

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

На правах рукописи
УДК 661.632.14

АЛИМОВ УМАРБЕК КАДЫРБЕРГЕНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНЫХ И
АЗОТНОФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ФОСФОРИТОВ
ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

05.17.01 - Технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Ташкент-2010

Работа выполнена в лаборатории фосфорных удобрений Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан

Научный руководитель: доктор технических наук, заслуженный изобретатель и рационализатор Республики Узбекистан
Намазов Шафоат Саттарович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Закиров Бахтиёр Сабиржанович
кандидат технических наук, доцент
Линкевич Владимир Антонович

Ведущая организация: ОАО «Аммофос-Максам»

Защита состоится «__» «_____» 2010 года в «_____» часов на заседании специализированного совета Д 015.13.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан. Адрес: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77-а, тел: (99871) 262-79-90, Факс e-mail: ionxanruz@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Академии наук Республики Узбекистан. Адрес: 100170, г. Ташкент, ул. Муминова, 13.

Автореферат разослан «__» «_____» 2010 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

Ибрагимова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Сельское хозяйство страны очень нуждается в фосфорных удобрениях. Потребность Республики составляет 518,27 тыс. т год 100%-ного P_2O_5 , а промышленность в 2008 году произвела всего около 150 тыс. т 100%-ного P_2O_5 . Ассортимент фосфорсодержащих удобрений складывается из аммофоса, супрефоса, нитрокальцийфосфата и аммонизированного простого суперфосфата. Среди них высококачественными комплексными удобрениями являются аммофос, супрефос. Они пользуются большим спросом на мировом рынке. Но в их производстве имеется ряд недостатков: во-первых, технология их производства основана на использовании только качественного фосфатного сырья – мытого обожженного концентрата с содержанием до 30% P_2O_5 . А Кызылкумский фосфоритовый комбинат производит всего лишь 400 тыс. т в год данного фосфоконцентрата. Поэтому технологическое оборудование ОАО «Аммофос-Максам» работает с неполной загрузкой. Во-вторых, расходные коэффициенты исходных сырьевых материалов фосфатного сырья, серной кислоты и аммиака на 1 т единицы продукции завышенные. В третьих, все эти удобрения, кроме суперфосфата вносятся перед севом и в подкормки. Агрохимиками установлено, что наибольший эффект фосфорные удобрения дают при их внесении под зяблевую пахоту. Под хлопчатник 60% фосфора надо вносить под зябь, а под зерновые культуры – все 100% фосфора. При внесении вышеуказанных удобрений под зяблевую пахоту азотная часть полностью теряется. Кроме того, себестоимость P_2O_5 в этих удобрениях высока за счет использования дорогого аммиака и мытого обожженного концентрата, а также высокой нормы серной кислоты. Поэтому крайне важно обеспечить сельское хозяйство одинарным фосфорным удобрением.

Представителем концентрированных азотнофосфорных удобрений является аммофосфат, получаемый на основе разложения фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислотой. Среди азотнофосфорсодержащих удобрений (аммофос, супрефос и аммоний сульфатфосфат) более перспективными являются аммофосфаты, получаемые на базе различных видов фосфатного сырья (ФС) и экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Расход серной кислоты и аммиака на 1 т P_2O_5 в аммофосфате по сравнению с аммофосом меньше на 15-20 и 25-30% соответственно. Однако в случае использования высококарбонизированных фосфоритов Центральные Кызылкумов при производстве аммофосфата процесс сопровождается обильным пенообразованием. Это негативное явление затрудняет ведение технологического процесса.

Исходя из вышеизложенного, разработка ресурсосберегающей технологии получения одинарного фосфорного и азотнофосфорного удобрения с использованием в действующую технологию низкосортных

фосфоритов Центральных Кызылкумов является актуальной задачей, решению которой посвящена данная диссертационная работа.

Степень изученности проблемы. Фосфориты Центральных Кызылкумов являются основным фосфатным сырьем для предприятий, производящих фосфорсодержащие удобрения. Данное фосфатное сырье очень бедное по содержанию фосфора и имеет сложный минералогический состав. Оно содержит довольно большое количество карбонатов, глинистых минералов, органических веществ и хлора (выше допустимой нормы), а также плохо поддается флотационному обогащению. Кызылкумский фосфоритовой комбинат, начиная с 2007 г, производит 400 тыс.т год мытого обожженного концентрата с содержанием до 30% P_2O_5 , 200 тыс.т в год мытого сушеного концентрата (18-19% P_2O_5) и 200 тыс.т в год рядовой фосфоритовой муки (16-18% P_2O_5). В промышленном масштабе освоены технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса из мытого обожженного концентрата на ОАО «Аммофос-Максам», технологии производства простого аммонизированного суперфосфата из рядовой фосфоритовой муки и мытого сушеного концентрата на ОАО «Кукон суперфосфат заводи», технологии производства нитрокальцийфосфатного удобрения из рядовой фосфоритовой муки на ОАО «Самаркандкимё». В научно-технической литературе имеется большой объем научных материалов по химической и механохимической активации бедных Кызылкумских фосфоритов с помощью аммонийных солей. Также имеются сведения по фосфорно- и сернокислотной активации этих фосфоритов. Более подробно исследован процесс получения аммофосфатных удобрений путем взаимодействия небогащенных Кызылкумских фосфоритов экстракционной фосфорной кислотой из мытого обожженного концентрата.

Однако процессы получения односторонних фосфорных удобрений путем взаимодействия различных видов низкосортных фосфоритов Кызылкумов с фосфорнокислотно-гипсовой пульпой (ФКГП), являющейся промежуточным продуктом производства супрефоса, практически не исследованы. Также отсутствуют сведения об изучении процесса получения азотнофосфорных удобрений путем химической активации фосфоритов Центральных Кызылкумов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Работа выполнялась в рамках темы А-6-120 «Разработка безотходной технологии получения концентрированных сложного азотнофосфорного и одностороннего фосфорного удобрений на базе местных фосфоритов Центральных Кызылкумов», входящей в Государственную научно-техническую программу (ГНТП-6) на 2006-2008 гг., и по проекту ФА-6-ТО50 «Разработка ресурсосберегающей технологии получения фосфорсодержащих удобрений с вовлечением в действующую технологию низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов», входящей ГНТП-6 на 2009-2011 гг.

Цель исследования: разработка ресурсосберегающей технологии получения одинарных фосфорных удобрений на основе разложения небогатенных фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорнокислотной гипсовой пульпой, а также азотнофосфорных удобрений на основе взаимодействия Кызылкумских фосфоритов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой.

