

**УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ  
PhD. 03/30.11.2021.Т.55.06 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**ЗУЛЯРОВА НИГОРА ШАРАФИДДИНОВА**

**МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИНИ БОЙИТИШ  
ЧИҚИНДИСИНИ ФОСФОР ВА АЗОТ-КАЛЬЦИЙЛИ ЎҒИТЛАРГА  
ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар  
технологияси**

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

**Урганч – 2024**

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

**Зулярова Нигора Шарафиддиновна**

Марказий Қизилқум фосфоритларини бойитиш чиқиндисини  
фосфор ва азот-кальцийли ўғитларга қайта ишлаш технологиясини  
ишлаб чиқиш..... 3

**Зулярова Нигора Шарафиддиновна**

Разработка технологии переработки отхода обогащения  
фосфоритов Центральных Кызылкумов на фосфорные и азотно-  
кальциевые удобрения..... 22

**Zulyarova Nigora Sharafiddinovna**

Development of waste processing technology from the enrichment of  
phosphorites from the Central Kyzylkum desert into phosphorus and  
nitrogen-calcium fertilize..... 44

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

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

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.1.PhD/Г2607 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида bajarилган.

Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ([www.iopx.uz](http://www.iopx.uz)) ва "ZiyoNET" Ахборот-таълим порталида ([www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz)) жойлаштирилган.

<b>Илмий раҳбар:</b>	<b>Бобокулова Ойгул Соатовна</b> техника фанлари фалсафа доктори, доцент
<b>Расмий оponentлар:</b>	<b>Султонов Боходир Элбекович</b> техника фанлари доктори, профессор <b>Аташев Элёр Аташевич</b> техника фанлари фалсафа доктори, доцент
<b>Етакчи ташкилот:</b>	<b>Наманган муҳандислик технологиялар институти</b>

Диссертация ҳимояси Урганч Давлат Университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи PhD. 03/30.11.2021.Т.55.06 рақамли Илмий кенгашнинг " " 2024 йил соат " " даги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 220100, Урганч шаҳри, Ҳ.Олимжон кўчаси, 14. Тел.: (99862) 224-67-00; факс: (99862) 224-66-16; [www.urdu.uz](http://www.urdu.uz), e-mail: [info@urdu.uz](mailto:info@urdu.uz)).

Диссертация билан Урганч Давлат Университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( \_ - рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 220100, Урганч шаҳри, Ҳ.Олимжон кўчаси 14. Тел.: (99862) 224-65-16

Диссертация автореферати 2024 йил " " куни тарқатилди.  
(2024 йил " " даги \_ -рақамли реестр баённомаси).



**Жуманиязов М.Ж.**  
Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
раиси, т.ф.д., профессор  
**Антова Ш.К.**  
Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
илмий котиби, т.ф.ф.д (PhD)  
**Курамбаев Ш.Р.**  
Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

### **Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати**

Дунё аҳолиси 8 миллиард кишидан ошиб, экин майдонлари ва чучук сув захираларининг қисқариши, тупроқнинг шўрланиши озик-овқат билан таъминлаш муаммосини янада кескинлаштиради. Минерал ўғитлар қишлоқ хўжалиги ривожланишини таъминловчи асосий омил ҳисобланади. Республикамиз кимё саноати агросаноат мажмуасининг азотли ва калийли ўғитларга бўлган эҳтиёжини етарли даражада қаноатлантиради, бироқ фосфорли ўғитлар ҳақида бундай деб бўлмайди. Республикамизнинг фосфорли ўғитларга бўлган эҳтиёжи зарур бўлган 800 минг тоннадан ортиқ  $P_2O_5$  нинг 30-35% ни қондиради. Мамлакатимизда ишлаб чиқарилаётган барча турдаги минерал ўғитлардан оддий ва бойитилган суперфосфатлар, нитрокальций фосфатли ўғитлар таркибида кальций бўлиб, у макрозуқа элементи ҳисобланади ва тупроқ шўрланишини камайтиришга ёрдам беради. Буларнинг барчаси таркибида фосфор ва кальций бўлган ўғитлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш заруратини кўрсатади.

Бутун дунёда фосфорли ўғитлар ишлаб чиқариш бой фосфат хомашёсидан фойдаланишга асосланган. Бой конлардан жадал фойдаланиш уларнинг кескин камайишига олиб келади. Шу боис бутун дунёда фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришга нисбатан мавжуд камбағал хомашёлар, масалан Марказий Қизилқум фосфоритларини қамраб олиш йўллари изланмоқда.

Марказий Қизилқум фосфоритлари фосфорнинг камлиги (16,2%  $P_2O_5$ ) ва кальций модулининг юқорилиги (2,85-3,50) билан тавсифланади. Бундан ташқари, бундай хомашёни бойитиш жараёнида минераллашган масса (ММ) ва бошқа қайта ишланмайдиган бойитиш чиқиндилари ҳосил бўлади. Қизилқум фосфорит комбинатида таркибида ўртача 13,75%  $P_2O_5$  бўлган 14 миллион тоннадан ортиқ ММ тўпланган. Бу тахминан 1,56-1,82 минг тонна  $P_2O_5$  ни ташкил қилади. Бу мамлакатимизнинг фосфорли ўғитларга бўлган икки йиллик эҳтиёжи ҳисобланади. Бундан ташқари, фосфорит уни тарзидаги қазиб олинмайдиган руда ҳам олдиндан бойитилмасдан фойдаланилмайди. Нитрат кислотали парчалаш бошқа кислоталарга қараганда фосфат хомашёсини қайта ишлашнинг энг самарали усули ҳисобланади. Бойитилмаган фосфат хомашёси (БФХ) ва ММ ни нитрат кислота билан парчалаш бошқа кислоталарга нисбатан уларни қайта ишлашнинг энг тежамли усули ҳисобланади. Саноат ишлаб чиқаришига БФХ ва ММни қамраб олиш учун бир қатор йўналишларда илмий ечимларни асослаш керак: БФХ ва ММ ни нитрат кислота билан парчалаш маҳсулотлари суюқ ва қаттиқ фазаларини ажратишнинг самарали усулини ишлаб чиқиш, аммонийланиш даражасининг нитрат кислота экстракти компонентлари таркибий қисмларининг ўзгаришига таъсири, БФХ ва ММни қайта ишлашнинг тежамкор, чиқиндисиз технологиясини ишлаб чиқиш, БФХ ва ММ ни парчалаш маҳсулотлари суюқ ва қаттиқ фазаларини турли хил суюқ ва қаттиқ тарздаги ўғитларга қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш.

Республикада аниқ кенг кўламли чора-тадбирларнинг амалга оширилиши натижасида Марказий Қизилқумнинг фосфоритларини қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш ва агросаноат мажмуасини фосфорли ўғитлар билан таъминлаш бўйича илмий изланишларда юксак натижаларга эришилди. 2022-2026 йилларга мўлжалланган Ўзбекистонни ривожлантиришнинг янги стратегиясининг учинчи йўналишида “...миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлашга қаратилган саноат сиёсатини амалга оширишни давом эттириш, ялпи ишлаб чиқаришда саноатнинг улушини ошириш, маҳаллий маҳсулот ва саноат ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 баробар ошириш каби муҳим вазифалар белгилаб берилган.....”<sup>1</sup>. Шу нуқтаи назардан, турли турдаги суюқ ва донатор азотли ва фосфорли ўғитларни ишлаб чиқариш учун БФХ ва ММни қайта ишлашнинг оқилона, тежамкор технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Мазкур диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги “Янги Ўзбекистонни 2022-2026-йилларда ривожлантириш стратегияси тўғрисида”ги ПФ-60-сонли Фармони ҳамда Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2020 йил 28 декабрдаги ПҚ-4937-сонли “Кимё саноатини ислоҳ қилиш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, Ўзбекистон Республикасининг 2021-2023 йилларга мўлжалланган инвестиция дастурини амалга ошириш тўғрисида”ги, 2021 йил 13 февралдаги “Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори кўшилган қийматли кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4992-сонли қарорлари, шунингдек, бошқа меъёрий ҳужжатларда мазкур соҳада белгиланган вазифаларни бажаришга маълум даражада хизмат қилмоқда.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Ушбу тадқиқот иши Республикада фан ва техникани ривожлантиришнинг VII устувор йўналиши – “Кимёвий технология ва нанотехнология” га мувофиқ амалга оширилди.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Илмий-техникавий ва патент адабиётларида фосфат хомашёси ва уларни нитрат кислота парчалаш йўли билан бойитиш натижасида ҳосил бўлган чиқиндиларни қайта ишлаш ҳамда фосфорли ҳар хил турдаги ўғитлар олиш ишлари ва усуллари кенг ёритилган. Фосфат хомашёсини нитрат кислота билан қайта ишлашнинг назарий асослари ва технологияларини ишлаб чиқиш билан С.И.Вольфкович, М.Э.Позин, Б.А.Копилев, Б.А.Дмитревский, республика олимларидан М.Н.Набиев, Ф.М.Мирзаев, А.М.Беглов, А.М.Амирова, Ш.С.Намозов, А.У.Эркаев, С.М. Тожиев, Х.Ч.Мирзақулов, А.М.Реймов, А.Р.Сейтназаров, И.Т.Шамшидинов, Б.Э.Султонов, З.К.Дехканов, Д.Ш.Шерқузиёв, И.И.Усмонов ва бошқа кўплаб олимлар илмий изланишлар олиб борганлар.

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022-йил 28-январдаги “2022-2026-йилларда Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегияси тўғрисида”ги ПФ-60-сон Фармони

Марказий Қизилқум фосфоритларини нитрат кислота билан қайта ишлаш учун жаҳон амалиётида мавжуд бўлган ишланмалардан фойдаланиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки мазкур хомашё таркиби ва ундаги аралашмалар миқдори жиҳатидан жуда катта фарқ қилади. Нитрат кислотали усул паст навли фосфат хомашёсидан фойдаланишга имкон беради. Бирок, фосфоритлар асосидаги нитрат кислотали бўтқа қийин ажралади. Ишлаб чиқилган турли хил технологик схемалар  $P_2O_5$  га бой хомашёлардан фойдаланиш учун мўлжалланган. “Самарқандкимё” АЖда нитрокальций фосфатли ўғит ишлаб чиқариш технологияси бундан мустасно. Аммо бу технология ҳам мукамал эмас ва кўшимча тадқиқотлар ўтказишни талаб қилади, чунки ҳосил бўладиган кальций нитрат ўғитнинг физик-кимёвий ва маҳсулот хусусиятларига салбий таъсир қилади.

Фосфорли ўғитлар ишлаб чиқариш ҳажмини ошириш учун Марказий Қизилқум фосфоритлари асосидаги нитрат кислотали бўтқанинг суюқ ва каттик фазаларини ажратиш долзарб муаммо ҳисобланади.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий тадқиқот муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий-тадқиқот режаси, 2023-2025 йилларда “Марказий Қизилқум фосфоритини бойитишнинг техноген чиқиндиларини қайта ишлаш асосида шўрланган тупроқлар учун суюқ азот-кальцийли ўғитларнинг технологиясини ишлаб чиқиш” мавзусидаги амалий лойиҳаси (Наманган муҳандислик-технология институти) доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** бойитилмаган фосфат хомашёси (фосфорит уни) ва Марказий Қизилқум фосфоритларини бойитиш чиқиндиси – минераллашган массани шўрланган тупроқлар учун суюқ ва азотли-кальцийли донадор ўғитларга ҳамда секин таъсир этувчи фосфорли ўғитларга қайта ишлашнинг иқтисодий самарадор, чиқиндисиз технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

#### **Тадқиқотнинг вазифалари:**

бойитилмаган фосфат хомашёси ва минераллашган массанинг нитрат кислота билан стехиометрик жиҳатдан меъёрдан ошган ҳолда парчаланиш жараёнини ўрганиш;

БФХ ва ММ парчаланиш маҳсулотларини нитрат кислота билан аммонийлашнинг чўктириш ва филтрлаш жараёнларига таъсирини ўрганиш; аммонийланиш даражасининг суюқ ва каттик фазаларнинг кимёвий таркибига таъсирини аниқлаш;

суюқ фазани суюқ ва донадор азотли-кальцийли ўғитларга қайта ишлаш жараёнини ўрганиш;

каттик фазани ҳар хил турдаги фосфорли ўғитларга қайта ишлаш жараёнини ўрганиш;

БФХ ва ММ ни суюқ ва донадор азот-кальций ва секин таъсир қилувчи фосфорли ўғитларга қайта ишлашнинг технологик схемасини, моддий оқим схемасини ва материал балансини ишлаб чиқиш;

БФХ ва ММ ларни суюқ азот-кальцийли ва секин таъсир қилувчи фосфорли ўғитларга қайта ишлаш самарадорлигининг техник-иқтисодий ҳисобларини амалга ошириш;

БФХ ва ММни қайта ишлаб, суюқ азот-кальцийли ва секин таъсир қилувчи фосфорли ўғитларга қайта ишлаш бўйича ишлаб чиқилган технологияни sanoat шароитида синовдан ўтказиш;

**Тадқиқотнинг объекти** бўлиб бойитилмаган фосфатли хом-ашё, минераллашган масса, нитрат кислота, аммиак газ, ЭФК, суюқ ва донадор азот-кальцийли ва фосфорли ўғитлар.

