофоса, желвакового фосфорита, бентонита, глауконита при массовых их соотношениях АС : Добавка = 100 : 20 показали, что урожай хлопка-сырца превышал урожайные данные в варианте растений с применением стандартного удобрения ($N_{200}P_{140}K_{60}$) на 1,4-3,07%.

На АО «Navoiyazot» была смонтирована опытно-промышленная установка для получения селитры, фосфатизированной с помощью аммофоса. Основное оборудование предложенной схемы аналогично схеме АС-67. Отличие заключается в том, что в схему дополнительно входит бункер и шнековый дозатор фосфатного материала, двухвальный смеситель для перемешивания плава NH_4NO_3 с фосфатной добавкой и гомогенизатор для придания однородности смеси. После чего процесс осуществляется по традиционной схеме: приллирование расплава на гранбашне, охлаждение, классификация и упаковка готового продукта.

Технологическая схема этой установки предусматривает следующие этапы: гранулированный аммофос измельчается в молотковой дробилке до дисперсности менее 0,5 мм. Затем с помощью вакуумной системы поступает в питатель, обеспечивающий равномерную подачу сырья в двухвальную лопасть смеситель с обогреваемой рубашкой. Туда же из доупарочного аппарата через буферный бак подаётся плав NH_4NO_3 с температурой $180 \pm 5^\circ C$ и содержанием воды не более 0,3%. Массовое соотношение АС : Аммофос составляет 100 : (10-20). Перемешивание измельченного аммофоса и плава селитры происходит за счет противоточного движения потока в двухвальном лопасть смесителе. Образовавшаяся пульпа из смесителя поступает в фильтр-гомогенизатор и далее подается в гранулятор ЦВВГ-500 гранбашни в потоке атмосферного воздуха. Охлаждение гранул происходит в аппарате кипящего слоя. Затвердевшие гранулы из нижней части башни попадают на ленточный конвейер, далее поступают на склад готовой продукции.

За период май-октябрь 2016г на этой установке наработаны опытно-промышленные партии фосфатизированной селитры, названной АФУ-М (азотнофосфорное удобрение-модифицированное) в количестве 275 тонн на сумму 150 млн. сум. На АФУ-М разработаны и утверждены технические условия (TSh 00203849-117:2015).

Наработанные партии удобрения были складированы на складе отделения упаковки для определения рассыпчатости и их дальнейшего использования, в результате которого показано, что продукт сохраняет свою рассыпчатость в течение всего периода испытаний.

Таким образом, разработанная и предложенная рецептура минерального удобрения на базе АС обладает высокими потребительскими свойствами, к которым, относятся сбалансированность питательных компонентов, тем самым агрохимическая эффективность, технологическая и термическая безопасность, повышенная прочность и отсутствие слеживаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований, проведенных по теме диссертации позволяют сформулировать следующие общие выводы:

1. В качестве объектов исследования выбраны NH_4NO_3 марки «ч»; АС марки Б; чистые соли: моно-, ди и трикальцийфосфаты; аммофос (АО «Аммофос-Махат») и агроруды Каракалпакии: фосфориты, глауконитовые пески и бентонитовые глины.

Изучен процесс получения гранулированной селитры методом приллирования с добавкой фосфатных солей в плав NH_4NO_3 (99,8%) при 175°C и широких интервалах весовых соотношений компонентов. При АС : МКФ = 100 : 22,9 получается удобрение с содержанием 28,25% N, 10,51% P_2O_5 и прочностью гранул 5,39 МПа. При АС : ДКФ = 100 : 22,5 прочность гранул достигает 7,56 МПа, а продукт содержит 28,09% N, 9,32% P_2O_5 , из которого 97,53% в усвояемой форме. Гранулы фосфатизированной селитры с содержанием 8,14% P_2O_5 и 27,84% азота, полученное при АС : ТКФ = 100 : 22,7 имеют прочность 7,61 МПа. При добавке в плав NH_4NO_3 от 2,0 до 12% P_2O_5 в виде аммофоса получают азотнофосфорные удобрения, имеющие от 28 до 33% N с прочностью гранул от 3,24 до 6,94 МПа.