Задачи исследования. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование процесса получения одинарных фосфорных удобрений на основе активации фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорнокислотной гипсовой пульпой;
- изучение реологических свойств сульфокальцийфосфатных пульп;
- исследование процесса получения азотнофосфорных удобрений на основе взаимодействия фосфоритов Центральных Кызылкумов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой;
- определение состава водонерастворимой части азотнофосфорных удобрений, полученных из различных видов Кызылкумских фосфоритов;
- изучение физико-химических и товарных свойств одинарных фосфорных и азотнофосфорных удобрений;
- отработка технологических параметров процесса предлагаемых новых видов удобрений на модельной лабораторной установке и в опытно-промышленных условиях на ОАО «Аммофос-Максам».

Объект и предмет исследования. Объектами исследований являются фосфориты Центральных Кызылкумов: рядовая фосфоритовая мука, пылевидная фракция, мытый сушеный концентрат, минерализованная масса, мытый обожженный концентрат. Предметом исследования является процесс активации фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорнокислотной гипсовой пульпой и частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой.

Методы исследований: химический, рентгенографический и ИК-спектроскопический анализ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- найденные оптимальные условия взаимодействия различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов с фосфорнокислотной гипсовой пульпой и частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой;
- состав и свойства сульфокальцийфосфатных пульп и готовых удобрений;
- предложенные технологические схемы производства одинарного фосфорного и азотнофосфорного удобрений.

Научная новизна. Автором впервые получены новые научные данные по:

- взаимодействию различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов с фосфорнокислотной гипсовой пульпой с установлением зависимости

изменения состава удобрений и декарбонизации фосфатного сырья от массового соотношения ФКГП : ФС;

- переработке Кызылкумских фосфоритов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой в широком диапазоне массовых соотношений ЭФК : ФС и рН ЭФК;

- изучению реологических свойств (плотность, вязкость) сульфокальцийфосфатных пульп в интервале температур 30-80⁰С;

- определению состава водонерастворимой части азотнофосфорных удобрений;

- отработке технологических параметров процесса получения одинарных фосфорных и азотнофосфорных удобрений на модельной лабораторной установке и в опытно-промышленных условиях определению их некоторых физико-химических, товарных свойств.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость работы заключается в том, что впервые показана возможность получения новых видов односторонних и азотнофосфорных удобрений путем химической активации различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов соответственно фосфорноокислотной гипсовой пульпой и частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой.

Практическая значимость определяется тем, что открывается возможность вовлечения в технологию небогатых фосфоритов Центральных Кызылкумов в качестве вторичного фосфатного сырья с получением как одностороннего фосфорного, так и сложного азотно-фосфорного удобрений с заданным составом и свойствами.

Реализация результатов. На лабораторной модельной установке и на ОАО «Аммофос-Максам» отработаны основные технологические параметры процесса получения одинарных фосфорных удобрений. Технология получения азотнофосфорных удобрений апробирована на модельной установке. На основании результатов лабораторных экспериментов, опытных работ на модельной установке и в опытно-промышленных условиях разработана технологическая схема и составлен баланс производства новых видов удобрений.

Агрохимические испытания на хлопчатнике показали равноценность разработанных удобрений традиционному удобрению аммофосу.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: Республиканской научно - технической конференции «Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов» (Ташкент, 2006); Республиканской научно – технической конференции «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» (Ташкент, 2007); XV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2008); Республиканской научно-

технической конференции «Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана» (Ташкент, 2008); Научно-практической конференции молодых ученых «Высокотехнологичные разработки – производству», посвященной 17-ой годовщине независимости Республики Узбекистан и Году молодежи (Ташкент, 2008); V Республиканской научно-практической конференции «Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар» (Фергана, 2009); Республиканской научно-практической конференции «Кимёнинг долзарб муаммолари» (Самарканд, 2009); на семинаре специализированного совета Д 015.13.01 при Институте общей и неорганической химии АН РУз 19.02.2010.

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 10 статей и 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 218 страницах компьютерного текста, включает 27 таблиц и 45 рисунков. Состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, насчитывающего 207 наименования, и пяти приложений.

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику лаборатории фосфорных удобрений ИОИХ АН РУз, доктору технических наук, профессору, академику АН РУз, заслуженному деятелю науки РУз Беглову Борису Михайловичу и старшему научному сотруднику, кандидату технических наук Реймову Ахмеду Мамбеткаримовичу за оказанную помощь при выполнении настоящей диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором подробно изложена характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов, рассмотрены различные способы их обогащения, проанализированы существующие нетрадиционные способы переработки бедного фосфатного сырья в одинарные и сложные удобрения при пониженной норме кислотного реагента.

Глава 2. Исследование процесса получения одинарных фосфорных удобрений на основе активации фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорнокислотно-гипсовой пульпой

В работе были использованы следующие виды фосфатного сырья Джерой-Сардаринского месторождения: рядовая фосфоритовая мука, пылевидная фракция, мытый сушеный концентрат, мытый обожженный концентрат. Фосфорнокислотно-гипсовая пульпа является промежуточным

продуктом производства супрефоса на ОАО «Аммофос-Максам». ФКГП для производства супрефоса готовится следующим образом: мытый обожженный концентрат разлагается в двухбаночном экстракторе в дигидратном режиме серной кислотой. Образующаяся пульпа делится на две части: 70 % направляется на фильтрацию для отделения гипса. Гипс выбрасывается в отвал, а отфильтрованная фосфорная кислота с промывными водами в качестве оборотной кислоты смешивается с оставшимся 30 % количеством исходной пульпы. Именно такая пульпа по действующей технологии производства супрефоса подвергается глубокой аммонизации, при этом происходит конверсия гипса в дикальцийфосфат и сульфат аммония.

Основная суть разработанной технологии одностороннего фосфорного удобрения заключается в том, что в отличие от действующей технологии производства супрефоса нейтрализация ФКГП осуществляется не дорогим синтетическим аммиаком, а высококарбонизированной Кызылкумской фосфоритной мукой.

Состав ФКГП производства супрефоса ОАО «Аммофос-Максам» следующий (масс. %): P_2O_5 11,93; CaO 8,30; SO_3 12,34; pH 0,9; Ж : Т = 2,4 : 1.

Лабораторные опыты по активации Кызылкумских фосфоритов кислотой ФКГП проводили на лабораторной установке, состоящей из цилиндрического стеклянного реактора, снабженного винтовой мешалкой и помещенной в водяной термостат. Массовое соотношение ФКГП : ФС варьировали в диапазоне 100:(25-70). Взаимодействие исходных компонентов проводили при температуре 70⁰С в течение 60 мин. По окончании опытов полученные сульфокальцийфосфатные пульпы (СКФП) высушивали в термостате при 95-100⁰С. Пульпы и образцы удобрений подвергали анализу на содержание различных форм фосфора и кальция по известным методикам. Степень декарбонизации определяли по разности содержания CO_2 в исходном сырье и в продуктах. Во всех случаях продукты взаимодействия представляли собой густую плохотекущую массу. Для придания ей текучести в пульпу вводили определенное количество воды, чтобы пульпа была транспортабельна и ее можно было бы легко подавать в БГС.