**Тадқиқотнинг предмети** бўлиб, паст навли фосфоритлар ва фосфоритларни бойитиш чиқиндиларини суюқ ва донадор азот-кальций ва фосфорли ўғитларга қайта ишлаш технологиялари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишини бажаришда рентгенографик, ИҚ-спектроскопия, сканерловчи электрон микроскопик таҳлил усулларидадан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

Марказий Қизилқум фосфоритларини нитрат кислота билан бойитиш натижасида ҳосил бўладиган чиқинди – минераллашган массани парчалаш жараёни кинетик тавсифлари аниқланди ҳамда бунда жараённинг фаолланиш энергияси 4,68 кЖ/мол ни ташкил этиши ва бу БФХнинг қиймати билан бир хиллиги, шунингдек улар ММ қаторида  $БФХ \leq МСК \leq МОФС$  энг кичиги эканлиги кўрсатиб ўтилган;

биринчи марта нитрат кислотали бўтқани газ ҳолатидаги аммиак билан рН 5-7 га қадар аммонийлаш орқали ММ ва БФХни нитрат кислотасида парчалаш маҳсулотларини суюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш ҳамда бунда бирданига икки турдаги – суюқ азот-кальцийли ва секин таъсир этувчи фосфорли минерал ўғитлар олиш мумкинлиги аниқланган;

ММ ва БФХ ни нитрат кислотаси билан парчалашнинг аммонийланган бўтқаси суюқ фазасини яхшиланган физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган кальций нитрат ва аммиакли селитрага муқобил бўлган аммиакли-кальцийли селитрага қайта ишлаш мумкинлиги кўрсатиб ўтилган;

Марказий Қизилқумнинг паст навли фосфоритлари ва уларни бойитиш чиқиндиларини  $P_2O_5$  миқдори катта ва секин таъсир этувчи фосфор шакллари бўлган турли хилдаги фосфорли ўғитларга қайта ишлашнинг чиқиндисиз, иқтисодий самарадор усуллари таклиф этилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

илк маротаба МҚ фосфоритларини нитрат кислотаси билан парчалаш маҳсулотларини ажратиш ҳамда бир пайтнинг ўзида битта технологик циклда икки турдаги ўғитлар – суюқ азот-кальцийли, секин таъсир этувчи ўғитли преципитат ва озуқавий тозаликдаги дикальцийфосфат олишнинг мақбул технологик кўрсаткичлари аниқланди;

ММ ва БФХни нитрат кислотаси билан парчалашнинг аммонийланган бўтқаси суюқ фазасини яхшиланган физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган донадор кальций нитратга, аммиакли селитрага муқобил, ёнғин ва портлаш

ҳавфи бўлмаган аммиакли-кальцийли селитрага қайта ишлашнинг мақбул технологик кўрсаткичлари аниқланди;

тозаланган ЭФК олиш орқали аммонийланган бўтқа қаттиқ фазасини утилизациялаш ҳамда унинг асосида олий навдаги аммофос, секин таъсир этувчи фосфор шакли бўлган аммофосфат ва  $P_2O_5$  миқдори катта бўлган бойитилган суперфосфат олишнинг мақбул технологик кўрсаткичлари аниқланди;

ММ ва БФХни суяқ азот-кальцийли ўғит, ўғитли преципитат, озуқавий тозаликкача тозаланган дикальцийфосфатга қайта ишлашнинг технологик схемалари, моддий оқим схемалари ишлаб чиқилди.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** Кимёвий, физикавий ва кимёвий таҳлиллар натижалари экспериментал ва тажриба-саноат шароитида тасдиқланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, у паст навли МК фосфоритлари ва уларни бойитиш чиқиндиларини саноат иқтисодиёти учун муҳим бўлган минерал ўғитлар – шўрланган ва кам шўрланган ерлар учун самарали суяқ азот-кальцийли ўғитлар ишлаб чиқаришда фойдаланиш мумкинлиги ҳақида илмий асос яратди.

амалий аҳамияти паст навли МК фосфоритлари ва уларни нитрат кислота билан бойитиш натижасида ҳосил бўлган чиқиндиларни қайта ишлаш технологияларини ишлаб чиқишда, аммиакланган бўтқани битта технологик циклда икки турдаги минерал ўғитларга ажратишнинг оптимал технологик параметрларини аниқлашдадир.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Паст навли фосфоритларни ва уларни нитрат кислота парчалаш орқали бойитиш чиқиндиларини қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий маълумотларга асосланиб:

ММ ва БФХни қайта ишлаш технологияси “Электрокимё завод” ҚК-АЖ томонидан экспериментал шароитда синовдан ўтказилди ва “Электрокимё завод” ҚК-АЖ нинг истиқболли, жорий қилинган ишланмалари рўйхатига киритилган (Электрокимё завод ҚК-АЖнинг 2023 йил 16 августдаги 147-сонли маълумотномаси). Натижада БФХ ва ММ ни бир технологик циклда шўрланган тупроқларга самарали таъсир этувчи суяқ азотли-кальцийли ва секин таъсир этувчи фосфорли ўғитларга айлантириш имконияти яратилди.

Аммонийланган суяқ фазани - суяқ азот-кальций ўғитини донадор маҳсулотга қайта ишлаш технологияси "Аммофос-Максам" АЖ томонидан саноат шароитида синовдан ўтказилди. Натижада шўрланган ва озгина шўрланган тупроқлар учун яхшиланган физик-кимёвий ва маҳсулот хусусиятларига эга донадор кальций нитратини ишлаб чиқаришни ташкил этиш мумкин бўлади.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 2 та халқаро ва 3 та республика миқёсида ўтказилган илмий-амалий конференцияларда муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Тадқиқот мавзуси бўйича жами 9 та илмий иш, жумладан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестацияси комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш бўйича тавсия этилган маҳаллий журналларда 2 та, хорижий журналларда 2 та мақола чоп этилган.

**Диссертация тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 112 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предмети тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилиниб, олинган натижаларнинг амалиётга жорий қилиниши, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертация ишининг **“Бирламчи фосфорли, суюқ ва донадор азот-кальцийли ўғитларни ишлаб чиқариш ва улардан фойдаланишнинг замонавий ҳолати”** деб номланган биринчи бобида кальцийнинг ўсимлик ҳаётидаги ўрни, суюқ азот-кальцийли ва бирламчи фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришга бўлган талаб ва кўламига, шунингдек мавжуд ишлаб чиқариш усулларига оид адабий манбалар таҳлили берилган. Фосфоритларни нитрат кислота билан парчалаш йўли билан минерал ўғитлар ишлаб чиқариш хронологиясини чуқур, танқидий таҳлил қилиш, нашр этилган материаллар асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилди.

Диссертация ишининг **“Тадқиқот объектлари ва усуллари”** мавзудаги II боби дастлабки хом ашёнинг хусусиятлари, тадқиқот усуллари ва кимёвий таҳлиллар ҳамда физик-кимёвий тадқиқотлар усулларига бағишланган.

Диссертациянинг III боби **“Марказий Қизилқумнинг бойитилмаган фосфатли хом-ашёси ва минераллашган массани нитрат кислота ёрдамида парчаланишини ўрганиш”** минераллашган масса (ММ) ва нитрат кислота билан бойитилмаган фосфат хомашёси (БФХ, фосун) асосида нитрат кислота пулпасини олишнинг оптимал технологик кўрсаткичларини белгилашга бағишланган. ММ дан фойдаланиш ва унинг хоссалари ҳақидаги маълумотлар жуда чекланган. Ушбу маълумотларни тўлдириш учун БФХ ва ММ композициялари бўйича адабиёт маълумотлари батафсил таҳлил қилинди. Аниқланишича, фосфорит унининг таркиби қуйидагича 16,44-18,78%  $P_2O_5$ , 45,76-48,62%  $CaO$ , 1,00-1,82%  $MgO$ , 0,78-2,47  $Fe_2O_3$ , 1,10-2,85%  $Al_2O_3$ , 3,02-17,55%  $CO_2$ , 1,70-2,17%  $F$  ва 2,51-2,93 кальцийли модулга эга. Минераллашган масса таркиби (масс. %): 11,73-14,71%  $P_2O_5$ , 40,80-43,99%  $CaO$ , 0,53-1,44%  $MgO$ , 0,53-1,44%  $Fe_2O_3$ , 1,04-1,37%  $Al_2O_3$ , 12,84-19,20%  $CO_2$ , 1,30-1,91  $F$  ва 2,78-3,34 ва 2,78-3,34 кальцийли модулдан ташкил топган.

Тадқиқот учун қуйидагича таркибга эга бўлган БФХ дан фойдаланилди (масс. %):  $P_2O_5$ -16,97;  $CaO$  – 47,02;  $MgO$  – 1,48;  $Fe_2O_3$  – 1,28;  $Al_2O_3$ - 1,21;  $CO_2$  – 15,44;  $SO_3$  – 1,95;  $F$ - 1,92 3,17. в.б. – 6,99,  $H_2O$  – 0,90 ва ММ tarkibi (mass. %):  $P_2O_5$ -12,86;  $CaO$  – 42,80;  $MgO$  – 0,80;  $Fe_2O_3$  – 1,37;  $Al_2O_3$ - 1,17;  $CO_2$  – 12,81;  $SO_3$  – 2,00;  $F$ - 1,85 кальцийли модул билан 3,17; в.б. – 11,89,  $H_2O$  – 0,89. ММ нинг фракцион кимёвий таҳлили шуни кўрсатдики, асосий фракциялар +7 мм ва -2 мм, жами 74,72% ни ташкил қилади.  $P_2O_5$  таркиби +7 мм фракция учун 14,33% дан -2 - +1 мм фракция учун 11,55% гача камаяди ва -1 мм фракцияда ортади.  $P_2O_5$  нинг максимал миқдори +7 мм ва -1 мм фракцияларда мавжуд.  $CaO$  нинг ўртача миқдори 40-43% ни ташкил қилади.

Истиснолар -7 - +5 мм ва 1 - +0,5 мм фракциялардир, бу эрда минимал СаО миқдори мос равишда 36,79% ва 36,90% ни ташкил қилади. Максимал СаО миқдори -0,5 мм фракцияда кузатилади, бу 48,15% ни ташкил қилади. СО<sub>2</sub> нинг максимал миқдори -0,5 мм фракцияларда кузатилади ва 16,31% ни ташкил қилади.

### 1-жадвал

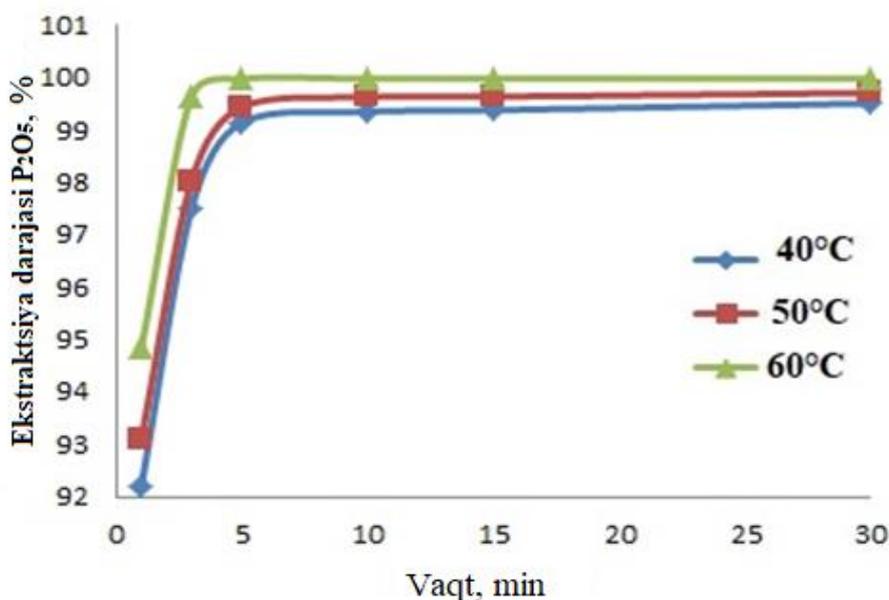
#### Минераллашган массанинг фракцион кимёвий таркиби

№	ММнинг фракцион таркиби	Фракция таркиби, %	Кимёвий таркиби, масс, %		
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	СаО	СО <sub>2</sub>
1	+7	21,99	14,33	41,84	10,68
2	-7÷+5	6,86	13,65	36,90	13,99
3	-5÷+4	4,91	9,42	40,29	9,37
4	-4÷+3	6,42	11,08	41,38	11,06
5	-3÷+2	7,09	11,61	43,96	11,57
6	-2÷+1	13,58	11,55	43,40	11,56
7	-1÷+0.5	12,73	13,24	36,79	13,28
8	-0.5÷0	26,42	16,33	48,15	16,31

ММ нинг 40% нитрат кислота билан парчаланишининг кинетик тадқиқотлари 105% кислота тезлигида ва 40, 50 ва 60 ° С ҳароратда , доимий аралаштириш тезлигида амалга оширилди. Олинган натижалар 1-расмда кўрсатилган.

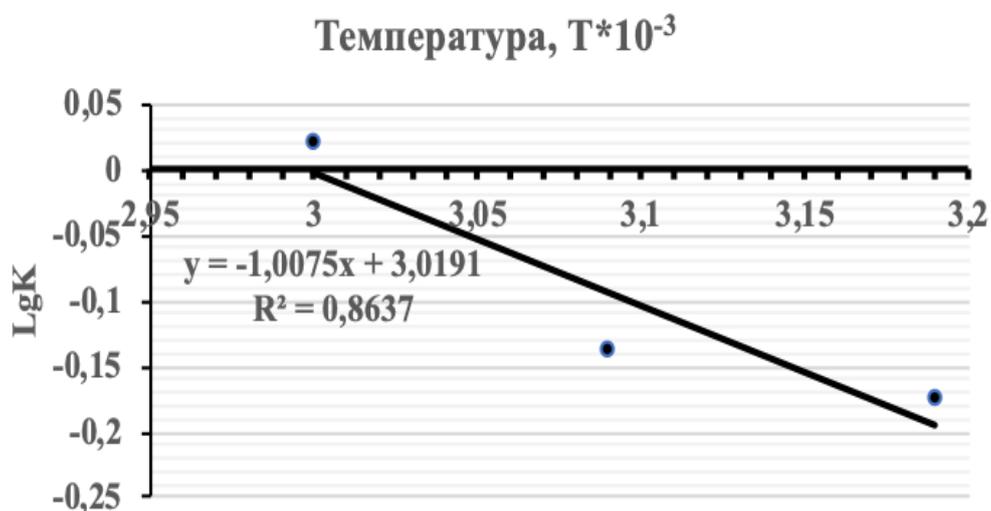
Бундай шароитларда СаО нинг экстракцияси даражаси P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> дан паст бўлади ва 97,41-98,13% ни ташкил қилади, бу ММ таркибида калций сульфат мавжудлиги билан изоҳланади. Ҳароратнинг ошиши К<sub>парч</sub> нинг ортишига олиб келади.

Бунда реакция тезлиги ўртача константаси 313, 323 ва 333 К ҳароратлар учун мос равишда 0,959001 дан 1,025388; 1,374701гача ортади.



1-расм. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> экстракциясида жараён давомийлигига ҳароратнинг таъсири

$\lg(1/1-K_{\text{парч}})$  нинг  $\tau$  га боғлиқлигининг тўғри чизиқли табиати парчаланаш жараёнининг биринчи тартибдаги тенгламаси бўйича кетишини билдиради. Реакция тезлиги константасининг ҳароратга боғлиқлиги Аррениус (2-расм) тенгламасига бўйсунди.



**2-расм. lgK ни 1/T га боғлиқлиги**

Реакция тезлиги константаларининг белгиланган қийматларига асосланиб, жараённинг фаолланиш энергияси  $E_a$  аниқланди. Тахминий активланиш энергиясининг қиймати  $E_a$  1,66 ккал/мол ёки 6,97 кЖ/мол га тенг (2-жадвал). Бу БФХ (4,56 кЖ/мол) билан бир хил. Олинган маълумотлар нафақат БФХнинг, балки Марказий Қизилқумнинг ММ фосфоритларининг ҳам реакцияга киришиш қобилиятини юқори эканлигини кўрсатади.