Реологические свойства плава АС с добавкой как МКФ, ДКФ, ТКФ и аммофоса приемлемы для гранулирования методом приллирования.

2. Изучен процесс термостабильной АС с добавкой в плав NH_4NO_3 желваковых фосфоритов, бентонитов и глауконитового песка Каракалпакии. Показано, что введением в 100г расплава АС в количестве от 3 до 40г Ходжакульской фосмуки (19% P_2O_5) получают удобрения с содержанием 24,48-33,45% N и 0,56-5,47% P_2O_5 . Благодаря своему кислому характеру NH_4NO_3 при высоких температурах разлагает CaCO_3 , находящийся в фосмуке, с образованием нитрата кальция. При соотношениях АС : Агроруда (100 : 35) получается бентоселитра либо глаукоселитра с содержанием азота в пределах 25,5-32,7%, представляющие из себя кремниевые удобрения с макро- и микроэлементами. Расплавы можно легко гранулировать на гранбашне.

3. Изучена слёживаемость образцов модифицированной АС. Наиболее эффективной добавкой в плане снижения слёживаемости является фосмука. Так, при АС : ФС = 100 : 3 слёживаемость продуктов для Ходжакульской фосмуки составляет 1,75 кг/см², при 100 : 10 – 1,25 кг/см², при 100 : 20 – 1,20 кг/см² и при 100 : 35 – 1,14 кг/см², то есть по сравнению со слёживаемостью АС с добавкой 0,28% MgO (4,67 кг/см²) ниже в 2,7; 3,7; 3,9 и 4,1 раза соответственно. При АС : Аммофос = 100 : 100 : 5÷30 этот показатель составляет 2,51-2,80 кг/см², что ниже в 2-2,2 раза в сравнении с чистой АС.

4. Показано, что добавление в плав NH_4NO_3 фосфатных солей в количестве с 1,67 до 18,92% P_2O_5 в виде МКФ способствует снижению пористости гранул селитры с 8,43 до 6,88%, с 1,33 до 11,78% P_2O_5 в виде ДКФ с 8,31 до 7,19%, с 1,05 до 11,91% P_2O_5 в виде ТКФ с 8,38 до 7,12%, с 2,33 до 10,06% P_2O_5 в виде аммофоса с 8,68 до 7,39% и с 0,55 до 4,9% P_2O_5 в

виде фосмуки с 8,25 до 7,14%, в то время как пористость у чистого NH_4NO_3 составляет 22%. В зависимости от вида и количества применяемой добавки: МКФ, ДКФ, ТКФ, аммофоса, фосмуки и глауконита впитываемость гранул колеблется в пределах соответственно 2,02-2,95; 2,28-2,93; 2,24-2,95; 2,96-3,39; 2,11-2,90 и 2,41-2,97г солярового масла по отношению 100г продукта. У гранулированного NH_4NO_3 она равна 4.82г, а у АС с 0,28% MgO – 4,33г.

5. Микроскопическими исследованиями доказано, что фосмука и фосфатные соли оказывают положительное влияние на свойства АС путем воздействия на формирование компактной структуры АС. Для модифицированных образцов установлены интервалы и интерпретирован механизм полиморфных переходов NH_4NO_3 в составе фосфатизированной селитры плав→I; I→II; II→IV в процессе охлаждения. Выявленное отсутствие модификации III обеспечивает меньшую деформацию кристаллической решетки, тем самым высокую устойчивость формы, прочность и слёживаемость гранул продукта.

6. Установлено, что процесс терморазложения NH_4NO_3 начинается при 211°C. Для АС с фосфатными добавками этот процесс начинается при АС : МКФ = 100 : 22,9 – 254,4°C; при АС : ДКФ = 100 : 22,5 – 271,9°C при АС : ТКФ = 100 : 18,9 – 269,9°C, при АС : Аммофос = 100 : 30 – 272,1°C, то есть по сравнению чистой NH_4NO_3 выше на 43,4; 60,9; 58,9 и 61,1°C соответственно. Образцы гранул фосфатизированной селитры сохраняют целостность гранул после 70 термоциклов, а с добавкой фосфатов кальция – даже после 90 термоциклов.