Результаты опытов показывают, что независимо от вида используемого фосфорита с увеличением массовой доли фоссырья содержание усвояемой формы P_2O_5 в пульпе по отношению к общей форме P_2O_5 ощутимо снижается. Например, уменьшение соотношения ФКГП : ФС от 100 : 25 до 100 : 70 приводит к снижению относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 с 69,30 до 43,83; с 72,52 до 45,88; с 68,92 до 42,04 и с 62,64 до 36,13% соответственно для фосфоритовой муки, пылевидной фракции, мытого сушеного концентрата и мытого обожженного концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов. Это обстоятельство говорит о том, что при весовых отношениях ФКГП : ФС в пределах 100 : (25-40) фосфориты

довольно хорошо активируются кислой пульпой с образованием усвояемых фосфатов. При одних и тех же условиях опытов в случае использования мытого обожженного концентрата относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 намного ниже по сравнению с другими видами фосфатного сырья. Это, по всей видимости, объясняется наличием в составе обожженного концентрата силикатофосфатов, которые практически не подвергаются разложению кислой ФКГП.

Изучены реологические свойства (плотность, вязкость) сульфокальцийфосфатных пульп в интервале температур 30-80⁰С. Установлена зависимость плотности и вязкости от температуры и соотношения ФКГП : ФС. Для расчета плотности и вязкости при других температурах методом наименьших квадратов выведены эмпирические уравнения. Показано, что сульфокальцийфосфатные пульпы обладают хорошей текучестью и могут транспортироваться перекачивающими устройствами без каких-либо значительных ограничений.

Появление в одинарных фосфорных удобрениях водорастворимых форм P_2O_5 и СаО говорит об образовании дигидроортофосфата кальция. Превышение усвояемых форм P_2O_5 и СаО над водными формами свидетельствует о наличии в удобрениях гидроортофосфата кальция и активизированной формы фторапатита. В таблице 1 приведены составы одинарных фосфорных удобрений в случае использования рядовой фосфоритовой муки и пылевидной фракции. Из таблицы видно, что чем больше фосфатного сырья в ФКГП, тем меньше в удобрениях усвояемых и водорастворимых форм P_2O_5 и СаО. Например, изменение соотношения ФКГП : ФС от 100 : 25 до 100 : 70 приводит к уменьшению относительного содержания усвояемых по трилону Б и водорастворимых форм P_2O_5 с 65,24 до 39,63; с 45,29 до 2,40; с 66,80 до 40,72; с 49,64 до 3,09 % соответственно для фосфоритовой муки и пылевидной фракции.

Аналогичная закономерность наблюдается и в случае использования мытого сушеного концентрата и мытого обожженного концентрата. Установлена зависимость степени декарбонизации фосфоритов от соотношения ФКГП : ФС. Показано, что с увеличением массовой доли фосфорита степень декарбонизации значительно снижается. Например, уменьшение соотношения ФКГП : ФС от 100 : 25 до 100 : 70 способствует снижению степени декарбонизации фосфорита с 82,35 до 46,33; с 83,10 до 49,90 и с 78,79 до 45,25% соответственно для рядовой фосфоритовой муки, пылевидной фракции и мытого сушеного концентрата.

С учетом содержания усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 в удобрениях оптимальным соотношением ФКГП : ФС является 100 : (25-30). При этом получаем активированное одинарное фосфорное удобрение с высоким содержанием общего, усвояемого и водорастворимого P_2O_5 следующего состава (вес. %): для фосфоритовой муки 25,01 – 25,17 $P_2O_{5\text{общ.}}$;

Таблица 1

Химический состав одинарных фосфорных удобрений, полученных на основе взаимодействия фосфорнокислотно-гипсовой пульпы с фосфоритами Центральных Кызылкумов

Массовое соотношение ФКГП: ФС	рН 10%-ного раствора продукта	Химический состав высушенного продукта, %								$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	$\frac{P_2O_{5\text{вод}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$	$\frac{CaO_{\text{усв}}}{CaO_{\text{общ}}}$	$\frac{CaO_{\text{вод}}}{CaO_{\text{общ}}}$
		$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв}}$ в 2%-ной лим. кислоте	$P_2O_{5\text{усв}}$ по 0,2М трил.Б	$P_2O_{5\text{вод}}$	$CaO_{\text{общ}}$	$CaO_{\text{усв}}$ в 2%-ной лим. кислоте	$CaO_{\text{вод}}$	CO_2	в 2%-ной лим. кислоте, %	по 0,2М трил.Б, %	%	в 2%-ной лим. кислоте, %	%
При использовании фосфоритовой муки														
100:25	3,51	25,17	17,43	16,42	11,40	30,78	16,90	10,20	1,04	69,25	65,24	45,29	54,91	33,14
100:30	3,75	25,01	16,34	15,26	7,27	32,43	16,69	9,18	1,52	65,33	61,02	29,07	51,46	28,31
100:35	3,86	24,70	15,17	14,20	3,38	33,64	16,77	7,64	2,01	61,42	57,49	13,68	49,85	22,71
100:40	4,64	24,31	14,14	13,14	2,01	34,63	16,41	6,07	2,66	58,17	54,05	8,27	47,39	17,53
100:50	5,86	23,43	12,35	11,32	0,96	35,85	15,37	4,98	3,86	52,71	48,31	4,11	42,87	13,89
100:60	6,00	22,56	10,77	9,95	0,68	36,53	14,41	4,33	4,55	47,74	44,10	3,01	39,45	11,85
100:70	6,10	22,08	9,69	8,75	0,53	37,45	13,16	4,07	5,28	43,89	39,63	2,40	35,14	10,87
При использовании пылевидной фракции														
100:25	3,41	25,24	18,31	16,86	12,53	29,85	17,02	10,53	0,91	72,54	66,80	49,64	57,02	35,28
100:30	3,65	25,11	16,97	15,65	9,24	31,18	17,18	9,36	1,28	67,58	62,32	36,80	55,10	30,01
100:35	3,78	24,74	15,86	14,45	6,23	32,17	16,79	8,10	1,71	64,11	58,41	25,18	52,19	25,18
100:40	4,17	24,56	14,69	13,56	4,09	33,23	16,66	6,57	2,23	59,81	55,21	16,65	50,13	19,77
100:50	5,01	23,72	13,10	11,81	1,31	34,31	15,55	5,19	3,05	55,23	49,79	5,52	45,32	15,13
100:60	5,34	23,38	11,81	10,36	0,92	35,63	14,65	5,01	3,69	50,51	44,31	3,93	41,12	14,06
100:70	5,76	22,96	10,55	9,35	0,71	36,51	13,54	4,41	4,53	45,95	40,72	3,09	37,08	12,08