**2-жадвал**

**Активланиш энергиясининг ҳароратга боғлиқлиги**

T, K	1/T·10 <sup>-3</sup>	Активланиш энергиясининг ҳароратга боғлиқлиги		Активланиш энергиясининг ўртача қиймати	
		$E_a$ , ккал/мол	$E_a$ , кЖ/мол	$E_a$ .ўрт., ккал/мол	$E_a$ .ўрт., кЖ/мол
313	3,2	1,66	6,97	4,68	19,56
323	3,1				
323	3,1	7,71	32,23		
333	3,0				

Минерал ўғитлар ишлаб чиқариш жараёнига БФХ ва ММдан фойдаланиш учун нитрат кислотанинг юқори концентрасияларида уларнинг парчаланаш жараёнлари ўрганилди. БФХ ва ММ нинг 40% ли нитрат кислота билан парчаланшига стехиометрия меъёрларига кўра 100% дан 150% гача бўлганда фосфоритларнинг нитрат кислота ёрдамида парчаланши учун белгиланган оптимал жараён параметрлари ўрганилди. Олинган маълумотлар 3-жадвалда келтирилган.

**БФХ ва ММдан иборат нитрат кислотали пулпанинг кимёвий таркибига 40% ли нитрат кислота меъерининг таъсири**

№	HNO <sub>3</sub> %	Кимёвий таркиби, масс. %			
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>БФХ</b>					
1	100	6,95	20,58	1,01	60,27
2	105	6,64	19,87	0,97	58,19
3	110	6,34	19,20	0,92	56,23
4	125	5,50	17,35	0,81	50,81
5	150	4,57	14,46	0,68	42,34
<b>ММ</b>					
6	100	4,76	15,63	0,95	45,77
7	105	4,66	15,27	0,93	44,72
8	110	4,56	14,92	0,91	43,69
9	125	4,27	13,89	0,85	40,68
10	150	3,56	11,57	0,71	33,88

Жадвалдан кўриниб турибдики, 40% нитрат кислота нормасининг ошиши билан фосфат хом ашёсининг асосий таркибий қисмларининг таркиби камаяди. Шундай қилиб, БФХнинг парчаланиши вақтида P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> миқдори таркиби 6,95% дан 100% стехиометрия меъёрида 150% да эса 4,57% гача, CaO миқдори 20,58% дан 14,46% гача, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,01% дан 0,68% га камаяди.

Бу ҳолат ММ нинг парчаланиш жараёнида ҳам кузатилади. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>нинг миқдори 4,76% дан 3,56% гача, CaO 15,63% дан 11,57% гача ва R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,95% дан 0,71% гача ўзгаради.

Нитрат кислотанинг меъёрини ошиши ҳам калций нитрат таркибининг пасайишига олиб келади. Кислота меъерининг ортиши пулпадаги кальций нитратнинг миқдори пулпада 100% да 60,27% дан 42,34% гача камаяди, шунингдек кислотанинг меъёри 150% лигида БФХ нинг ва ММ нинг парчаланишида 45,77% дан 33,88% га камаяди.

Натижалар шуни кўрсатдики, нитрат кислота меъеридан қатъи назар, ҳосил бўлган қуйқа амалда ажралмайди ва филтрланмайди у ҳолда филтр сифатида “кўк лента” филтр қоғозидан фойдаланилганда рН 6,5-7 да пулпа учун филтрлаш тезлиги 514 кг/м<sup>2</sup>соатни, филтрат учун 348 кг/м<sup>2</sup>соатни ни ва куруқ қолдиқ 152 кг/м<sup>2</sup>соатни ташкил қилади. Филтр сифатида саноат филтри матосидан фойдаланганда пулпа, филтрат ва куруқ қолдиқ учун филтрлаш тезлиги кескин ошади ва матога қараб пулпа учун 1200-1500 кг/м<sup>2</sup>соатга етади.

ММ парчаланиши учун стехиометрик жиҳатдан 105% нитрат кислота олинган аммонийланган қуйқани ажратиш ва қуйқани рН 6,5-7 гача аммонийлаш натижасида калций нитрат эритмаси ва ўғит чўкмаси бўлган филтрат олинди.

Суюқ фазанинг кимёвий таҳлили кислотали филтратда 4,08%  $P_2O_5$  мавжудлигини ва рН 5-7 да эса йўқлигини кўрсатди. СаО миқдори рН 3; 5,2 ва 7,2 да мос равишда 12,52% дан 9,12%, 8,65% ва 7,26% гача камаяди.

Нитрат кислота пулпасидан олинган ва рН 3; 5,2 ва 7,2 гача нейтралланган қаттиқ фазанинг кимёвий таҳлили ювиш ва қуритишдан кейин  $P_2O_5$  ва СаО нинг таркиби 4-жадвалда келтирилган.

Жадвалдан кўришиб турибдики, пулпа рН нинг ортиши билан қаттиқ фазадаги  $P_2O_5$  миқдори ортади ва рН 3 да 19,95%, рН 5,2 да 2,23% ни ва рН 7,2 да 21,29% ташкил қилади.

#### 4-жадвал

#### Аммонийлашдан кейинги қаттиқ фазанинг кимёвий таркиби

№	рН	Кимёвий таркиб, масс. %				$P_2O_5$ ўзлаш.	$CaO$ ўзлаш.
		$P_2O_5$ умум.	$CaO$ умум.	$P_2O_5$ ўзлаш.	$CaO$ ўзлаш.	$P_2O_5$ умум. %	$CaO$ умум. %
1	3	19,95	32,12	14,13	23,88	70,83	74,34
2	5,2	20,23	33,65	13,91	30,21	68,74	89,78
3	7,2	21,29	34,26	15,56	31,42	73,08	91,71

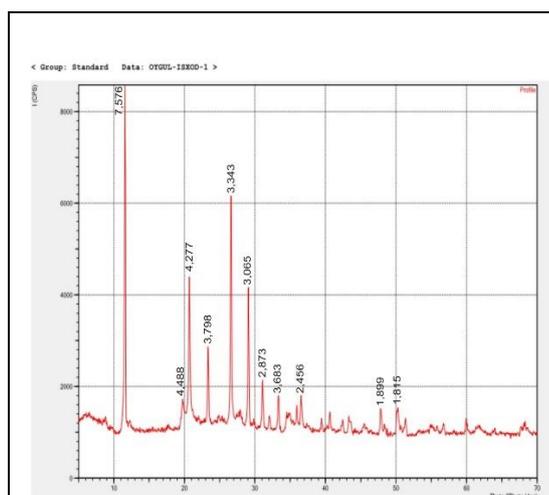
Ушбу кўрсаткичларда СаО миқдори рН 3; 5,2 ва 7,2 учун мос равишда 32,12%, 33,65% ва 34,26% ни ташкил қилади. Шунга кўра, қаттиқ фазада  $P_2O_5$  ва СаО нинг ютиладиган шакллари нинг улуши ҳам ортади. Бу чўкиндидаги рН ортиши билан дигидрат дикальцийфосфат миқдори ортиб боришини кўрсатади.

Кимёвий таҳлиллар натижаларининг тўғрилигини тасдиқлаш учун суюқ ва қаттиқ фазаларнинг элементар таҳлили ўтказилди, унда суюқ фазада 105000 ppm калций, 18100 ppm фосфор, 4580 ppm алюминий, 797 ppm темир борлиги аниқланди. Бошқа элементларнинг мавжудлиги аҳамиятга эга эмас.  $P_2O_5$  ва СаО бўйича таҳлил натижалари 5-жадвалда кўрсатилган.

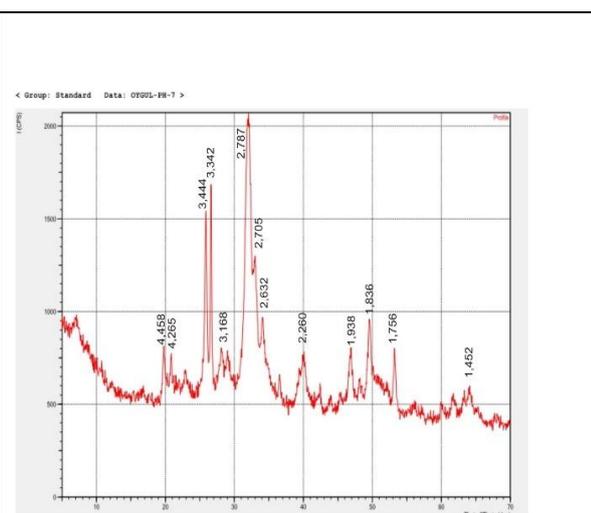
Кислотали пулпанинг қаттиқ фазасининг рентгенограммасида калцийдигидросульфат, калцийкремнефторид, табиий кварц, кальций фторфосфатларга хос эримайдиган қолдиқларга тегишли пиклар мавжуд (3-расм). рН 7,2 да олинган қаттиқ фаза рентгенограммасида юқорида келтирилган бирикмалардан ташқари калций фторид, темир ва алюминий дигидрат фосфатлар, кремний оксид ва калций гидрофосфатлар мавжуд, аммонийлаш жараёнида қатор реакцияларнинг бориши асосан нитрат кислотали пулпанинг филтрлаш жараёнини яхшилайдиган дикальцийфосфат дигидратни кўрсатади (4-расм).

**P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ва СаО бўйича кислотали ва аммонийланган суюқ фазанинг  
элементар таҳлил маълумотлари**

№	Компонент	Кимёвий таркиби, масс. %			
		Даствлабки	pH 3	pH 5,2	pH 7,2
1.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,15	0,28	0,40	0,055
2.	СаО	14,7	10,5	10,8	8,43



**3-расм. Кислотали пулпадан ажратилган қаттиқ фаза рентгенограммаси**



**4-расм. pH 7,2 да қаттиқ фаза рентгенограммаси**

Кислотали фазадаги P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ва СаО нинг кимёвий таҳлил натижалари усқунанинг натижалари билан мос келди.

Тўртинчи боб **“Нитрат кислота қуйқасини аммонийланиш маҳсулотларининг суюқ ва қаттиқ фазаларини қайта ишлаш жараёнларини ўрганиш”** БФХ ва ММ ни нитрат кислота билан қайта ишлаш ва парчаланиш маҳсулотларини аммонийлаб азотли ва фосфорли ўғитларга ажратиш қайта ишлаш технологик тадқиқотларга бағишланган.

ММ ва НФС ни нитрат кислота билан парчалаш жараёнининг кимёвий ва технологик тадқиқотлари суюқ азот-калций ўғитлари ва преципитат ўғитини ишлаб чиқариш билан қайта ишлашнинг технологик схемасини ишлаб чиқишга имкон берди (5-расм). Технологик жараён қуйидаги босқичлардан иборат:

- форреакторда 57% ли нитрат кислота билан ММ ёки БФХ декаרבонизацияси;

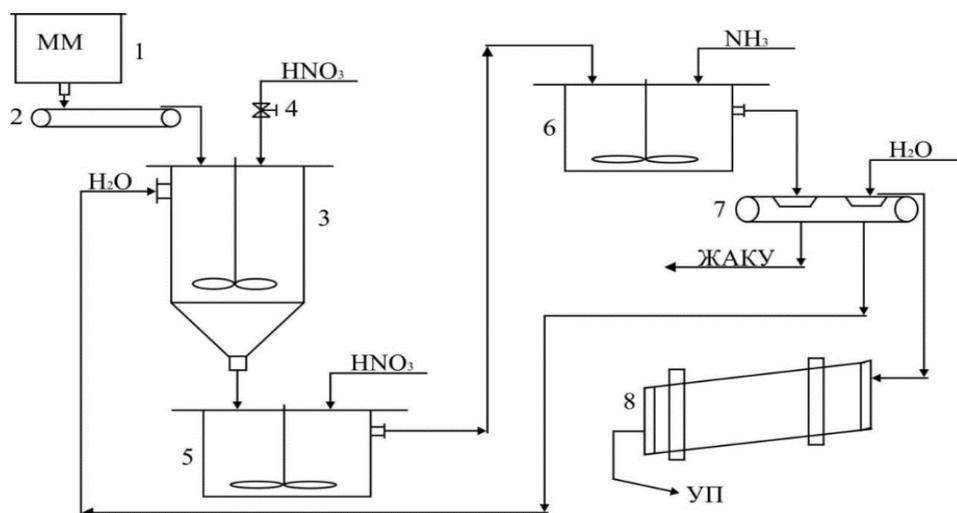
- сув ва 57% нитрат кислотанинг қолган қисмини жами 40% нитрат кислота ҳосил қилиш билан киритиш;
- ММ ёки БФХ нинг 40% нитрат кислота билан қўшимча парчаланиши;
- нитрат кислота пулпасини аммиак газини билан нейтраллаш;
- аммонийланган нитрат кислотали қуюқани сууюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш;

ММ ва БФХ ни нитрат кислота билан парчалаш технологиясининг иккинчи тури сууюқ азот-калцийли ўғитлар ва халал қилувчи қўшимчалардан тозаланган чўкма олишдан иборат бўлиб, қуйидаги босқичларни ўз ичига олади:

- форреакторда 57% ли нитрат кислота билан ММ ёки БФХ декарбонизацияси;
- сув ва 57% нитрат кислотанинг қолган қисмини жами 40% нитрат кислота ҳосил қилиш билан киритиш;
- ММ ёки БФХ нинг 40% нитрат кислота билан қўшимча парчаланиши;
- нитрат кислота пулпасини аммиак газини билан рН 2,5-3 гача нейтраллаш;
- аммонийланган нитрат кислотали қуюқани сууюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш;
- сууюқ фазани газсимон аммиак билан рН 6.5-7гача қўшимча аммонийлаш;
- аммонийланган қуюқани сууюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш;
- чўкиндини ювиш ва қуритиш;

Икки турда ҳам сууюқ фаза сууюқ азот-калций ўғитлар (САКЎ) бўлиб, улар гранулаланган калций нитрат ва аммоний калций селитрасига айлантирилиши мумкин.

Қаттиқ фаза - преципитат ўғитини десульфатланган ЭФК олишда, концентранган фосфор ва мураккаб азот-фосфорли ўғитларни ишлаб чиқариш учун ишлатилиши мумкин.



**5-расм. САКЎ ва преципитат ўғитини ишлаб чиқариш билан ММни қайта ишлашнинг асосий технологик схемаси**

Кўшимчалардан тозаланган преципитат оксидларини, калций фторидни, кремний оксидни ёки тозаланган дикалцийфосфат олиш ва нитрат кислотали қуйқани нейтраллаш 2 босқичда амалга оширилди. Биринчи босқичда қуйқа рН 2,5-3 гача аммонийланган, центрифугалаш орқали суюқ фазага ва фосфатли қуюқкага ажратилган. Фосфат шлакини фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришда фойдаланиш мумкин.