7. Селитра с аммофосной добавкой вполне пригодна для бестарного хранения и перевозки, а продукты с фосфоритной добавкой рекомендуется хранить и перевозить в затаренном виде. Агрохимическими испытаниями показано, что новых видов модифицированных АС на основе плава нитрата аммония и различных добавок: аммофоса, фосфорита, бентонита, глауконита при соотношении АС : Добавка = 100 : 20 урожай хлопка-сырца под влиянием новых удобрений превышал урожайные данные в варианте с применением стандартного удобрения ($\text{N}_{200}\text{P}_{140}\text{K}_{60}$) на 1,4-3,07%.

Предложена принципиальная технологическая схема производства. Проведены опытно-промышленные испытания фосфатизированной с помощью аммофоса селитры на АО «Navoiyazot» и выпущено продукт под названием «АФУ-М» в объеме 275 тонн на сумму 150 млн. сум. На АФУ-М разработаны и утверждены технические условия (TSh 00203849-117:2015). А себестоимость одной тонны стандартной АС составляет 869193 сум, азотного фосфорного удобрения с применением фосмуки Каракалпакии 615000 сум, что дешевле 254193 сум.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY AND TASHKENT
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

MADENOV BERDIMURAT DAULETMURATOVICH

**DEVELOPMENT TO TECHNOLOGIES OF THE RECEPTION OF THE
TERMAL STABLE AMMONIUM NITRATE WITH INORGANIC
ADDITIVE**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis
DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent – 2018

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2017.2.PhD/T169.

Dissertation was carried out at Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the scientific council website www.ionx.uz and on the website of "Ziyonet" Information and educational portal www.ziyonet.uz.

Research supervisors:	Namazov Shafolat Sattarovish doctor of technical science, professor, academician
Official opponents:	Erkaev Aktam Ulashevich doctor of technical sciences, professor Tadjiev Sayfitdin Muxitdinovich doctor of technical sciences, professor
Leading organization:	Navoiy State mining institute

The defense will take place "27" December 2018 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council No. DSc.27.06.2017.K/T.35.01 at General and Inorganic Chemistry, Tashkent Chemical Technological Institute, (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99871) 262-56-60, fax: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under №31). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on "14" December 2018 y.
(mailing report №31 from "14" December 2018 y.).



B.S. Zakirov
Chairman of the scientific council
awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D.S. Salikhanova
Scientific secretary of the scientific council
awarding scientific degrees, doctor of technical sciences

S.A. Abdurakhimov
Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to develop a technology for producing thermostable nitrate with the addition of various inorganic additives to melt ammonium nitrate.

The object of the research is the melt NH_4NO_3 , powdered calcium phosphates, ammophos, phosphates, bentonites and glaukonites of Karakalpak, melts of modified ammonium nitrate, thermostable AN.

The scientific novelty of the dissertation research is as follows:

a method for the production of concentrated nitrogen-phosphorus fertilizers with the lowest porosity and the inner surface of the granules, with a significantly lower detonation capacity by adding phosphate salts to the fusion cake as has been developed;

a partial transition of monocalcium phosphate phosphorus from a water-soluble form to a polymorphic form was established, as well as the passage of the reaction of NH_4NO_3 interaction with di- and tricalcium phosphate at 175°C with the formation of soluble phosphates and calcium nitrates;

the influence of phosphate salts and silicon minerals on the increase in strength and decrease in the caking capacity of AN granules is proved, as a result of which they reduce the size of NH_4NO_3 crystals, being the centers of crystallization, thereby forming a perfect structure of granules;

the mechanism of activation of phosphate raw materials, that is, the transfer of undigested forms of P_2O_5 and calcium in the digestible form, due to the acidic nature of NH_4NO_3 at high temperatures;

the presence of a direct polymorphic phase transition II \rightarrow IV, bypassing the phase transition III \rightarrow IV, which shows a smaller deformation of the crystal lattice and the stability of the spherical shape of the granules is proved;

the inhibitory effect of phosphate additives on the decomposition of NH_4NO_3 was established, smoothing the detonation character and increasing the temperature of its destruction from 211 to 272°C .