16,34 – 17,43 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте; 15,26 – 16,42 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 7,27– 11,40 $P_2O_{5\text{водн.}}$; в котором соотношение $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте: $P_2O_{5\text{общ.}} = 65,33 - 69,25 \%$; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б: $P_2O_{5\text{общ.}} = 61,02 - 65,24 \%$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 29,07 - 45,29 \%$; для пылевидной фракции 25,11 – 25,24 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 16,97 – 18,31 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте; 15,65 – 16,86 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 9,24 – 12,53 $P_2O_{5\text{водн.}}$ в котором соотношение $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте: $P_2O_{5\text{общ.}} = 67,58 - 72,54 \%$; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б: $P_2O_{5\text{общ.}} = 62,32 - 66,80\%$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 36,80 - 49,64\%$; для мытого сушеного концентрата 24,46 – 24,78 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 15,84 – 17,06 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте; 14,68 – 15,89 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 8,43 – 11,54 $P_2O_{5\text{водн.}}$ в котором соотношение $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5\text{общ.}} = 64,76 - 68,85 \%$; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б : $P_2O_{5\text{общ.}} = 60,02 - 64,12 \%$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 34,46 - 46,57\%$; для мытого обожженного концентрата 27,90 – 27,97 $P_2O_{5\text{общ.}}$; 16,40 – 17,48 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте; 14,09 – 15,44 $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б; 11,56 – 14,29 $P_2O_{5\text{водн.}}$ в котором соотношение $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5\text{общ.}} = 58,63 - 62,65\%$; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б: $P_2O_{5\text{общ.}} = 50,38 - 55,34\%$; $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ.}} = 41,33 - 51,22 \%$.

Необходимо отметить, что с увеличением массовой доли фосфатного сырья к ФКГП, особенно начиная с весового соотношения ФКГП : ФС = 100 : 35 и далее, полученная сульфокальцийфосфатная пульпа плохо подвергается грануляции, а прочность гранул значительно снижается. Кроме того, в удобрениях относительное содержание усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 заметно снижается. С целью исключения этих недостатков к СКФП добавляли кислые стоки (КС), содержащие 3-3,5 % P_2O_5 , которые образуются при производстве ЭФК. Найдено оптимальное соотношение ФКГП : ФС : КС = 100 : (35-40) : (20-35). Добавка КС к СКФП при указанных весовых соотношениях исходных компонентов по сравнению с вариантом без использования КС в зависимости от вида фосфатного сырья приводит к повышению относительного содержания усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 от 4,73 до 7,33 и от 4,05 до 8,90 % соответственно. Средняя прочность гранул удобрений в среднем составляет 1,90-2,11 МПа, что вполне достаточно для длительного хранения и транспортировки их в гранулированном виде.

Рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами исследования установлен ориентировочный солевой состав одинарных фосфорных удобрений. Показано, что состав одностороннего фосфорного удобрения представлен гидро- и дигидроортофосфатами кальция, активизированным и недоразложенным фторкарбонатпатитом.

Отработаны основные технологические параметры процесса получения одинарных фосфорных удобрений на модельной лабораторной установке.

Технология получения одинарных фосфорных удобрений из Кызылкумских фосфоритов и фосфорнокислотно-гипсовой пульпы состоит из следующих стадий:

1. Разложение мытого обожженного концентрата серной кислотой в присутствии раствора разбавления и фильтрация 70 % массовой части образующейся сернокислотной вытяжки с последующим возвращением полученной ЭФК с промывными водами в экстрактор.

2. Активация фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорно-кислотно-гипсовой пульпой.

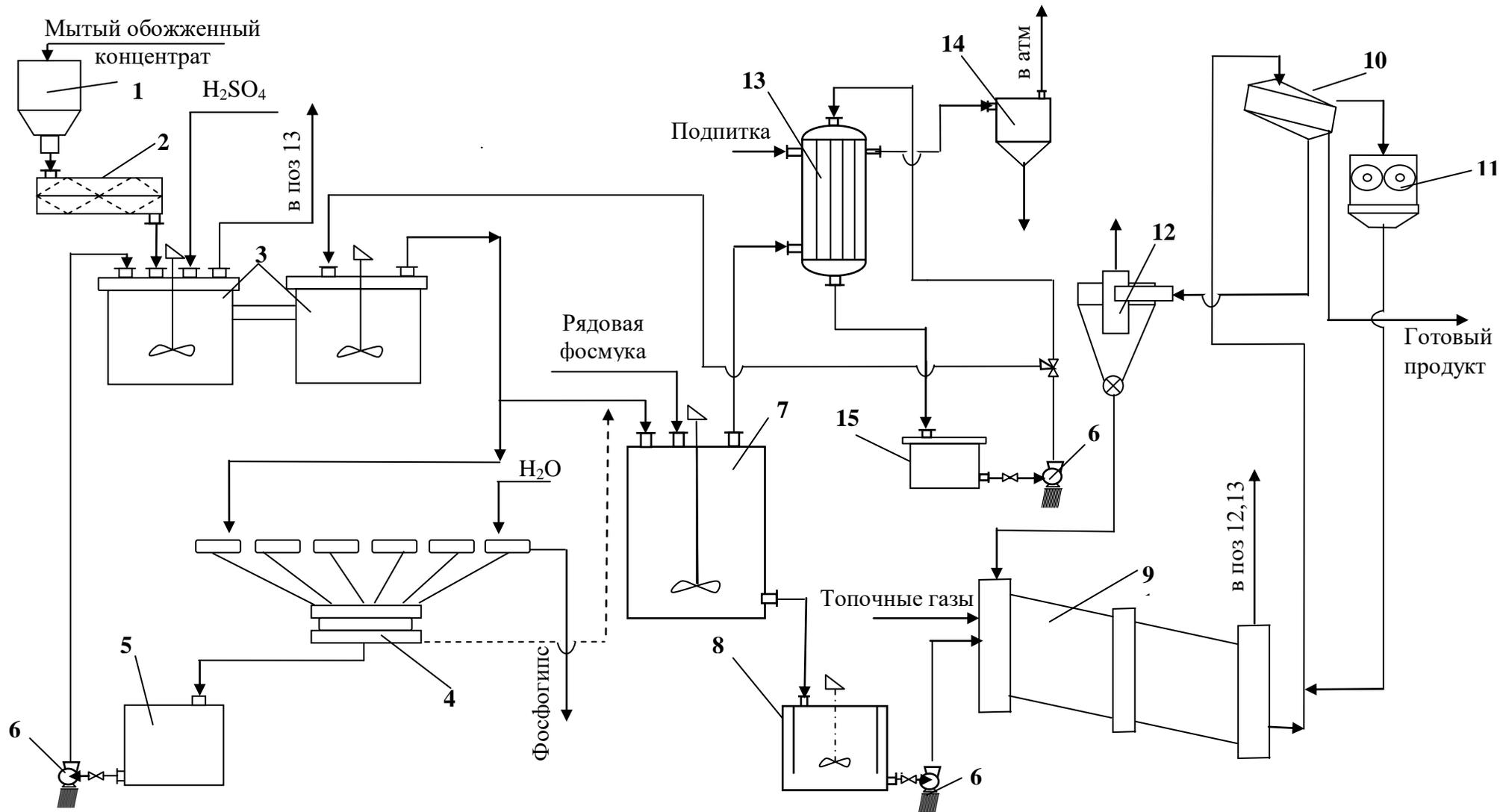
3. Сушка, грануляция, дробление и рассев.