Суюқ фаза рН 6,5-7 гача аммонизация қилинди ва тайёр ўғит – САКЎ олинди. Бунда қаттиқ фазада озукавий даражагача тозаланган дикалцийфосфат мавжуд.

САКЎ ва ўғит ишлаб чиқариш технологик схемаси, БФХ ва ММ ни нитрат кислота билан қайта ишлаш ва ҳар хил турдаги азотли ва фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришнинг блок-схемаси таклиф қилинган.

рН 6,5-7 бўлган суюқ фаза суюқ азотли калцийли ўғит бўлиб, аммоний калций нитрат (АКН), гранулаланган калций нитрат (ГКН) га қайта ишланиши мумкин.

Қаттиқ фаза преципитат ўғитини бўлиб, уларни қўллаш орқали сульфатсизланган ЭФК, аммофос, аммофосфат, шунингдек монодикалцийфосфат ва бошқа секин эрувчан хусусиятга эга фосфор тутган фосфорли ўғитлар олиш мумкин.

БФХ ва ММ ни нитрат кислота билан парчаланишидан САКЎ, ўғит пресипитати, дикальций фосфат ишлаб чиқариш учун материал оқимлари ва материал баланслари схемалари келтирилган.

Ҳосил бўлган САКЎ да азот миқдори кам бўлганлиги сабабли узоқ масофаларга ташишда самарали эмас ва мавсумий ўғит ҳисобланади. Ҳосил бўлган САКЎ да азот миқдори кам бўлганлиги сабабли узоқ масофаларга ташишда самарали эмас ва мавсумий ўғит ҳисобланади. Ушбу камчиликларни бартараф этиш учун улардан гранулаланган калций нитратини олиш бўйича тадқиқотлар олиб борилди, бу тажриба ускунаси иситиш мосламаси бўлган реактор, насос ва диаметри 0,8 м бўлган барабан-гранулятор-қуритгич (БГҚ) аппаратидан иборат бўлган узунлиги 3 м, қиялик бурчаги 3°С ва соатига 50 кг маҳсулот унумдорлик билан ишлайди. Калций нитрат эритмаси сифатида биз ММ нинг 40% ли нитрат кислота билан стехиометрик 105% ли парчаланиши натижасида олинган, рН 6,5-7 ва зичлиги 1,55 - 1,65 г/см<sup>3</sup> гача аммонийланган САКЎ дан фойдаланилган.

САКЎ эритмаси реакторда намлиги 15-20% гача буғланади, эритманинг оғирлиги бўйича 5-7% ММ кристалланиш маркази сифатида киритилади, аралаштирилади ва насос ёрдамда БГҚ аппаратининг пневматик форсункасига юборилади. Ёстиқ сифатида нитроаммофоснинг майда фракциясидан фойдаланилган.

БГҚ аппаратининг ишлаши учун оптимал технологик параметрлар ўрнатилди: кириш жойидаги чиқинди газларининг ҳарорати 350-400°С, чиқиш жойида 110-115°С, маҳсулот қатламидаги ҳарорат 105-110°С эканлигини кўриш мумкин.

350°С дан паст ҳароратларда маҳсулот намликни ўз ичига олади ва катта бўлақларга тўпланади ва БГҚ деворларига ёпишади.

Газнинг кириш қисмида ҳарорати 350-400°C бўлиб, жараён ҳеч қандай қийинчиликсиз, самарали давом этади. Натижада, 2-4 мм ўлчамдаги гранулалар ҳосил бўлади, уларнинг нисбати 95% дан ошади. Кичик (2 мм дан кам) фракциянинг улуши 4% дан ошмайди.

"Аммофос-Максам" ОАЖда саноат шароитида суяқ азот-калций ўғитларини гранулалаш босқичининг саноат синовлари ўтказилди.

Калций нитрат эритмасини тайёрлаш учун оҳактош ишлатилган (масс. %): CaO - 47,5; MgO-0,9; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1,0; CO<sub>2</sub> - 38,3; н.о. - 7,3; н.о. - 5,0 ва 99,0% ли HNO<sub>3</sub>.

Калций нитрат пулпасини тайёрлаш ЭФК-4 цехининг экстракторида амалга оширилди. 90 тонна оҳактош 200 тонна сувда пулпаланган ва 110 тонна азот кислотаси билан парчаланган. Олинган пулпа таркибида: 32,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 11,1% CaO, 0,5% эркин нитрат кислота, рН - 2,1, эритма зичлиги 1,31 г/см<sup>3</sup>, пулпа зичлиги 1,32 г/см<sup>3</sup> тенг эканлигини кўриш мумкин. Олинган пулпа юқори тезликда ишлайдиган аммонизатор-буғлантирувчида (ТАБ) аммиак гази билан зарарсизлантирилди. Калций нитрат эритмаси ва аммиакнинг оқим тезлиги нисбатини тартибга солиш ТАБ аппаратида аммиак етказиб беришни ўзгартириш ва пулпанинг рН қийматини ўзгартириш орқали амалга оширилди. Пулпа рН = 6,8 га қадар нейтраллаштирилди ва калций нитратининг хусусиятларини яхшилаш, оптимал грануляция ва қуриштириш шароитларини таъминлаш учун инерт ташувчи - кристалланиш маркази сифатида пулпа ичига 10 тонна оҳактош киритилди. 33,5% калций нитрат, 11,8% CaO<sub>умум.</sub>, зичлиги 1,36 г/см<sup>3</sup> 11,5% CaO сув ўз ичига олган ва рН 5,9 бўлган пулпа барабанли буғлатиш мосламасида (ББМ) буғлатилди. 1,55-1,65 г/см<sup>3</sup> зичликдаги буғланган эритма барабан грануляторининг (БГК) пневматик форсункаларига ва бир вақтнинг ўзида ёқилғи газлари билан бирга берилди. Ҳаво сарфи 10-12 минг м<sup>3</sup>/с 2,7-3,3 атм. босим остида ва ускунага киришдаги ҳарорат 400-450°C, чиқишдаги ҳарорат 105-115°C, ускунадаги маҳсулот ҳарорати 105-110°C, транспортировка тасмасидаги ҳарорат 25-27°C ни ташкил этади.

Донадор калций селитраси 43 тонна ишлаб чиқарилди. Олинган донадор тайёр маҳсулот қуйидаги сифат кўрсаткичлари билан тавсифланади: CaO га нисбатан калций нитратининг масса улуши 32-33,3%; умумий азотнинг масса улуши 14-15%, аммиакдаги азотнинг масса улуши 0,9-1,05%; сувнинг масса улуши 0,4-0,6%, эримайдиган қолдиқнинг масса улуши 0,5%дан кўп эмас, гранулометрик таркиби: масса улуши 4 мм дан катта; 2 дан 4 мм гача 99%; от 2 до 4 мм 99%; 1 мм дан кам, гранулалар мустаҳкамлиги 8-9 МПа; сочилувчанлиги 100%; қуйма оғирлиги: - зичланмаганда 1,08 т/м, зичланганда 1,15 т/м. Олинган донадор калций нитрат 1 йил сақланганидан кейин ёпишмайди ва 100% сочилувчанликни сақлайди.

Аммиакли селитра энг самарали азотли ўғитлардан биридир. Шу билан бирга, уни ишлатиш сақлаш пайтида унинг қотиб қолиши ва ёнғин ва портлаш хавфининг ошиши билан боғлиқ бир қатор муаммолар билан боғлиқ.

ММ ва БФХ нитрат кислота билан юқори кислота муҳитда парчаланганда, аммонийлангандан сўнг, калций нитрат ва аммоний нитрат эритмалари ҳосил бўлади. Азот миқдори 28% бўлган азотли ўғит олиш учун нитрат кислота миқдорини ошириш керак.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3$  нисбатининг ўғитдаги азот миқдорига ва ММ нинг нитрат кислота билан парчаланишида нитрат кислотанинг керакли меъёрига таъсири 6-жадвалда келтирилган.

**6-жадвал**

**$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3$  нисбатининг аммиак-калцийли ўғит олишда азот миқдорига ва нитрат кислота меъёрига таъсири**

№	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3$	N, %	Нитрат кислота меъёри, %
1	1:1	26,04	175
2	1:1,34	27,33	200
3	1:1,54	27,95	215

Жадвалдан кўришиб турибдики, таркибида 26-28% азот тутган азотли ўғит олиш учун қуйидаги  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3 = (1,34-1,54)$  нисбатни сақлаш ёки 200-215% нормадаги 57%ли нитрат кислота билан ММ ни парчалаш, сўнгра рН 6,5-7 гача аммонийлаш керак.

Олинган ўғит – аммиак-калцийли селитра таркибида азотнинг миқдори жиҳатидан (- 6,2%) аммиакли селитрадан бир оз паст, бироқ ёнғин ва портлаш хусусияти бўйича хавфсизлик жиҳатдан устундир, шунинг учун уни транспортировка қилишда, ундан фойдаланишда қўриқлаш шарт эмас, чунки ўғит таркибида 28 % дан кам азот тутган бўлса, у ҳолда бундай ўғит тез алангаланувчанлик ва портлаш хавфини йўқотади.

Преципитат ўғити таркибида 12,13%  $\text{P}_2\text{O}_5$  ва 17,09%  $\text{CaO}$  тутган майда кристалл кукун ҳолида бўлиб, ундан аммофос, аммофосфат ва монодихлоридфосфат ишлаб чиқаришда экстракцион фосфор кислотани сульфатсизлантириш ва фторсизлантиришда фойдаланиш мумкин.

Фосфоркислотали-гипс пульпасидан сульфатлар ва фторни чўктириш  $\text{SO}_3$  нинг боғланиши ва  $\text{CaF}_2$  ҳосил бўлиши учун преципитат ўғитининг 100-200%  $\text{CaO}$  умумий меъёрида амалга оширилди. Филтрлашдан 30 дақиқа олдин узлуксиз аралаштириб турилган ҳолда преципитат ўғити даги  $\text{CaO}$  нормасига 100-200% и  $\text{SO}_3$ ни боғлаш ва  $\text{CaF}_2$  нинг ҳосил бўлиши учун преципитат ўғитига фосфоркислотали-гипс пульпаси қўшилди. Олинган натижалар 7-жадвалда келтирилган.

Ўғит преципитатининг экстракцион пулпага киритилиши олинган фосфор кислотасида  $\text{SO}_3$  ва F ни чўктириш учун экстракция пулпасига ўғит чўкмасининг 100% нормасини киритиш  $\text{P}_2\text{O}_5$  миқдорини 20,15% дан 20,66%

гача оширади. Шу билан бирга,  $\text{SO}_3$  миқдори 2,22% дан 0,57% гача, фтор эса 1,32% дан 0,38% гача камаяди.

7-жадвал

**Преципитат ўғити нормаларига мувофиқ ЭФКнинг кимёвий таркибини ўзгариши**

№	СаО нормаси ПЎ, %	ЭФКнинг кимёвий таркиби, масс. %		
		$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	F
1	---	20,15	2,22	1,32
2	100	20,66	0,57	0,38
3	120	20,95	0,53	0,35
4	140	21,02	0,50	0,34
5	160	21,09	0,47	0,33
6	180	21,17	0,45	0,32
7	200	21,24	0,44	0,32

Сульфатлар ва фторнинг чўкиши учун ПЎ нормаси 200% СаО га ошганда, кислотадаги  $\text{P}_2\text{O}_5$  миқдори 21,24% ни ташкил қилади ва  $\text{SO}_3$  миқдори 0,44% гача, фтор 0,32% гача камаяди.

Олинган ЭПКни аммофосга қайта ишлаш камида 12,0% азот ва камида 52,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$  бўлган юқори сифатли аммофос олиш имконини беради; аммофос ва аммофосфат пулпаларига ПЎ киритиш орқали азот-фосфорли комплекс ўғитларни олиш мумкин; суперфосфатга киритиш орқали композициядан монодикальций фосфат - фосфорнинг секин эрийдиган шакли бўлган ўғитларни олиш мумкин.

Амалга оширилган техник ва иқтисодий ҳисоб-китоблар ММ қайта ишлашнинг юқори рентабеллигини кўрсатади. Завод қийматида 1 тонна минераллашган массани қайта ишлашдан 3076 кг САКЎ ва 204 кг преципитат ўғит ҳосил бўлган. САКЎ ва  $\text{P}_2\text{O}_5$  даги азотни сотишдан олинган соф фойда 1841,025 минг сўм, преципитат ўғит таркибидаги бозор баҳосида 1431,333 минг сўмни ташкил этади. 10 минг тонна ММ қайта ишлашда 14,313 миллион сўм тежалади.

**ХУЛОСА**

1. Илмий тадқиқотлат учун фойдаланилган Марказий Қизилқум фосфоритларини бойитиш чиқиндиси ҳисобланган ММ ва БФХнинг кимёвий таркибини таҳлил қилиш асосида  $\text{P}_2\text{O}_5$ , СаО ва бошқа компонентларнинг таркибидаги ўзгаришлар аниқланди ва ММ ни фракцион кимёвий таҳлили ўтказилди.

2. ММнинг 40% ли нитрат кислота билан 105% ли нормасида ва 40, 50 ва 60°C ҳароратларда парчаланишининг кинетик тадқиқотлари шуни кўрсатдики, ММнинг парчаланиши, БФХ каби, юқори тезликда боради ва амалда 5-10 дақиқа вақтда яқунланади. Реакция тезлиги константаси 313, 323 ва 333 К ҳароратларда мос равишда 0,959001 дан 1,025388 ва 1,374701 гача

ортади. Парчаланиш жараёни биринчи тартибли тенглама бўйича боради ва тезлик константасининг боғлиқлиги Аррениус тенгламасига бўйсунди. Фаолланиш энергияси 4,68 кЖ/мол, БФХ ники каби 4,56 кЖ/мол ни ташкил этади.

3. БФХ ва ММ ни юқори (100-150%) нормада 40% ли нитрат кислота билан парчалаш натижасида олинган нитраткислотали пулпасининг кимёвий таркиби аниқланди ва хосил бўлган азотфосфорнитрат кислотаси пулпаси амалда қатламларга ажралмайди ва филтрланмайди, шунингдек  $P_2O_5$  миқдори кислотанинг 100 ва 150% гача ўзгаришига мос равишда БФХ учун 6,95% дан 4,57% гача ва ММ учун 4,76% дан 3,56% гача ўзгаради.

4. Биринчи марта МК фосфоритларини нитрат кислотаси билан парчалаб олинган маҳсулотларини азотфосфоркислотали пулпани аммиак билан чукур аммонизация қилиш усули билан суюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш мумкинлиги аниқлаган. Натижада олинган калций гидрофосфат дигидрат каби аммоний нитрат филтрация тезлигини оширишга ёрдам беради. Кислотали пулпанинг рН қийматини рН 6,5-7 га ошириш “кўк тасма” филтр қоғозидан фойдаланганда пулпа учун филтрация тезлигини 514 кг/м<sup>2</sup>·соат, филтрат учун 348 кг/м<sup>2</sup>·соат ва куруқ қолдиқни 152 кг/м<sup>2</sup>·соатгача оширади ва саноат филтрли матолардан фойдаланиш пулпа филтрлаш тезлигини 1200-1500 кг/м<sup>2</sup>·соатгача оширади.