Implementation of research results. On the basis of the obtained scientific results on the development of technology of thermostable saltpeter based on ammonium nitrate, phosphate salts and agro-ores of Karakalpakstan:

The Navoi Standardization and Metrology Department at AFU-M (nitrogen-phosphate fertilizer-modified) has approved the technical conditions (TS 00203849-117: 2015). This condition allows you to control the process and quality of the product with water-soluble phosphorus-containing additives;

Nitrogen phosphate fertilizer technology based on ammonium nitrate and Karakalpak phosphate is included in the list of promising developments of Navoiyazot JSC (reference from Navoiyazot JSC dated November 9, 2018 03/11624). As a result, the possibility of obtaining a new type of nitrogen-phosphate fertilizer and at the same time ensuring the thermal stability of ammonium nitrate was created;

The technology of phosphatized nitrate using ammophos was introduced at Navoiyazot JSC (reference from Navoiyazot JSC dated November 9, 2018

03/11624). As a result, 275 tons of AFU-M were produced and its introduction in the cotton fields of agriculture increased the yield by 1.4–3.07% compared to the standard fertilizer variant ($N_{200}P_{140}K_{60}$).

The structure and volume of dissertation. The thesis consists of an introduction, four chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 124 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Курбаниязов Р.К., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства плава аммиачной селитры с добавкой фосфоритовой муки Чилисайского месторождения. // Химическая технология контроль и управление. - Ташкент, 2012. - №5. - С.34- 37. (02.00.00, №10)

2. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфатного сырья Каракалпакстана. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2012. - №5. - С.56- 60. (02.00.00, №6)

3. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения на основе плава аммиачной селитры с добавкой моно- и дикальцийфосфата. // Химическая технология контроль и управление. - Ташкент, 2013. - №6. - С.6-13. (02.00.00, №10)

4. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Получение аммиачной селитры, фосфатизированной с помощью трикальцийфосфата. // Доклады Академии наук. - Ташкент, 2014. - №1. - С.50-54. (05.00.00, №8)

5. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Бауатдинов. Азотнофосфорное удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритовой муки Худжакульского и Ходжейлинского месторождений Каракалпакстана. // Узбекский химический журнал.- Ташкент, 2015.-№1.-С.-68-73. (02.00.00. №6)

6. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Аммиачная селитра с добавкой бентонита Крантауского месторождения. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2015. - №3. - С.66-72. (02.00.00, №6)

7. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Фосфатизированная аммиачная селитра на основе её расплава и фосфоритов Назарханского месторождения Каракалпакстана. // Химическая технология контроль и управление. - Ташкент, 2015. - №2. - С.5-10. (02.00.00, №10)

8. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Бауатдинов С., Закиров Б.С. Термостабильная аммиачная селитра с добавкой бентонита Бештюбенского месторождения. // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2015. - №6. - С.265-271. (02.00.00, №21)

9. Madenov B.D., Namazov Sh.S., Seytnazarov A.R., Reymov A.M., Beglov B.M. Nitrogen-phosphate fertilizers based on ammonium nitrate melt and nodule phosphorite from Kara- Kalpakistan. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. - Vienna, 2016. - №3-4. - pp.76-82. (02.00.00, №2)

10. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения на основе плава аммиачной селитры с добавкой

фосфоритов Чукай-тукайского месторождения. // Доклады Академии наук. - Ташкент, 2017. - №2. - С.39-42. (02.00.00, №8).

II бўлим (II част; part II)

11. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Курбаниязов Р.К., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плав аммиачной селитры фосфоритовой муки Чилисайского месторождения. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2012. - №7. - С.327- 332. (02.00.00, №21)

12. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства плава аммиачной селитры с добавкой фосфатного сырья Каракалпакстана. // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2013. - №4. - С.62-63.

13. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К. Использование глауконитового песка в качестве добавки к аммиачной селитре. // Химический журнал Казахстана. Алматы, 2015. - №1. - С.100-108.

14. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Бауатдинов С. Прочность гранул фосфатизированной аммиачной селитры с добавкой фосфоритов Каракалпакстана. // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2015. - №3. - С.110-114.

15. Madenov B.D., Kurvaniyazov R.K., Ayimbetov M.J. Ammonium nitrate with bentonite additives from Krantau and Beshtyube depozits // Science and education in Karakalpakstan – 2017. - №1. - pp.81-84.

16. Madenov B.D., Namazov Sh.S., Beglov B.M., Kurbaniyazov R.K., Ayimbetov M.J., Reymov A.M. Phosphorited saltpetre based on ammonium nitrate's melt and powder ammophos. // International Journal of Recent Advancement in Engineering & Research. - India, 2018. - №4-5. - pp.15-20

17. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К., Намазов Ш.С. Аммиачная селитра с фосфорсодержащей добавкой. // Материалы республиканской научно-технической конференции. «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли». - 14-15 июня 2012, Навои. – С.377-378.

18. Маденов Б.Д., Курбаниязов Р.К., Реймов А.М. Аммоний селитраси ва Чилисай фосфорити асосида ўғитлар олиш. // “Илм-фан тараққиёти ва иқтисодиётини инновацион ривожлантириш” Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. - 5-декабрь 2012, Тошкент. - С.172-174.

19. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Получение аммиачной селитры с добавкой природного глауконита. // Материалы VI-Международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». - 14-16 мая 2013, Навои. - С.404.

20. Маденов Б.Д., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Курбаниязов Р.К. Аммоний селитраси ва Хожакўл фосфорити асосида азотфосфорли ўғитлар олиш жараёнини ўрганиш. // Сборник материалов Республ. научно-техн. конфер. «Состояние и перспективы инновационных разработок в области технологии неорганических веществ и химизации сельскохозяйственного производства». - 16-17 мая 2013, Ташкент. - С.68-70.

21. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М. Вовлечение фосфоритов Каракалпакии в производство термостабильной аммиачной селитры. // Матер. науч.-техн. конфер. «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане». - 23-24 мая 2014, Ташкент. - С.26.

22. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Азотнофосфорные удобрения на основе аммиачной селитры и фосфатов кальция. // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии: Сб. тез. докл. – Киев, 2014. - С.42.

23. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р. Фосфатизированная аммиачная селитра с использованием трикальцийфосфата. // Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ»: Матер. конф. 7-11 апреля 2014. - Москва: МГУ им. М.В.Ломоносова, Секция «Химия», Lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/structure_30_2742htm.

24. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Азотнофосфорные удобрения на основе плава аммиачной селитры и фосфоритовой муки Каракалпакистана. // Матер. Респуб. науч.-техн. конфер. «Горно-металлургический комплекс: проблемы и их решения» - 8 апреля 2015, Алмалык. - С.165.

25. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Реймов А.М. Влияние фосфатных добавок на качественные показатели аммиачной селитры. // Первая Межд. конфер. «Ресурсосберегающие технологии переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в фосфорсодержащие удобрения и фосфорные соли». – Ташкент, 2016. - С.49.

26. Маденов Б.Д., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М. Намазов Ш.С., Курбаниязов Р.К., Айимбетов М.Ж. Состав и свойства фосфатизированной аммиачной селитры с помощью желваковых фосфоритов Каракалпакистана. // Матер. IX-Межд. науч.-техн. конфер. «Достижения, проблемы и современные тенденции развития Горно-металлургического комплекса» - 12–14 июня 2017, Навои. - С.338.

27. Маденов Б.Д., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М. Фосфатизированная селитра на основе нитрата аммония и аммофоса. // Межд. науч.-техн. конф. «Современное состояние и перспективы развития производства фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и Каратау. - 25-26 октября 2018, Ташкент. - С.39-40.

Автореферат «Кимё ва кимёвий технологияси» журнали таҳририятида
таҳрир қилинди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 30.

«Тошкент кимё-технология институти» босмаҳонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.