Модельная лабораторная установка в основном состояла из цилиндрического реактора объемом 5 литров ($0,005\text{м}^3$), изготовленного из нержавеющей стали X18H10T, снабженного мешалкой, приводимой в движение мотором, и склянок Мариотта для подачи серной кислоты и раствора разбавления. Вначале в реактор загружали необходимое количество раствора разбавления и постепенно при перемешивании добавляли мытый обожженный концентрат в течение 20-30 мин. Реактор находился в водяном термостате. Оптимальная температура $75-80^{\circ}\text{C}$ поддерживалась с помощью контактного термометра. После прекращения дозировки фосфоконцентрата реакционную массу выдерживали в течение 30 мин. Затем медленно с помощью склянки Мариотта дозировали серную кислоту. После подачи H_2SO_4 реакционную массу выдерживали в течение 4 часов для формирования кристаллов фосфогипса. Процесс проводили в дигидратном режиме. 70 % от объема полученной ФКГП отфильтровывали на воронке Бюхнера. Фосфогипс промывали трехкратно. Весь объем производимой фосфорной кислоты с растворами промывки фосфогипса смешивали и добавляли к второй части ФКГП. К полученной ФКГП при перемешивании добавляли рядовую фосфоритовую муку. Температуру процесса активации поддерживали на уровне $65-70^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. После завершения опытов полученную сульфокальцийфосфатную пульпу сушили. По составу удобрения, полученные на модельной установке и в лабораторных условиях, очень близки. Для выпуска опытной партии одинарных фосфорных удобрений с оптимальным составом и с целью установления необходимых технологических параметров процесса активации различных видов Кызылкумских фосфоритов с ФКГП проводили опыты в течение одного месяца. Опыты проводили при оптимальном соотношении ФКГП : ФС равным 100 : 25.

На основе результатов лабораторных экспериментов и опытных работ на модельной установке нами установлены основные технологические параметры процесса получения одинарного фосфорного удобрения, предложена технологическая схема и составлен баланс производства.

На рисунке представлена технологическая схема процесса получения одинарного фосфорного удобрения.

Определены физико-химические и товарные свойства: гигроскопическая точка, слеживаемость и прочность гранул удобрений. Гигроскопическая точка фосфорных удобрений в зависимости от весового соотношения ФКГП :



1-расходный бункер; 2-шнековый дозатор; 3-экстрактор; 4-карусельный вакуум-фильтр; 5-промежуточный сборник; 6-центробежный насос; 7-реактор; 8-сборник пульпы; 9-аппарат БГС; 10-грохот; 11-дробилка; 12-циклон; 13-абсорбер; 14-брызгоуловитель; 15-сборник абсорбционной жидкости.

Рис. Принципиальная технологическая схема процесса получения одинарного фосфорного удобрения.

ФС колеблется в интервале 72,7-77,83 % относительной влажности воздуха. Фосфорные удобрения практически не слеживаются, пока содержание влаги в них не достигнет 8-10 %. Средняя прочность гранул удобрений, полученных при оптимальных условиях (ФКГП : ФС = 100 : (25-30)), составляет 1,62-2,31 МПа.

Глава 3. Исследование процесса получения азотнофосфорных удобрений на основе разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой

Для проведения исследования по получению азотнофосфорных удобрений использовали те же виды фосфоритов Центральных Кызылкумов и ЭФК из мытого обожженного концентрата, состава (вес. %): 20,5 P_2O_5 ; 0,28 CaO; 0,66 MgO; 0,51 Fe_2O_3 ; 0,80 Al_2O_3 ; 2,98 SO_3 ; 1,05 F; 0,1 Cl.

Лабораторные опыты по разложению фосфоритов проводили в трубчатом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, при температуре 60⁰C. Необходимое количество ЭФК помещали в реактор и аммонизировали газообразным аммиаком до заданного значения рН (1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,2; 2,5). После достижения рН к полученной частично аммонизированной ЭФК порционно дозировали фосфорит в течение 5-7 мин. При этом высота пены достигала 4-5 см, но она быстро разрушалась. Продолжительность процесса разложения составляла 30 мин. Варьировались значения массовых долей ЭФК и фосфоритов. При 30 минутном взаимодействии при температуре 60⁰C наблюдали следующие закономерности для всех исследованных фосфоритов: чем ниже рН кислоты и выше соотношения ЭФК : ФС, тем больше степень декарбонизации фосфатного сырья. Если в случае использования рядовой фосфоритовой муки при рН = 1,2 и соотношении ЭФК : ФС = 100 : 50 степень декарбонизации равняется 82,8%, то при рН = 2,5 и том же соотношении ЭФК : ФС она достигает значения всего 68,77%. При ЭФК : ФС = 100 : 20 и рН = 1,2 она равняется 95,11%, а при рН = 2,5 – 83,03%. Только при ЭФК : ФС = 100 : 15 и рН 1,2 степень декарбонизации достигает 98,05%, а при рН = 2,5 она составляет 86,32%. Аналогичная закономерность наблюдается и при использовании других видов фосфатного сырья.

Такая же закономерность установлена и в отношении относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте в удобрениях. Для фосфоритовой муки при рН кислоты 1,2 и ЭФК : ФС = 100 : 15 $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ = 98,6%, а при ЭФК : ФС = 100 : 50 – 80,01%. При рН = 2,5 и ЭФК : ФС = 100 : 15 – 91,82%, а при ЭФК : ФС = 100 : 50 – 65,01%. На основе результатов исследований для всех видов использованных фосфоритов установлена зависимость изменения относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 от весового соотношения ЭФК : ФС и рН ЭФК.