5. Биринчи марта шўрланган тупроқлар учун самарали суюқ калций-азотли ўғитлар ва секин таъсир қилувчи фосфорли ўғит - преципитат ўғитини ишлаб чиқариш учун азот кислотаси билан МК фосфоритларини битта технологик циклда қайта ишлаш жараёнини фаоллаштириш имконияти яратилди.

6. САКЎ, преципитат ўғити ва тозаланган кальцийгидрофосфат дигидратини олиш учун БФХ ва ММни нитрат кислота билан қайта ишлашнинг технологик схемаси, материал оқимларининг диаграммаси ва моддий баланси ишлаб чиқилган. Ишлаб чиқилган технология “Электрокимзавод” АЖда тажриба шароитида синовдан ўтказилди.

7. Аммонизацияланган нитрат кислотали экстракт маҳсулотларини кейинги қайта ишлаш бўйича олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, улардан донатор калций нитрат, ЭФК сульфатларидан тозаланган аммоний калций селитраси, монодикальций фосфат, бойитилган суперфосфат, юқори сифатли аммофос,  $P_2O_5$  ни ўзлаштирувчи миқдори юқори бўлган аммофосфат олиш мумкин.

8. Техник ва иқтисодий ҳисоб-китоблар ММ ва БФХ ни бир технологик циклда икки турдаги ўғитларга қайта ишлаш бўйича ишлаб чиқилган техник ечимнинг юқори рентабеллигини кўрсатади. 10 минг тонна ММни қайта ишлашдан олинган иқтисодий самара 14,313 миллион сўмни ташкил этади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD. 03/30.11.2021.Т.55.06 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ УРГЕНЧСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ  
УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**ЗУЛЯРОВА НИГОРА ШАРАФИДДИНОВНА**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕОБОГАЩЕННОГО  
СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ  
ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ НА ЖИДКИЕ И  
ГРАНУЛИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ**

**02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе**

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

**Ургенч – 2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2022.1.PhD/T2607

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме) размещен на веб-странице Научного совета в информационно-образовательном портале «Ziyounet» ([www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz)).

**Научный руководитель:** **Бобокулова Ойгул Соатовна**  
доктор философии по техническим наукам, доцент

**Официальные оппоненты:** **Султонов Боходир Элбекович**  
доктор технических наук, профессор

**Аташев Элёр Аташевич**  
доктор философии по техническим наукам, доцент

**Ведущая организация:** **Наманганский инженерно-технологический институт**

Защита диссертации состоится « 27 » мая 2024 г. в « » часов на заседании Научного совета PhD. 03/30.11.2021.Г.55.06 по присуждению научных степеней при Ургенчском государственном университете по адресу: 220100, Узбекистан, город Ургенч, ул. Х.Алиджана, 14. Тел.: (998 62) 224-67-00, факс: (99862) 224-66-16, [www.urdu.uz](http://www.urdu.uz), e-mail: [info@urdu.uz](mailto:info@urdu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ургенчского государственного университета (зарегистрирован за № ) 220100, город Ургенч, улица Х.Алиджана, 14. Тел.: (99862) 224-67-00)

Автореферат диссертации разослан « \_ » \_\_\_\_\_ 2024 года.  
(реестр протокола рассылки № от « \_ » \_\_\_\_\_ 2024 г).



**Жуманиязов М.Ж.**  
Член председателя научного совета  
по присуждению ученой степени,  
д.т.н., профессор

**Антова Ш.К.**  
Ученый секретарь научного совета  
по присуждению ученой степени,  
д.ф.т.н. (PhD)

**Курамбаев Ш.Р.**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
ученой степени, д.т.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Население земли превысило 8 млрд. человек и проблема продовольственного обеспечения ещё более обострилась в связи с сокращением пахотных земель, запасов пресной воды и засолением почв. Минеральные удобрения являются основным фактором, обеспечивающим подъём сельского хозяйства. Химическая промышленность Республики обеспечивает потребности агропромышленного комплекса азотными и калийными удобрениями в достаточном количестве, чего нельзя сказать о фосфорсодержащих удобрениях. Потребность Республики в фосфорсодержащих удобрениях удовлетворяется на 30-35% из более чем 800 тыс. тонн  $P_2O_5$  необходимых. Из всех видов производимых в стране минеральных удобрений только простой, обогащённый суперфосфаты и нитрокальцийфосфатные удобрения содержат в своём составе кальций, который относится к макропитательным элементам и способствует снижению засоленности почв. Все это указывает на необходимость наращивать производства фосфорсодержащих и кальцийсодержащих удобрений.

Во всем мире производство фосфорных удобрений базируется на использовании богатого фосфатного сырья. Интенсивная эксплуатация богатых месторождений приводит к их истощению. Поэтому во всем мире идёт поиск путей вовлечения в производство фосфорных удобрений более бедного, доступного сырья, каким являются фосфориты Центральных Кызылкумов.

Фосфориты Центральных Кызылкумов характеризуются низким содержанием фосфора (16,2%  $P_2O_5$ ) и высоким кальциевым модулем (2,85-3,50). Кроме того, при обогащении такого сырья образуются отходы обогащения - минерализованная масса (ММ) и др., которые не перерабатываются и складываются. На Кызылкумском фосфоритном комбинате скопилось более 14 млн. тонн ММ со средним содержанием 13,75%  $P_2O_5$ . Это составляет примерно 1,56-1,82 тыс. т  $P_2O_5$ . Это почти двухлетняя потребность страны в фосфорсодержащих удобрениях. Кроме того, добываемая руда в виде фосмуки также практически не используется без предварительного обогащения. Азотнокислотное разложение является наиболее эффективным способом переработки фосфатного сырья по сравнению с другими кислотами. Для вовлечения НФС и ММ в промышленное производство необходимо обосновать ряд научных решений, в том числе по следующим направлениям: разработка эффективного способа разделения жидкой и твёрдой фаз продуктов разложения НФС и ММ азотной кислотой, влияния степени аммонизации на поведение компонентов азотнокислотной вытяжки, разработка экономически эффективной, безотходной технологии переработки НФС и ММ, разработка технологии переработки жидкой и твёрдой фаз продуктов

разложения НФС и ММ на различные виды жидких и твёрдых видов удобрений.

В Республике, в результате реализации конкретных широкомасштабных мер, достигнуты высокие результаты научных исследований по развитию технологии переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов и обеспечению агропромышленного комплекса фосфорсодержащими удобрениями. В третьем направлении новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы в качестве важных задач определено «...продолжение реализации промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте и увеличение объёма промышленного производства в 1,4 раза...»<sup>2</sup>. В этом аспекте важное значение имеет разработка рациональной, экономически эффективной технологии переработки НФС и ММ с получением различных видов жидких и гранулированных азотных и фосфорных удобрений.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», № ПП-4937 от 28 декабря 2020 года «О мерах по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Настоящее исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике VII - «Химическая технология и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** В научно-технической и патентной литературе широко освещены работы и способы по переработке фосфатного сырья и отходов их обогащения азотнокислотным разложением и получения различных видов фосфорсодержащих удобрений. Разработкой теоретических основ азотнокислотной

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

переработки фосфоритного сырья азотной кислотой С.И.Вольфович, М.Е.Позин, Б.А.Копылев, Б.А.Дмитревский, а из республиканских ученых М.Н.Набиев, Ф.М.Мирзаев, Б.М.Беглов, А.М.Амирова, Ш.С.Намазов, А.У.Эркаев, С.М. Таджиев, Х.Ч.Мирзакулов, А.М.Реймов, А.Р.Сейтназаров, И.Т.Шамшидинов, Б.Э.Султанов, З.К.Дехканов, Д.Ш.Шеркузиев, И.И.Усманов и многими другими учёными были проведены научные исследования.

Известные разработки, существующие в мировой практике, не приемлемы для азотнокислотной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов, так как последние сильно отличаются по составу и содержанию примесей. Азотнокислотный метод позволяет использовать низкосортное фосфатное сырье. Однако, азотнокислотная пульпа на основе фосфоритов плохо разделяется. Разработанные различные технологические схемы рассчитаны на использование богатого по  $P_2O_5$  сырья. Исключение составляет работающая на АО «Самаркандкимё» технология получения нитрокальцийфосфатного удобрения. Но и эта технология несовершенна и требует дополнительных исследований, так как образующийся нитрат кальция отрицательно влияет на физико-химические и товарные свойства удобрения.

Разделение жидкой и твёрдой фаз азотнокислотной пульпы на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов является актуальнейшей проблемой для увеличения выпуска фосфорсодержащих удобрений.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института, прикладного проекта «Разработка технологии жидких азотно-кальциевых удобрений для засоленных почв на основе переработки техногенных отходов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов» на 2023-2025 годы (Наманганский инженерно-технологический институт).

**Цель исследования:** разработка экономически эффективной, безотходной технологии переработки необогащенного фосфатного сырья (фосмуки) и минерализованной массы - отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов на жидкие и гранулированные азотно-кальциевые удобрения для засоленных почв, медленно действующие фосфорные удобрения и аммофос высшего сорта.

**Задачи исследования:**

изучение процесса разложения необогащенного фосфатного сырья (НФС) и минерализованной массы (ММ) при нормах азотной кислоты, превышающих стехиометрическую;

исследование влияния аммонизация продуктов разложения НФС и ММ азотной кислотой на процессы отстаивания и фильтрации;

установление влияния степени аммонизации на химический состав жидкой и твёрдой фаз;

Исследование процесса переработки жидкой фазы на жидкие и гранулированные азотно-кальциевые удобрения;

исследование процесса переработки твёрдой фазы на различные виды фосфорсодержащих удобрений;

разработка технологической схемы, схемы материальных потоков и материального баланса переработки НФС и ММ на жидкие и гранулированные азотно-кальциевые и медленно действующие фосфорные удобрения;

проведение технико-экономических расчетов эффективности переработки НФС и ММ на жидкие азотно-кальциевые и медленно действующее фосфорное удобрение.

апробация разработанной технологии переработки НФС и ММ с получением жидких азотно-кальциевых удобрений и медленно действующего фосфорного удобрения в опытно-промышленных условиях.

**Объектом исследования** являются небогащенное фосфатное сырьё, минерализованная масса, азотная кислота, газообразный аммиак, ЭФК, жидкие и гранулированные азотно-кальциевые и фосфорсодержащие удобрения.

**Предметом исследования** являются технологии переработки низкосортных фосфоритов и отходов их обогащения на жидкие и гранулированные азотно-кальциевые и фосфорсодержащие удобрения.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы методы химического и физико-химического анализов (рентгенографический, ИК-спектроскопический, сканирующий электронно-микроскопический).

**Научная новизна диссертационного исследования** заключается в следующем:

установлены кинетические характеристики процесса разложения минерализованной массы - отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой и показано, что энергия активации процесса составляет 4,68 кДж/моль и это столько же, сколько и у НФС и они являются наименьшими в ряду ММ, НФС  $\leq$  МСК  $\leq$  МОФК;

впервые установлена возможность разделения жидкой и твердой фаз продуктов разложения ММ и НФС азотной кислотой путем аммонизации азотнокислотной пульпы газообразным аммиаком до рН 5-7 и получения сразу двух видов минеральных удобрений - жидкого азотно-кальциевого и медленно действующего фосфорного;

показана возможность переработки жидкой фазы аммонизированной пульпы азотнокислотного разложения ММ и НФС на гранулированный нитрат кальция с улучшенными физико-химическими свойствами и аммиачно-кальциевую селитру - альтернативу аммиачной селитре;

предложен безотходный, экономически эффективный способ переработки низкосортных фосфоритов ЦК и отходов их обогащения на

различные виды фосфорсодержащих удобрений с медленно действующей формой фосфора и повышенным содержанием  $P_2O_5$ .

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

впервые выявлены оптимальные технологические параметры разделения продуктов разложения фосфоритов ЦК азотной кислотой и получения одновременно двух видов удобрений в одном технологическом цикле - жидких азотно-кальциевых, медленно действующего удобрительного преципитат и дикальцийфосфата кормовой чистоты;

определены оптимальные технологические параметры переработки жидкой фазы аммонизированной пульпы разложения ММ и НФС азотной кислотой на гранулированный нитрат кальция с улучшенными физико-химическими свойствами, аммиачно-кальциевую селитру – альтернативу аммиачной селитре, пожаро- и взрывобезопасную;

определены оптимальные технологические параметры утилизации твёрдой фазы аммонизированной пульпы с получением очищенной ЭФК и получения на ее основе аммофоса высшего сорта, аммофосфата с медленно действующей формой фосфора и повышенным содержанием  $P_2O_5$ , обогащенного суперфосфата;

разработаны технологические схемы, схемы материальных потоков переработки ММ и НФС на жидкие азотно-кальциевые удобрения, удобрительный преципитат, очищенный дикальцийфосфат кормовой чистоты.

**Достоверность результатов исследования.** Результаты химических, физико-химических исследований подтверждены в опытных и опытно-промышленных условиях.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследования заключается в том, что она заложили научную основу для вовлечения низкосортных фосфоритов ЦК и отходов их обогащения в производство важных для экономики страны минеральных удобрений - жидких азотно-кальциевых, эффективных на засоленных почвах, и удобрительный преципитат – медленно действующее фосфорное удобрение для внесения под зябь, в одном технологическом цикле.

практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологий переработки низкосортных фосфатов ЦК и отходов их обогащения азотной кислотой, установлении оптимальных технологических параметров разделения аммонизированной пульпы на два вида минеральных удобрений в одном технологическом цикле.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных данных по разработке технологии переработки низкосортных фосфоритов и отходов их обогащения азотнокислотными разложением:

технология азотнокислотной переработки ММ и НФС апробирована в опытных условиях СП-АО «Электрохимзавод» и включена в список перспективных, внедряемых разработок СП-АО «Электрохимзавод» (Справка СП-АО «Электрохимзавод» от «16» августа 2023 года № 147). В результате установлена возможность переработки НФС и ММ на жидкие азотно-кальциевые удобрения, эффективные на засоленных почвах, и медленно действующее фосфорное – удобрительный преципитат, эффективное при внесении под зябь, в одном технологическом цикле.

технология переработки аммонизированной жидкой фазы – жидкого азотно-кальциевого удобрения в гранулированный продукт апробирована в промышленных условиях АО «Аммофос-Максам». В результате появляется возможность организации выпуска гранулированного нитрата кальция с улучшенными физико-химическими и товарными свойствами для засоленных и слабозасоленных почв.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 2 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, из них 4 научные статьи, в том числе 2 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, обозначений и приложений. Объем диссертации составляет 112 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность исследований, сформулирована цель и задачи исследования, характеризуются объекты и предметы исследования, показано соответствие темы диссертации приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике, обоснована достоверность научных результатов, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приводятся сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние производства и применения одинарных фосфорных, жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений»** приводится анализ литературных источников, касающихся роли кальция в жизнедеятельности растений, спросу и масштабам производства жидких азотно-кальциевых и одинарных фосфорных удобрений, существующих способов их производства. На основе глубокого, критического анализа хронологии производства минеральных удобрений азотнокислотным разложением фосфоритов, опубликованных материалов сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава диссертации **«Объекты и методы исследований»** посвящена характеристике используемых в работе исходных сырьевых материалов, методам проведения исследований, методикам химических анализов и физико-химических исследований.

Третья глава диссертации **«Исследование процессов азотнокислотного разложения минерализованной массы и необогащенного фосфатного сырья Центральных Кызылкумов»** посвящена установлению оптимальных технологических параметров получения азотнокислотной пульпы на основе минерализованной массы (ММ) и необогащенного фосфатного сырья (НФС (фосмука) азотной кислотой.

Сведения по использованию ММ и ее свойствах очень ограничены. Для пополнения этих данных подробно проанализированы литературные данные о составах НФС и ММ. Выявлено, что фосфоритная мука содержит 16,44-18,78%  $P_2O_5$ , 45,76-48,62%  $CaO$ , 1,00-1,82%  $MgO$ , 0,78-2,47  $Fe_2O_3$ , 1,10-2,85%  $Al_2O_3$ , 3,02-17,55%  $CO_2$ , 1,70-2,17%  $F$  и имеет кальциевый модуль 2,51-2,93. Минерализованная масса содержит (масс. %): 11,73-14,71%  $P_2O_5$ , 40,80-43,99%  $CaO$ , 0,53-1,44%  $MgO$ , 0,53-1,44%  $Fe_2O_3$ , 1,04-1,37%  $Al_2O_3$ , 12,84-19,20%  $CO_2$ , 1,30-1,91  $F$  и имеет кальциевый модуль 2,78-3,34.

Для экспериментов использовали НФС состава (масс. %):  $P_2O_5$ -16,97;  $CaO$  – 47,02;  $MgO$  – 1,48;  $Fe_2O_3$  – 1,28;  $Al_2O_3$ - 1,21;  $CO_2$  – 15,44;  $SO_3$  – 1,95;  $F$ - 1,92 с кальциевым модулем 3,17; н.о. – 6,99,  $H_2O$  – 0,90 и ММ состава (масс. %):  $P_2O_5$ -12,86;  $CaO$  – 42,80;  $MgO$  – 0,80;  $Fe_2O_3$  – 1,37;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 1,17; CO<sub>2</sub> – 12,81; SO<sub>3</sub> – 2,00; F- 1,85 с кальциевым модулем 3,17; н.о. – 11,89, H<sub>2</sub>O – 0,89.

Фракционный химический анализ ММ показал, что основными фракциями являются +7 мм и -2 мм, которые в сумме составляют 74,72% (табл. 1). Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> снижается с 14,33% для фракции +7 мм до 11,55% для фракции -2 - +1 мм и повышается во фракциях -1 мм. Содержание СаО в среднем составляет 40-43%. Исключением являются фракции -7 - +5 мм и 1 - +0,5 мм, где минимальное содержание СаО составляет 36,79% и 36,90%, соответственно. Максимальное содержание СаО наблюдается во фракции -0,5 мм, которое составляет 48,15%. Максимальное содержание СО<sub>2</sub> отмечается во фракциях -0,5мм и составляет 16,31%.

Кинетические исследования разложения ММ 40% азотной кислотой проводили при норме кислоты 105% и температуре 40, 50 и 60°С, при постоянной скорости перемешивания. Полученные результаты приведены на рисунке 1.

**Таблица 1**

**Фракционный химический состав минерализованной массы**

№	Фракционный состав ММ	Содержание фракции, %	Химический состав, масс, %		
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	СаО	СО <sub>2</sub>
1	+7	21,99	14,33	41,84	10,68
2	-7÷+5	6,86	13,65	36,90	13,99
3	-5÷+4	4,91	9,42	40,29	9,37
4	-4÷+3	6,42	11,08	41,38	11,06
5	-3÷+2	7,09	11,61	43,96	11,57
6	-2÷+1	13,58	11,55	43,40	11,56
7	-1÷+0.5	12,73	13,24	36,79	13,28
8	-0.5÷0	26,42	16,33	48,15	16,31

Из полученных данных видно, что процесс разложения ММ азотной кислотой протекает с большой скоростью и за первую минуту взаимодействия в кислоту переходит 92,20-94,84% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в интервале температур 40-60°С. Процесс разложения практически завершается в течении 5-10 минут и степень извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превышает при этом 99%.

При этих условиях степень извлечения СаО ниже, чем P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и составляет 97,41-98,13%, что объясняется присутствием в составе ММ сульфата кальция. Повышение температуры приводит к возрастанию K<sub>разл.</sub>

При этом средняя константа скорости реакции повышается с 0,959001 до 1,025388 и до 1,374701, соответственно, для температур 313, 323 и 333 К. Прямолинейный характер зависимости lg (1/1 – K<sub>разл.</sub>) от τ свидетельствует о протекании процесса разложения по уравнению первого порядка. Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2).

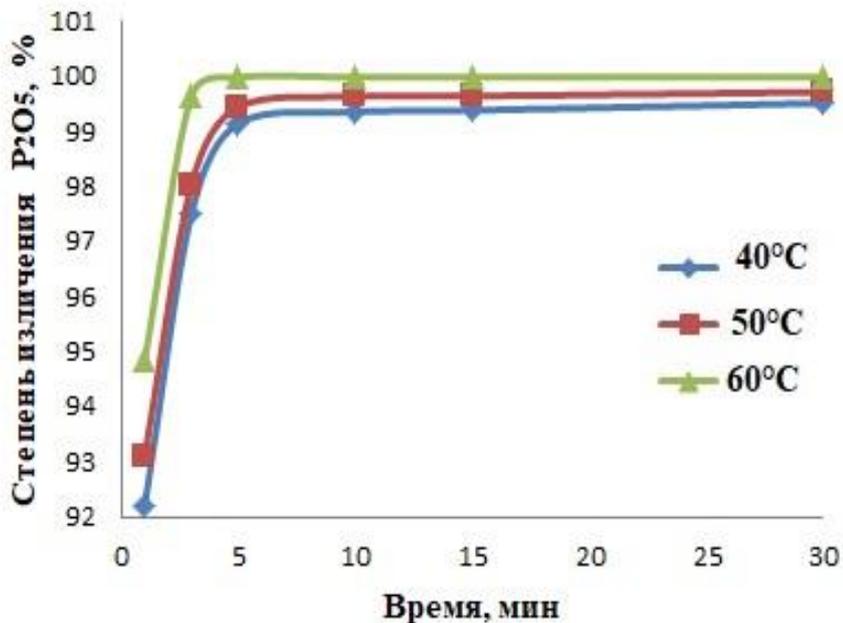


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

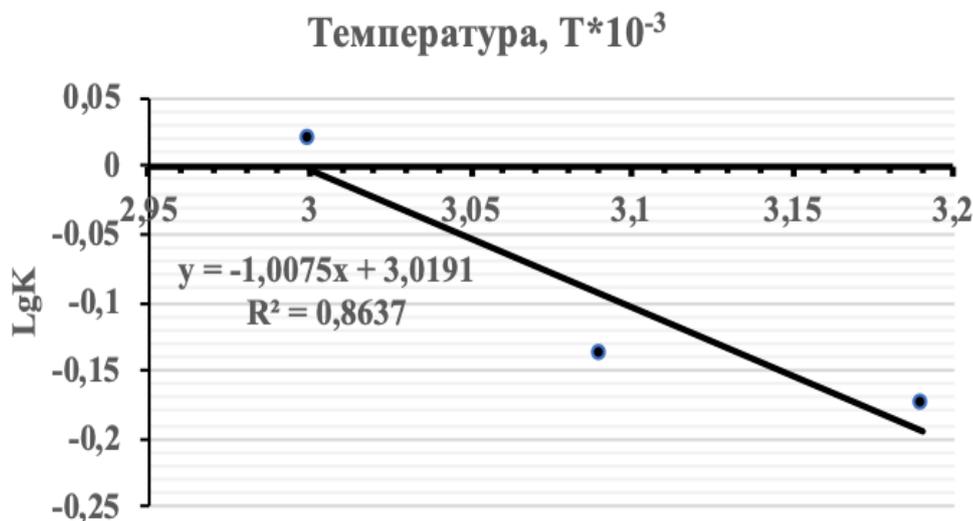


Рис. 2. Зависимость изменения lg K от 1/T

На основании установленных значений констант скорости реакции определена кажущаяся энергия активации процесса  $E_a$ . Значения кажущейся энергии активации  $E_a$  составляет 1,66 ккал/моль или 4,68 кДж/моль (табл. 2). Это столько же сколько и у НФС (4,56 кДж/моль). Полученные данные свидетельствуют о высокой реакционной способности не только НФС, но и ММ фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Таблица 2

## Зависимость энергии активации от температуры

Т, К	1/T·10 <sup>-3</sup>	Зависимость энергии активации от температуры		Среднее значение энергии активации	
		Е <sub>а</sub> , ккал/моль	Е <sub>а</sub> , кДж/моль	Е <sub>а.ср.</sub> , ккал/моль	Е <sub>а.ср.</sub> , кДж/моль
313	3.2	1,66	6,97	4,68	19,56
323	3.1				
323	3.1	7,71	32,23		
333	3.0				

С целью вовлечения НФС и ММ в процесс производства минеральных удобрений изучены процессы их разложения при повышенной норме азотной кислоты. Исследовано влияние нормы от 100% до 150% от стехиометрии на разложение НФС и ММ 40% азотной кислотой при оптимальных параметрах процесса, установленных для азотнокислотного разложения фосфоритов. Полученные данные приведены в таблице 3.

Из таблицы видно, что с повышением нормы 40% азотной кислоты содержание основных компонентов фосфатного сырья снижается. Так, при разложении НФС содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> снижается с 6,95% при норме 100% от стехиометрии до 4,57% при норме 150%, содержание СаО снижается с 20,58% до 14,46%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 1,01% до 0,68%.

Таблица 3

## Влияние нормы 40% азотной кислоты на химический состав азотнокислотной пульпы из НФС и ММ

№	Норма HNO <sub>3</sub> , %	Химический состав, масс. %			
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
НФС					
1	100	6,95	20,58	1,01	60,27
2	105	6,64	19,87	0,97	58,19
3	110	6,34	19,20	0,92	56,23
4	125	5,50	17,35	0,81	50,81
5	150	4,57	14,46	0,68	42,34
ММ					
6	100	4,76	15,63	0,95	45,77
7	105	4,66	15,27	0,93	44,72
8	110	4,56	14,92	0,91	43,69
9	125	4,27	13,89	0,85	40,68
10	150	3,56	11,57	0,71	33,88

Аналогичная картина наблюдается и при разложении ММ. Содержание  $P_2O_5$  снижается с 4,76% до 3,56%,  $CaO$  с 15,63% до 11,57% и  $R_2O_3$  с 0,95% до 0,71%.

Повышение нормы азотной кислоты приводит и к снижению содержания нитрата кальция. С повышением нормы азотной кислоты содержание нитрата кальция в пульпе снижается с 60,27% при норме 100% до 42,34% при норме кислоты 150% на разложение НФС и с 45,77% до 33,88% при разложении ММ.

Полученные результаты показали также, что независимо от нормы азотной кислоты образующиеся пульпы практически не расслаиваются и не фильтруются, тогда как при рН 6,5-7 скорость фильтрации по пульпе составляет 514 кг/м<sup>2</sup>.ч, по фильтрату 348 кг/м<sup>2</sup>.ч и по сухому остатку 152 кг/м<sup>2</sup>.ч при использовании в качестве фильтра фильтровальной бумаги «синяя лента». Использование в качестве фильтра промышленной фильтровальной ткани скорости фильтрации по пульпе, фильтрату и сухому остатку резко повышаются и достигают 1200-1500 кг/м<sup>2</sup>.ч по пульпе в зависимости от ткани.

В результате разделения аммонизированной пульпы, полученной при норме азотной кислоты 105% от стехиометрии на разложение ММ, и аммонизации пульпы до рН 6,5-7 получен фильтрат, представляющий собой раствор нитрата кальция и осадок в виде удобрительного преципитата.

Химический анализ жидкой фазы показал наличие 4,08%  $P_2O_5$  в кислом фильтрате и практическое отсутствие при рН 5-7. Содержание  $CaO$  снижается с 12,52% до 9,12%, 8,65% и 7,26% при рН 3, 5,2 и 7,2, соответственно.

Химический анализ твердой фазы, полученной из кислой азотнокислотной пульпы и нейтрализованной до рН 3; 5,2 и 7,2 на содержание  $P_2O_5$  и  $CaO$  после промывки и сушки приведен в таблице 4.

**Таблица 4**

**Химический состав твердой фазы после аммонизации**

№	рН	Химический состав, масс. %				$\frac{P_2O_5}{у\text{св}}$	$\frac{CaO}{у\text{св}}$
		$P_2O_5$ <sub>общ</sub>	$CaO$ <sub>общ</sub>	$P_2O_5$ <sub>у\text{св}}</sub>	$CaO$ <sub>у\text{св}}</sub>	$P_2O_5$ <sub>общ</sub> %	$CaO$ <sub>общ</sub> %
1	3	19,95	32,12	14,13	23,88	70,83	74,34
2	5,2	20,23	33,65	14,91	30,21	68,74	89,78
3	7,2	21,29	34,26	15,56	31,42	73,08	91,71

С повышением pH пульпы содержание  $P_2O_5$  в твердой фазе повышается и составляет при pH 3 19,95%, при pH 5,2 20,23% и при pH 7,2 21,29%. При этих параметрах содержание CaO составляет 32,12%, 33,65% и 34,26%, соответственно для pH 3, 5,2 и 7,2.

Соответственно повышается и доля усвояемых форм  $P_2O_5$  и CaO в твердой фазе. Это указывает на то, что с повышением pH в осадке увеличивается содержание дигидрата дикальцийфосфата, который является цитраторастворимым соединением.

Достоверность химических анализов подтверждена элементным анализом жидкой и твердой фаз, который показал в жидкой фазе 105000 ppm кальция, 18100 ppm фосфора, 4580 ppm алюминия, 797 ppm железа. Содержание других элементов незначительно. В таблице 5 приведены результаты анализов в пересчете на  $P_2O_5$  и CaO.