В таблице 2 приведены составы азотнофосфорных удобрений на основе рядовой фосфоритовой муки. Главным фактором, влияющим на состав

Таблица 2

Химический состав азотно-фосфорных удобрений на основе частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислоты и рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов

Массовое соотношение ЭФК : ФС	рН пульпы после разложения	рН 10%-ного раствора продукта	Химический состав высушенного продукта, %							$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ в 2%-лим. кислоте, %	$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ по 0,2М трил.Б, %	$\frac{P_2O_{5\text{вод}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$, %	N _{общ} , %
			P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усв. в 2%-лим. кислоте	P ₂ O ₅ усв. по 0,2М трил.Б	P ₂ O ₅ вод.	CaO _{общ.}	CaO _{усв.} в 2%-лим. кислоте	CaO _{вод.}				
Частично аммонизированная до рН = 1,2 ЭФК (P ₂ O ₅ –17,35 %, N–1,86 %)													
100 : 15	1,9	2,80	41,36	40,78	35,78	31,76	14,50	11,60	6,88	98,60	86,51	76,79	3,69
100 : 30	2,76	3,50	36,40	33,21	27,73	23,68	22,61	16,80	7,22	91,24	76,18	65,05	2,94
100 : 40	3,26	4,01	34,36	29,82	22,88	18,07	26,60	18,11	4,48	86,79	66,59	52,59	2,52
100 : 50	-	4,46	33,05	26,44	20,32	11,53	29,43	18,26	3,44	80,01	61,48	34,89	2,27
Частично аммонизированная до рН = 1,5 ЭФК (P ₂ O ₅ –16,74 %, N–2,13 %)													
100 : 15	2,48	3,16	41,01	40,13	35,20	31,27	14,41	11,37	6,49	97,85	85,83	76,25	4,55
100 : 30	3,42	3,75	35,63	32,25	27,01	22,77	22,41	16,22	6,70	90,51	75,81	63,91	3,47
100 : 40	-	4,40	34,03	28,91	22,12	17,56	26,39	17,40	3,96	84,95	65,00	51,60	3,07
100 : 50	-	4,75	32,50	25,38	19,53	10,77	29,25	17,51	2,89	78,09	60,09	33,14	2,70
Частично аммонизированная до рН = 2,0 ЭФК (P ₂ O ₅ –16,07 %, N–2,50 %)													
100 : 15	3,01	3,51	38,37	36,55	32,23	28,14	14,11	10,32	5,79	95,25	84,01	73,34	5,16
100 : 30	-	4,54	34,54	29,96	25,56	20,72	22,01	14,31	5,60	86,74	74,01	59,99	4,07
100 : 40	-	4,91	32,90	26,81	20,98	15,65	26,05	15,12	3,18	81,49	63,77	47,57	3,58
100 : 50	-	5,32	31,43	22,92	18,07	9,39	28,88	15,29	2,74	72,92	57,49	29,87	3,19
Частично аммонизированная до рН = 2,5 ЭФК (P ₂ O ₅ –15,60 %, N–2,77 %)													
100 : 15	3,75	3,91	35,10	32,23	28,79	23,68	13,79	8,94	4,56	91,82	82,02	67,46	5,60
100 : 30	-	4,84	33,60	27,33	23,70	18,40	21,64	11,87	4,33	81,34	70,54	54,76	4,53
100 : 40	-	5,30	32,07	23,69	19,25	13,15	25,68	12,20	2,44	73,87	60,02	41,00	4,19
100 : 50	-	5,70	30,70	19,96	16,54	7,61	28,5	12,52	2,45	65,01	53,87	24,79	3,54

удобрений, является весовое соотношение ЭФК : ФС. При одном и том же значении рН ЭФК, равным 1,2 (табл. 2), и при уменьшении соотношения ЭФК : ФС от 100 : 15 до 100 : 50 происходит снижение относительного содержания водорастворимой и усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте и по раствору трилона Б в удобрениях соответственно от 76,79 до 34,89; от 98,60 до 80,01 и от 86,51 до 61,48%. На состав удобрений в определенной степени влияет также значение рН частично аммонизированных ЭФК. Например, увеличение рН ЭФК от 1,2 до 2,5 при ЭФК : ФС = 100 : 15 способствует уменьшению в продуктах $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ и $P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ по трилону Б соответственно от 76,79 до 67,46 и от 86,51 до 82,02 %. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае использования других видов фосфоритов.

Водорастворимая форма P_2O_5 в удобрениях говорит о наличии в них дигидроортофосфата кальция. Превышение усвояемой формы P_2O_5 над водорастворимой свидетельствует об образовании в продуктах гидроортофосфата кальция и активизированной формы фторапатита. При высоких значениях рН кислоты и низких соотношениях ЭФК : ФС водная и усвояемая формы P_2O_5 в продуктах образуются в результате разложения карбоната кальция фосфорной кислотой. И только при низких значениях рН и высоком соотношении ЭФК:ФС происходит ещё и активизация фосфатного минерала.

При одних и тех же условиях опытов в случае использования мытого сушеного концентрата и минерализованной массы относительное содержание усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 ниже по сравнению с другими видами фосфатного сырья. Это по-всей видимости, объясняется наличием в составе указанных фосфоритов большого содержания различных примесей, которые плохо подвергаются разложению.

В сельском хозяйстве наиболее ценными фосфорсодержащими удобрениями считаются те, в которых $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ составляет 50 и более процентов. Поэтому мы считаем оптимальными для получения такого удобрения следующие: для фосфоритовой муки рН ЭФК 1,2-2,0; ЭФК : ФС = 100 : (15-35). Состав удобрений (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 33,58-41,36; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 28,44-40,78; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 22,85-35,78; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 18,31-31,76; СаО_{общ.} 14,11-24,78; СаО_{усв.} 10,32-17,35; СаО_{водн.} 5,18-7,69; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 84,69-98,60; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 68,05-86,51; $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 54,53-76,79; N 2,73-5,16.

Для мытого сушеного концентрата рН ЭФК 1,2-1,5; ЭФК : ФС = 100 : (15-30). Состав удобрений (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 36,11-41,57; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 30,14-38,31; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 24,94-34,03; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 20,23-30,29; СаО_{общ.} 14,74-23,28; СаО_{усв.} 10,96-15,96; СаО_{водн.} 4,10-6,55; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5\text{общ.}}$ 83,47-92,16; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б : $P_2O_{5\text{общ.}}$ 69,07-81,86; $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 56,02-72,86; N 3,01-4,51.