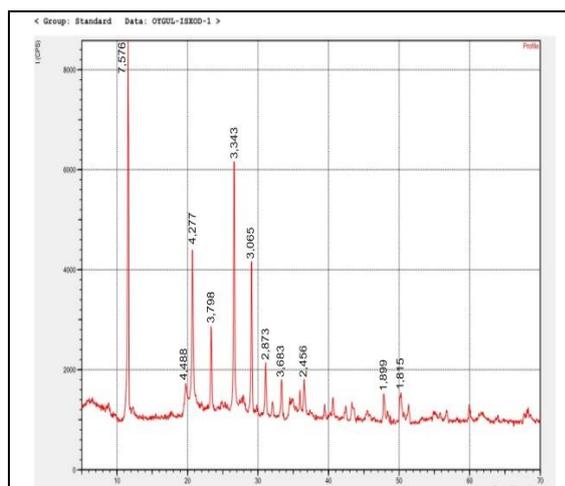
Данные химического анализа содержания  $P_2O_5$  и CaO в кислой жидкой фазе практически совпадают с данными прибора.

На рентгенограмме твердой фазы из кислой пульпы присутствуют пики, характерные для дигидрата сульфата кальция, кремнефторида кальция, природного кварца, фторфосфата кальция, составляющих нерастворимые остатки (рис. 3). На рентгенограмме твердой фазы, полученной при pH 7,2, кроме вышеприведенных соединений присутствуют фторид кальция, дигидраты фосфатов железа и алюминия, оксид кремния и дигидрат гидрофосфата кальция, что указывает на протекание ряда реакций при аммонизации и образовании, в основном, дигидрата дикальцийфосфата, который улучшает фильтрующие свойства азотнокислотной пульпы (рис. 4).

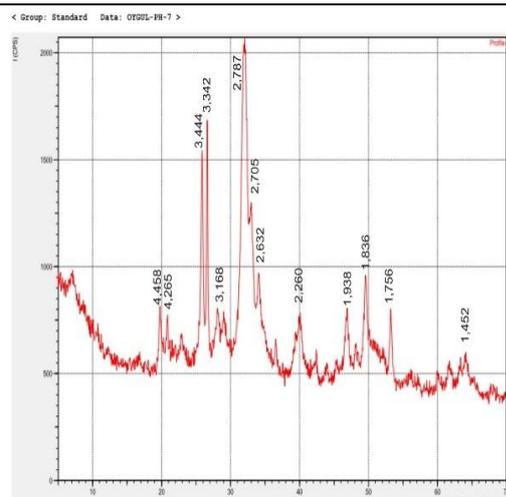
**Таблица 5**

**Данные элементного анализа кислой и аммонизированной жидкой фазы в пересчете на  $P_2O_5$  и CaO**

№	Компонент	Химический состав, масс. %			
		Исх.	pH 3	pH 5,2	pH 7,2
1.	$P_2O_5$	4,15	0,28	0,17	0,055
2.	CaO	14,7	10,5	9,81	8,43



**Рис. 3. Рентгенограмма твердой фазы, выделенной из кислой пульпы**



**Рис. 4. Рентгенограмма твердой фазы, при pH 7,2**

Четвертая глава «Исследование процессов переработки жидкой и твердой фаз продуктов аммонизации азотнокислотных пульп» посвящена технологическим исследованиям переработки НФС, ММ азотной кислотой и аммонизированных продуктов их разложения на различные виды азотных и фосфорсодержащих удобрений.

Проведённые химические и технологические исследования процесса разложения ММ и НФС азотной кислотой позволили разработать технологическую схему переработки с получением жидких азотно-кальциевых удобрений и удобрительного преципитата (рис. 2). Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- декарбонизация ММ или НФС 57% азотной кислотой в форреакторе;
- введение воды и оставшейся части 57% азотной кислоты с образованием суммарно 40% азотной кислоты;
- доразложение ММ или НФС 40% азотной кислотой;
- нейтрализация азотнокислотной пульпы газообразным аммиаком;
- разделение жидкой и твёрдой фаз амонизированной азотнокислотной пульпы фильтрованием;

Второй вариант разработанной технологии азотнокислотного разложения ММ и НФС состоит в получении жидких азотно-кальциевых удобрений и очищенного от сопутствующих примесей преципитата с включением следующих стадий:

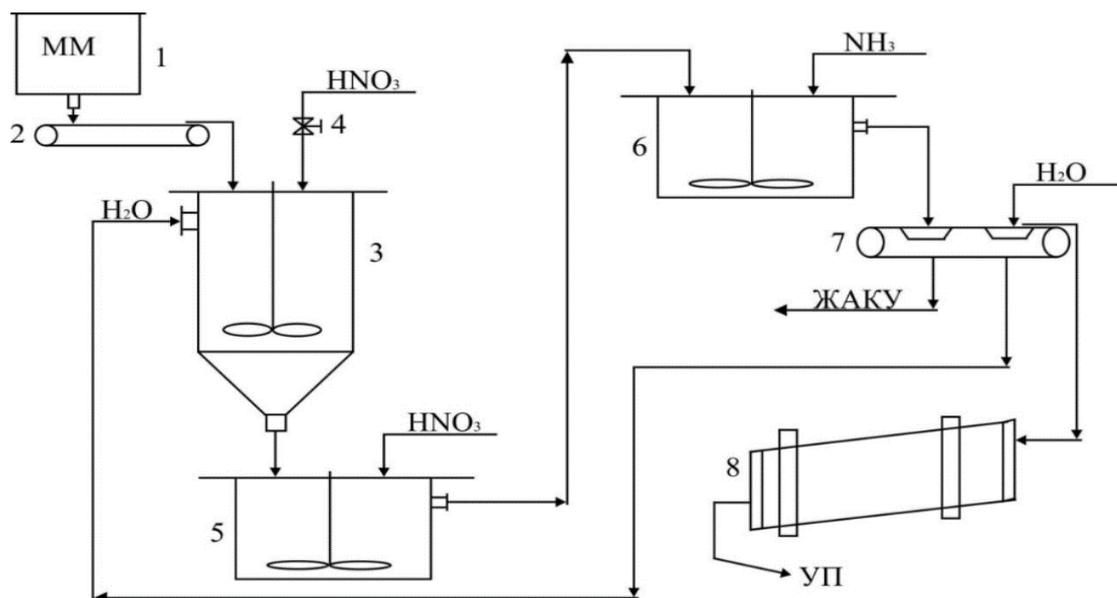
- декарбонизация ММ или НФС 57% азотной кислотой в форреакторе;

- введение воды и оставшейся части 57% азотной кислоты с образованием суммарно 40% азотной кислоты;
- доразложение ММ или НФС 40% азотной кислотой;
- нейтрализацию азотнокислотной пульпы газообразным аммиаком до рН 2.5-3;
- разделение жидкой и твердой фаз аммонизированной пульпы центрифугированием;
- доаммонизация жидкой фазы газообразным аммиаком до рН 6.5-7;
- разделение жидкой и твердой фаз аммонизированной пульпы фильтрованием;
- промывка и сушка очищенного преципитата.

Жидкая фаза по обоим вариантам представляет собой жидкие азотно-кальциевые удобрения (ЖАКУ), которые можно перерабатывать на гранулированные нитрат кальция и аммиачно-кальциевую селитру.

Твёрдую фазу - осадок удобрительного преципитата можно использовать для получения обессульфаченной ЭФК, концентрированных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений с медленно действующей формой  $P_2O_5$ .

Для получения очищенных от примесей полуторных окислов, фторида кальция, оксида кремния преципитата или очищенного дикальцийфосфата нейтрализацию амоникислотной пульпы осуществляли в две стадии. На первой стадии пульпа аммонизировали до рН 2,5-3, разделяли на жидкую фазу и фосфатный шлак центрифугированием. Фосфатшлак можно утилизировать в производстве фосфорсодержащих удобрений.



**Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки ММ с получением ЖАКУ и удобрительного преципитата**

Жидкую фазу доамонизировали до pH 6,5-7 с получением готового ЖАКУ, а твёрдая фаза представляет собой очищенный дикальцийфосфат кормовой чистоты.

Предложена технологическая схема получения ЖАКУ и удобрительного преципитата, блок-схема азотнокислотной переработки НФС и ММ и получения различных видов азотных и фосфорсодержащих удобрений.

Жидкая фаза с pH 6.5-7 представляет собой жидкое азотно-кальциевое удобрение, которое можно перерабатывать на аммиачно-кальциевую селитру (АКС), гранулированный нитрат кальция (ГНК).

Твёрдая фаза является удобрительным преципитатом, используя который можно получить обессульфаченную ЭФК, аммофос, аммофосфат, а также монодикальцийфосфат и др. фосфорсодержащие удобрения с медленно растворимой формой фосфора.

Приведены схемы материальных потоков и материальные балансы получения ЖАКУ, удобрительного преципитата и очищенного дикальцийфосфата азотнокислотным разложением ММ и НФС.

Полученное ЖАКУ не эффективно для перевозки на дальние расстояния из-за низкого содержания азота и является сезонным удобрением. Для устранения этих недостатков проведены исследования по получению из них гранулированного нитрата кальция на опытной установке, состоявший из реактора с обогревом, насоса и аппарата барабан-гранулятор-сушилка (БГС) диаметром 0,8 м, длиной 3 м, углом наклона 3°С и производительностью 50 кг продукта в час. В качестве раствора нитрата кальция использовали ЖАКУ, полученное разложением ММ 40% азотной кислотой при норме 105% от стехиометрии, аммонизированное до pH 6,5-7 и плотностью 1,55 – 1,65 г/см<sup>3</sup>.

Раствор ЖАКУ упаривали в реакторе до содержания влаги 15 - 20%, вводили 5-7% ММ от массы плава в качестве центра кристаллизации, перемешивали и насосом подавали на пневматические форсунки аппарата БГС. В качестве подушки использовали мелкую фракцию нитроаммофоса.

Установлены оптимальные технологические параметры работы аппарата БГС: температура топочных газов на входе 350-400 °С, на выходе 110-115°С, температура в слое продукта 105-110°С.

При температуре ниже 350°С продукт содержит влагу и комкуется в огромные глыбы и прилипает к стенкам БГС.

При температуре топочных газов на входе 350-400°С процесс протекает эффективно, без всяких затруднений, с хорошей завесой. В результате образуются гранулы размером 2-4 мм, доля которых превышает 95%. Доля мелкой (менее 2 мм) фракции не превышает 4%.

Для проверки результатов, полученных на опытной установке проведены промышленные испытания стадии гранулирования жидких

азотно-кальциевых удобрений в промышленных условиях АО «Аммофос-Максам».

Для приготовления раствора нитрата кальция использовали известняк, содержащий (масс. %): CaO - 47,5; MgO-0,9; R<sub>2</sub>O, -1,0; CO<sub>2</sub> - 38,3; н. о. - 7,3; н.о. - 5,0 и азотную кислоту с концентрацией 99,0% HNO<sub>3</sub>.

Приготовление пульпы нитрата кальция осуществляли в экстракторе цеха ЭФК-4. Известняк в количестве 90 т распульпировали в 200 т воды и разлагали 110 т азотной кислоты. Полученная пульпа содержала: 32,5% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 11,1% CaO, 0,5% свободной азотной кислоты, рН - 2,1, плотность раствора 1,31 г/см<sup>3</sup>, пульпы 1,32 г/см<sup>3</sup>. Полученную пульпу нейтрализовали газообразным аммиаком в скоростном аммонизаторе-испарителе (САИ). Регулирование соотношения расходов раствора нитрата кальция и аммиака осуществляли путем изменения подачи аммиака в аппарат САИ и измерением рН пульпы. Пульпу нейтрализовали до рН = 6,8 и для улучшения свойств нитрата кальция, обеспечения оптимального режима грануляции и сушки в качестве инертного носителя – центра кристаллизации в пульпу ввели 10 т известняка. Пульпу, содержащую 33,5% нитрата кальция, 11,8% - CaO<sub>общ.</sub>, 11,5% - CaO<sub>водн.</sub> с плотностью 1,36 г/см<sup>3</sup> и рН 5,9 упаривали в барабанной выпарной установке (БВУ). Упаренный плав с плотностью 1,55-1,65 г/см<sup>3</sup> подавали на пневматические форсунки барабанного гранулятора-сушилки (БГС) и одновременно - топочные газы. Расход воздуха составлял 10-12 тыс. м<sup>3</sup>/ч при давлении 2,7-3,3 атм., температура на входе в аппарат 400-450°C, на выходе 105-115°C, температура продукта в аппарате 105-110°C, на транспортной ленте 25-27°C.

Наработано 43 т гранулированного нитрата кальция. Полученный гранулированный товарный продукт характеризуется следующими показателями качества: массовая доля нитрата кальция в пересчете на CaO 32-33,3%; массовая доля общего азота 14-15%, массовая доля аммиачного азота 0,9-1,05%; массовая доля воды 0,4-0,6%, массовая доля нерастворимого остатка не более 0,5%, гранулометрический состав: массовая доля размером более 4 мм отс.; от 2 до 4 мм 99%; менее 1 мм отс., прочность гранул 8-9 мПа; рассыпчатость 100%; насыпной вес: - без уплотнения 1,08 т/м, с уплотнением 1,15 т/м. Полученный гранулированный нитрат кальция не слеживается, сохраняет 100% сыпучесть даже через 1 год хранения.

Аммиачная селитра является одним из самых эффективных среди азотных удобрений. Однако, ее применение связано с рядом проблем, обусловленных её слеживаемостью, при хранении и повышенная пожаро- и взрывоопасность.

При разложении ММ и НФС азотной кислотой при повышенной норме кислоты, после аммонизации, образуются растворы, содержащие нитрат кальция и нитрат аммония. Для получения азотного удобрения с

более высоким содержанием азота необходимо повысить содержание азотной кислоты.

В таблице 6 приведено влияние соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3$  на содержание азота в удобрении и необходимая норма азотной кислоты на разложение ММ.

Как видно из таблицы, для получения азотного удобрения с содержанием азота 26-28% необходимо соблюдать соотношение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3 = (1,34-1,54)$  или разлагать ММ 57% азотной кислотой при норме 200-215% с последующей аммонизацией до рН 6,5-7.

**Таблица 6**

**Влияние соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3$  на содержание азота и норму азотной кислоты при получении аммиачно-кальциевой селитры**

№	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{NH}_4\text{NO}_3$	N, %	Норма азотной кислоты, %
1	1:1	26,04	175
2	1:1,34	27,33	200
3	:1,54	27,95	215

Полученное удобрение – аммиачно-кальциевая селитра по содержанию азота несколько уступает аммиачной селитре (- 6,2%), но превосходит аммиачную селитру по пожаро- и взрывобезопасности и нет необходимости в ее охране при транспортировке и при применении, так как при содержании азота менее 28% аммиачная селитра теряет пожаро и взрывоопасность.