Для пылевидной фракции рН ЭФК 1,2-2,0; ЭФК : ФС = 100 : (15-30). Состав удобрений (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 35,16-41,77; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте

29,46-40,27; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 24,48-35,32; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 18,89-30,96; $CaO_{\text{общ.}}$ 13,65-21,88; $CaO_{\text{усв.}}$ 9,80-15,90; $CaO_{\text{водн.}}$ 2,38-6,65; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5\text{общ.}}$ 83,79-96,41; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б : $P_2O_{5\text{общ.}}$ 69,62-84,57; $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 53,72-74,12; N 3,09-5,27.

Для минерализованной массы рН ЭФК 1,2-1,5; ЭФК : ФС = 100 : (15-30). Состав удобрений (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 34,43-40,06; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 28,11-36,34; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 23,59-31,95; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 18,50-27,98; $CaO_{\text{общ.}}$ 12,76-19,96; $CaO_{\text{усв.}}$ 9,74-14,22; $CaO_{\text{водн.}}$ 3,78-5,51; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте : $P_2O_{5\text{общ.}}$ 81,64-90,71; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б : $P_2O_{5\text{общ.}}$ 68,52-79,76; $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ 53,73-69,84; N 2,97-4,48.

На основе полученных данных лабораторных опытов показано, что фосфориты Центральных Кызылкумов при найденных оптимальных условиях хорошо подвергаются химической активации с образованием усвояемых кальциевофосфатных соединений. Главным преимуществом предложенных NP удобрений по сравнению с традиционным аммофосом является то, что расходные нормы серной кислоты и синтетического аммиака на 1 т P_2O_5 значительно снижаются.

Наиболее интересным показателем, характеризующим водонерастворимую часть кальцийфосфатной пульпы, является отношение в ней усвояемой формы P_2O_5 к общей. Если в исходных фосфоритах отношение $P_2O_{5\text{усв.}}$ к $P_2O_{5\text{общ.}}$ составляют 18,5, 17,80, 20,71, 16,41%, то в водонерастворимой части при переработке фосфоритов это соотношение в зависимости от рН ЭФК и ЭФК : ФС лежит в пределах 52,83-59,23; 44,29-55,17; 49,79-56,79 и 44,30-56,15 % соответственно для фосфоритовой муки, мытого сушеного концентрата, пылевидной фракции и минерализованной массы.

При таком высоком относительном содержании усвояемой формы P_2O_5 , водонерастворимая часть кальцийфосфатных пульп уже сама по себе является эффективным фосфорсодержащим удобрением. Высокое содержание усвояемой формы P_2O_5 в водонерастворимой части кальцийфосфатной пульпы говорит о том, что фосфатный минерал в ней подвергался кислотной активации.

Рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа установлен солевой состав азотнофосфорных удобрений. Показано, что продукты в основном состоят из дигидроортофосфата аммония, кальция, гидроортофосфата кальция, активизированного и недоразложенного фторкарбонатапатита.

Технология получения азотнофосфорных удобрений апробирована на лабораторной модельной установке с определением основных технологических параметров процесса. Выпущена опытная партия удобрений для агрохимических испытаний. На основании результатов лабораторных исследований и работ на модельной установке предложена принципиальная технологическая схема производства азотнофосфорных удобрений, составлен

материальный баланс и разработан лабораторный технологический регламент.

Определены значения гигроскопических точек новых видов азотнофосфорных удобрений. В зависимости от весового соотношения ЭФК : ФС и вида использованного фосфатного сырья она колеблется в пределах 72,3-78,0 % относительной влажности воздуха. Прочность гранул NP удобрений – 1,5-3,44 МПа. Величина предельной влагоемкости, т.е. максимальное влагосодержание, при котором удобрения сохраняют рассыпаемость, составляет 12-15%, поэтому удобрения пригодны для бестарного хранения и перевозки.

Агрохимические испытания на хлопчатнике показали равноценность предложенных удобрений традиционному удобрению – аммофосу. Технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость 1 т 100%-ного P_2O_5 в одинарном фосфорном удобрении на 399385 сум дешевле по сравнению с супрефосом. Себестоимость 1 т P_2O_5 в азотнофосфорном удобрении на 192604 сум ниже по сравнению с аммофосом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований в диссертации решены весьма актуальные научно-технические задачи по разработке ресурсосберегающей технологии получения новых видов одинарных и сложных удобрений из фосфоритов Центральных Кызылкумов.

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

1. Исследованием процесса взаимодействия различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов с фосфорнокислотной гипсовой пульпой, полученной разложением мытого обожженного концентрата серной кислотой в интервале массовых соотношениях ФКГП : ФС = 100 : (25-70), показана принципиальная возможность получения одинарных фосфорных удобрений с заданными составом и свойствами.

Установлена зависимость изменения усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 от весового соотношения ФКГП : ФС. Появление в одинарных фосфорных удобрениях водорастворимых P_2O_5 и СаО говорит об образовании дигидроортофосфата кальция. Превышение усвояемых P_2O_5 и СаО над водными формами свидетельствует о наличии в удобрениях гидроортофосфата кальция. Чем больше доля фосфатного сырья в исходной пульпе, тем меньше в удобрениях усвояемой и водорастворимой форм P_2O_5 и СаО. Показано, что изменения ФКГП : ФС от 100 : 25 до 100 : 70 способствует уменьшению относительного содержания усвояемой по трилону Б и водорастворимой форм P_2O_5 с 65,24 до 39,63; с 45,29 до 2,40; с 66,80 до 40,72; с 49,64 до 3,09; с 64,12 до 39,10; с 46,57 до 2,88; с 55,34 до 29,73; с 51,22 до 3,74 % соответственно для фосфоритовой муки, пылевидной

фракции, мытого сушеного концентрата и мытого обожженного концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов.

В зависимости от условий опытов и вида использованного фосфорита содержание питательных компонентов в удобрениях меняется (вес.%): $P_2O_{5\text{общ}}$ от 22,08 до 25,17; от 22,96 до 25,24; от 21,84 до 24,78; от 27,90 до 28,32; $P_2O_{5\text{усв}}$ по трилону Б от 8,75 до 16,42; от 9,35 до 16,86; от 8,54 до 15,89; от 8,42 до 15,44; $P_2O_{5\text{водн}}$ от 0,53 до 11,40; 0,71 до 12,53; от 0,63 до 11,54 и от 1,06 до 14,29 соответственно для вышеуказанных видов фосфатного сырья. Оптимальным соотношением ФКГП : ФС является 100 : (25-30), при котором получается удобрение с максимальным содержанием усвояемой и воднорастворимой формы P_2O_5 . С целью значительного повышения относительного содержания $P_2O_{5\text{усв}}$ и прочности гранул удобрений, полученных при массовых долях ФКГП : ФС = 100 : (35-40), рекомендуется добавить раствор кислого стока (КС) производства аммофоса, содержащего 3,5% P_2O_5 . Оптимальное соотношение ФКГП : ФС : КС = 100 : (35-40) : (20-35).