Удобрительной преципитата представляет собой мелкокристаллический порошок, содержащий 21,3%  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  и 34,26%  $\text{CaO}_{\text{общ}}$ , который можно использовать для обессульфачивания и обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты, в производствах аммофоса, аммофосфата, монодикальцийфосфата.

Осаждение сульфатов и фтора из фосфорнокислотногогипсовой пульпы проводили при суммарной норме  $\text{CaO}$  удобрительного преципитата на связывание  $\text{SO}_3$  и образование  $\text{CaF}_2$ . Удобрительный преципитат вводили в фосфорнокислотногогипсовую пульпу за 30 минут до фильтрации, при постоянном перемешивании из расчета нормы  $\text{CaO}$  удобрительного преципитата 100-200% на связывание  $\text{SO}_3$  и образование  $\text{CaF}_2$ . Полученные результаты приведены в таблице 7.

Введение в экстракционную пульпу 100% нормы удобрительного преципитата на осаждение  $\text{SO}_3$  и F в получаемой фосфорной кислоте

**Таблица 7**

**Изменение химического состава ЭФК от нормы удобрительного  
преципитата**

№	Норма СаО УП, %	Химический состав ЭФК, масс. %		
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	F
1	---	20,15	2,22	1,32
2	100	21,04	0,57	0,38
3	120	21,55	0,53	0,35
4	140	21,67	0,50	0,34
5	160	21,80	0,47	0,33
6	180	21,94	0,45	0,32
7	200	22,06	0,44	0,32

повышается содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с 20,15% до 22,06%. При этом содержание SO<sub>3</sub> снижается с 2,22% до 0,57%, а фтора с 1,32% до 0,38%. При повышении нормы УП до 200% СаО на осаждение сульфатов и фтора содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в кислоте составляет 22,06%, а содержание SO<sub>3</sub> снижается до 0,44%, фтора до 0,32%.

Переработка полученной ЭФК на аммофос позволяет получить аммофос высшего сорта с содержанием не менее 12,0% азота и не менее 52,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Введением УП в состав аммофосной и аммофосфатной пульпы можно олучить азотно-фосфорные сложные удобрения, введением в состав суперфосфата можно получить монодикальцийфосфат – удобрения с медленно растворимой формой фосфора,

Проведенные технико-экономические расчеты указывают на высокую рентабельность переработки ММ азотной кислотой. При заводской себестоимости переработки 1 тонны минерализованной массы с образованием 3076 кг ЖАКУ и 204 кг удобрительного преципитата составляет 1841,025 тыс. сум. Чистая прибыль от реализации азота в составе ЖАКУ и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в составе удобрительного преципитата по рыночным ценам составит 1431,333 тыс. сум. При переработке 10 тыс. тонн ММ экономия составит 14313 млн. сум.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализ химического состава НФС и ММ, использованных для научных исследований со времени накопления отходов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов, выявлено изменение содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, СаО и др. компонентов и проведен фракционный химический анализ ММ. Показано, что основными фракциями ММ являются +7 мм и -2 мм, которые в сумме составляют

74,72%. Содержание  $P_2O_5$  изменяется от 9,42% во фракции -5/+4 мм до 16,33% во фракции -0,5 мм.

2. Кинетическими исследованиями разложения ММ 40% азотной кислотой при ее норме 105% и температурах 40, 50 и 60°C установлено, что разложениями ММ, как и НФС протекает с большой скоростью и практически завершается в течении 5-10 минут. Константа скорости реакции повышается с 0,959001 до 1,025388 и до 1,374701, соответственно, для температур 313, 323 и 333 К. Процесс разложения протекает по уравнению первого порядка, а зависимость константы скорости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации составляет 4,68 кДж/моль как и у НФС, которая равная 4,56 кДж/моль.

3. Установлены химические составы азотнокислотной пульпы, полученной разложением НФС и ММ 40% азотной кислотой при высокой (100-150%) норме азотной кислоты и показано, что образующаяся азотнофосфорнокислотная пульпа практически не расслаивается и не фильтруется, а содержание  $P_2O_5$  изменяется с 6,95% до 4,57% для НФС и с 4,76% до 3,56% для ММ, соответственно, для норм кислоты 100 и 150%.

4. Впервые установлена возможность разделения жидкой и твердой фаз продуктов разложения фосфоритов ЦК азотной кислотой путем глубокой аммонизации азотнофосфорнокислотной пульпы аммиаком. Показано, что нитрат аммония способствует повышению скорости фильтрации, как и образующийся дигидрат гидрофасфата кальция. Повышение рН кислой пульпы до рН 6,5-7 увеличивает скорость фильтрации по пульпе до 514 кг/м<sup>2</sup>\*ч, по фильтрату до 348 кг/м<sup>2</sup>\*ч и по сухому остатку до 152 кг/м<sup>2</sup>\*ч при использовании фильтровальной бумаги «синяя лента», а использование фильтровальных промышленных тканей повышает скорость фильтрации по пульпе до 1200-1500 кг/м<sup>2</sup>\*ч.

5. Впервые установлена возможность интенсификации процесса переработки фосфоритов ЦК азотной кислотой с получением жидких азотнокальциевых удобрений, эффективных для засоленных почв, и медленно действующего фосфорного удобрения - удобрительного преципитата, для внесения под зябь, в одном технологическом цикле.

6. Разработана технологическая схема, схема материальных потоков и материальный баланс переработке НФС и ММ азотной кислотой с получением ЖАКУ, удобрительного преципитата и очищенного дигидрата гидрофосфата кальция. Разработанная технология апробирована в опытных условиях на СП-АО «Электрохимзавод».

7. Исследованиями по дальнейшей переработке продуктов аммонизированной азотнокислотной вытяжки показали возможность их использования для получения гранулированного нитрата кальция, аммиачно-кальциевой селитры, очищенной от сульфатов ЭФК,

монодикальцийфосфата, обогащенного суперфосфата, аммофоса высшего сорта, аммофосфата с повышенным содержанием усвояемых форм  $P_2O_5$ .

8. Техничко-экономические расчеты указывают на высокую рентабельность разработанного технического решения по переработки ММ и НФС на два вида удобрений в одном технологическом цикле. Экономический эффект от переработки 10 тысяч тонн ММ составит 14313 млн. сум.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
PhD.03/30.12.2019.T.20.03 AT URGENCH STATE UNIVERSITY**

---

**TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**ZULYAROVA NIGORA SHARAFIDDINOVNA**

**DEVELOPMENT OF WASTE PROCESSING TECHNOLOGY FROM  
THE ENRICHMENT OF PHOSPHORITES FROM THE CENTRAL  
KYZYLKUM DESERT INTO PHOSPHORUS AND NITROGEN-  
CALCIUM FERTILIZERS**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis**

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
TECHNICAL SCIENCES**

**Urgench – 2024**

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) on the technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2022.1.PhD/T2607.

The dissertation has been carried out at Urganch State University.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (abstract)) on the Scientific Council website (www.urdu.uz) and on the website of «Ziyonet» information and educational portal www.ziyonet.uz.

<b>Research supervisors:</b>	<b>Bobokulova Oygul Soatovna</b> doctor of philosophy (PhD), dotsent
<b>Official opponents:</b>	<b>Sultonov Boxodir Elbekovich</b> doctor of technical science, professor <b>Atashev Elyor Atashevich</b> doctor of philosophy (PhD), dotsent
<b>Leading organization:</b>	<b>Namangan Engineering Technological Institute</b>

The defense will take place «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 at \_\_\_ o'clock at the meeting of scientific council No. PhD.03/30.11.2021.T.55.06at Urganch State University. Address: 220100, Urgench. X.Olimjon street 14. Tel.: (+99 862) 224-67- 00, fax: (+99 862) 224-66-16, www.urdu.uz, E-mail: info@urdu.uz

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of Urgench State University (is registered under No.). Address: 220100, Urgench, X. Olimjon street, 14. Tel.: (+99 862) 224-67-00

Abstract of dissertation sent out on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 y.  
(mailing report No. from «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 y.).



**Jumaniyazov M.J.**  
Chairman of the scientific council  
awarding scientific degree,  
doctor of technical sciences, professor

**Aitova Sh.K.**  
Scientific secretary of the scientific council  
awarding scientific degree, doctor of philosophy (PhD)

**Kurambayev Sh.R.**  
Chairman of scientific seminar at scientific council on  
awarding of scientific degree, doctor of technical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research work** is to develop a cost-effective, waste-free technology for processing unenriched phosphate raw materials and mineralized mass - waste from the enrichment of phosphorites of the Central Kyzylkum region into liquid and granular nitrogen-calcium fertilizers for saline soils and slow-acting phosphorus fertilizer.

**The object of the research** studying the process of decomposition of unenriched phosphate raw materials (UPRM) and mineralized mass (MM) at nitric acid rates exceeding stoichiometric;

study of the influence of ammoniation of decomposition products of UPRM and MM with nitric acid on the processes of settling and filtration;

establishing the influence of the degree of ammoniation on the chemical composition of the liquid and solid phases;

Study of the process of processing the liquid phase into liquid and granular nitrogen-calcium fertilizers;

study of the process of processing the solid phase into various types of phosphorus-containing fertilizers;

development of a technological scheme, material flow diagram and material balance for the processing of UPRM and MM into liquid and granular nitrogen-calcium and slow-acting phosphorus fertilizers;

carrying out technical and economic calculations of the efficiency of processing UPRM and MM into liquid nitrogen-calcium and slow-acting phosphorus fertilizers.

testing of the developed technology for processing UPRM and MM to produce liquid nitrogen-calcium fertilizers and slow-acting phosphorus fertilizer on experimental-industrial conditions.

**The scientific novelty of dissertational research** consists in the following:

the optimal technological parameters and kinetic characteristics of the process of decomposition of the mineralized mass - waste from the enrichment of phosphorites of the Central Kyzylkum region with nitric acid have been established and it has been shown that the activation energy of the process is 4.68 kJ/mol and this is the same as that of UPRM;

For the first time, the possibility of separating the liquid and solid phases of the decomposition products of MM and UPRM with nitric acid was established by ammoniating the pulp with gaseous ammonia to pH 5-7;

for the first time, the possibility of processing low-grade phosphorites of phosphorites of the Central Kyzylkum (CK) and the products of their enrichment into two types of mineral fertilizers - liquid nitrogen-calcium and slow-acting phosphorus - has been established;

optimal technological parameters have been established for the processing of liquid and solid phases of ammoniation products of nitric acid pulp into granular nitrogen-calcium, phosphorus-containing fertilizers and for desulphating EPC;

For the first time, the possibility of processing the liquid phase of ammoniated pulp of nitric acid decomposition of MM and UPRM into ammonium calcium nitrate, an alternative to ammonium nitrate, has been established:

For the first time, a comprehensive, waste-free, cost-effective technology for processing low-grade CK phosphorites and waste from their enrichment into various types of nitrogen and phosphorus-containing fertilizers has been proposed.

**Implementation of the research results.** Based on the scientific results obtained on the development of technology for processing low-grade phosphorites and waste from their enrichment by nitric acid decomposition:

the technology of nitric acid processing of MM and UPRM has been tested in experimental conditions by JSC JV “Elektrokimyozavod” and is included in the list of promising, implemented developments of JSC Elektrokimyozavod (reference of JSC JV “Elektrokimyozavod” dated August 16, 2023 No. 147). As a result, the possibility of processing NPS and MM into liquid nitrogen-calcium fertilizers, effective on saline soils, and a slow-acting phosphorus fertilizer, effective when applied under plowed land, in one technological cycle has been established.

The technology for processing the ammoniated liquid phase - liquid nitrogen-calcium fertilizer into a granular product has been tested in industrial conditions by Ammophos-Maxam JSC. As a result, it becomes possible to organize the production of granular calcium nitrate with improved physicochemical and commercial properties for saline and slightly saline soils.

**The structure and volume of the thesis.** The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, the list of references, applications. The volume of the dissertation is 112 pages.

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Н.Ш. Зулярова, И.И.Усманов, О.С. Бобокулова, Р.Р. Тожиев. Технология азотнокислотной переработки техногенных отходов обогащения фосфоритов//Universum: Технические науки: электрон научн. журн.2023, № 5 (110), С. 53-58.

URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/15555>.

2. Н.Ш.Зулярова, Р.Р.Тожиев, И.И.Усманов, О.С.Бобокулова, М.Э. Кенжаев. Кинетика разложения минерализованной массы азотной кислотой//"Central Asian Food Engineering and Technology" электрон илмий журнали. – Volume 2, april 2023, С.4-8.

3. Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, М.Э. Кенжаев, И.И. Усманов. Research of nitric acid processing of phosphorite meal and man-made waste of phosphorite enrichment of Central Kyzylkum.//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 10, Issue 6, June 2023. URL: <https://www.ijarset.com>.

4. Н.Ш.Зулярова, О.С.Бобокулова, И.И.Усманов. Технология азотнокислотной переработки отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов. Вестник НУУз. 3/2/1, 2023, С.399.  
URL: <https://journals.nuu.uz>

**II бўлим (II часть; part II)**

5. Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов. Исследование процесса разделения жидкой и твердой фаз продуктов разложения минерализованной массы азотной кислотой//«Замонавий кимёвий ва физикавий технологияларда парадигмалар: анъаналар ва инновацион ёндашувларни ўзаро таъсири» Халқаро илмий-техникавий анжуман, 19 октябр 2022 йил, Янгиер шаҳар, 106-107 бет.

6. Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов, Разработка технологии переработки отходов обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов//»Кимё ва кимёвий технология соҳасидаги инновацион ишланмаларни амалда жорий этиш муаммолари, ечимлари ва истикболлари» мавзусидаги Республика миқёсидаги илмий-амалий анжумани, 26-27 апрел, 2023. Қарши. 148-151 бет.

7. Н.Ш.Зулярова, О.С.Бобокулова, И.И.Усманов. Эффективная технология азотнокислотной переработки фосфоритной муки и техногенных отходов обогащения фосфоритов Центральных

Кызылкумов//Current approaches and new research in modern sciences. International scientific-online conference. Июль, 2023 С.54-59

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8198871>.

8. Н.Ш.Зулярова, О.С.Бобокулова, Р.Тожиев, И.И.Усманов. Исследование процесса азотнокислотной переработки отходов обогащения фосфоритов//»Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий конференцияси.19-21 май, 2022. Термиз. 374-375 бет.

9. Ж.Т.Сапаров, Н.Ш.Зулярова, О.С.Бобокулова, И.И.Усманов. Технология азотнокислотной переработки отхода обогащения Фосфоритов Центральных Кызылкумов. “Янги Ўзбекистон тараққиётида ёшларнинг ўрни” мавзусидаги Халқаро илмий-амалий конференция 2023-йил, 14-ноябр. Тошкент. 105 бет.