2. Изучены реологические свойства сульфокальцийфосфатных пульп (плотность, вязкость) в интервале температур 30-80⁰С. Установлена зависимость их изменения от температуры. Зависимость изменения плотности, вязкости сульфокальцийфосфатных пульп от соотношения ФКГП : ФС и температур изображена в виде объёмной диаграммы. Для расчета значения плотности и вязкости при других температурах методом наименьших квадратов выведены эмпирические уравнения. Показано, что сульфокальцийфосфатные пульпы обладают достаточно хорошей текучестью, что играет важную роль при их переработке на твердые гранулированные удобрения в существующих промышленных аппаратах.

3. Впервые разработана ресурсосберегающая технология получения концентрированного азотнофосфорного удобрения путем химической активации различных видов Кызылкумских фосфоритов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой из мытого обожженного концентрата при весовых соотношениях ЭФК : ФС = 100: (15-50) и рН ЭФК в интервале 1,2 – 2,5. Выявлено, что чем ниже рН кислоты и выше соотношение ЭФК : ФС, тем больше значение степени декарбонизации фосфатного сырья. Так, в случае использования рядовой фосфоритовой муки при рН ЭФК, равным 1,2, и соотношении ЭФК : ФС = 100 : 50 степень декарбонизации равняется 82,8%, тогда как при рН = 2,5 и том же соотношении ЭФК : ФС она достигает значения всего 68,77%. При ЭФК : ФС = 100 : 20 и рН = 1,2 она достигает 95,11 %, а при рН = 2,5 – 83,03%. Такая же закономерность установлена и в отношении относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 в удобрениях.

Состав азотнофосфорных удобрений, полученных в найденных оптимальных условиях опытов, следующий (вес. %): для фосфоритовой муки (ЭФК : ФС = 100 : (15-35), рН ЭФК 1,2-2,0) $P_2O_{5\text{общ}}$ 33,58-41,36; $P_2O_{5\text{усв}}$.

по лимонной кислоте 28,44-40,78; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 22,85-35,78; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 18,31-31,76; N 2,73-5,16; для мытого сушеного концентрата (ЭФК : ФС = 100: (15-30), pH 1,2 – 1,5) $P_2O_{5\text{общ.}}$ 36,11-41,57; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 30,14-38,31; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 24,94-34,03; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 20,23-30,29; N 3,01-4,51; для пылевидной фракции (ЭФК : ФС = 100 : (15-30), pH ЭФК 1,2 -2,0) $P_2O_{5\text{общ.}}$ 35,16-41,77; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 29,46-40,27; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 24,48-35,32; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 18,89-30,96; N 3,09-5,27; для минерализованной массы (ЭФК : ФС = 100 : (15-30), pH ЭФК 1,2-1,5) $P_2O_{5\text{общ.}}$ 34,43-40,06; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по лимонной кислоте 28,11-36,34; $P_2O_{5\text{усв.}}$ по трилону Б 23,59-31,95; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 18,50-27,98; N 2,97-4,48.

4. Определен состав водонерастворимой части азотнофосфорных удобрений. Показано, что в водонерастворимой части удобрений отношение в них усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте к общей P_2O_5 в зависимости от pH ЭФК и ЭФК : ФС лежит в пределах 52,83-59,23; 44,29-55,17; 49,79-56,79 и 44,30-56,15% соответственно для фосфоритовой муки, мытого сушеного концентрата, пылевидной фракции и минерализованной массы. Наличие усвояемой формы P_2O_5 в водонерастворимой части удобрений и высокая степень декарбонизации Кызылкумских фосфоритов при их обработке частично аммонизированной ЭФК подтверждает тот факт, что фосфатный минерал подвергся кислотной активации. Строение фосфатного минерала в водонерастворимом осадке существенно отличается от его строения в исходном фосфатном сырье, т.к. его зерна протравлены кислотой и имеют пористую структуру. Интенсивное выделение CO_2 также разрушает структуру фосфатного минерала, способствуя его активации. Все это приводит к переводу неусвояемой формы P_2O_5 в фосфатном сырье в усвояемую для растений форму P_2O_5 .

5. Рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа определен солевой состав одинарных и азотнофосфорных удобрений. Показано, что солевой состав одинарных фосфорных удобрений, полученных на основе фосфорнокислотно-гипсовой пульпы и необогащенных Кызылкумских фосфоритов, в основном состоит из гидро- и дигидроортофосфатов кальция, а также из частично активизированных и недоразложенных фосфоритов. Азотнофосфорные удобрения, помимо указанных солей, содержат ещё дигидроортофосфат аммония.

6. На лабораторной модельной установке и на ОАО «Аммофос-Максам» отработана технология получения одинарных фосфорных удобрений с выпуском опытных партии продуктов. Установлены основные технологические параметры процесса. Технология получения азотнофосфорных удобрений апробирована на модельной установке. На основании результатов лабораторных экспериментов, опытных работ на модельной установке и в опытно-промышленных условиях разработана технологическая схема и составлен баланс производства новых видов удобрений.

Агрохимические испытания на хлопчатнике показали равноценность предложенных удобрений традиционному удобрению – аммофосу. Себестоимость 1 т 100%-ного P_2O_5 в одинарном фосфорном удобрении на 399385 сум дешевле по сравнению с супрефосом. Себестоимость 1 т P_2O_5 в азотнофосфорном удобрении на 192604 сум дешевле по сравнению с аммофосом.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Одинарные фосфорные удобрения на основе продуктов взаимодействия сульфокальцийфосфатной пульпы с фосфатным сырьем Центральных Кызылкумов // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2007. - №3. – С.6-10.
2. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения на основе взаимодействия рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2007. - №4. – С.6-10.
3. Алимов У.К. Одинарные фосфорные удобрения на основе взаимодействия сульфокальцийфосфатной пульпы с термоконцентратом фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. ж. – Ташкент, 2008. - №3. – С.111-113.
4. Намазов Ш.С., Реймов А.М., Алимов У.К. Сложные удобрения из мине-рализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов и частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислоты // Узб. хим. ж. – Ташкент, 2008. - №4. – С.27-31.
5. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Получение концентрированных фосфорсодержащих удобрений путем разложения пылевидной фракции фосфоритов Центральных Кызылкумов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2008. – т.85. - №5. – С.248-255.
6. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Физико-химические и товарные свойства одинарных фосфорных удобрений // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2009. - №4. – С.5-9.
7. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Физико-химические и товарные свойства сложных азотнофосфорных удобрений // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2009. - №5. – С. 5-8.
8. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения на основе взаимодействия мытого сушеного фосфоцентра фосфоритов Центральных Кызылкумов с частично

аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2009. - №6. – С. 63-69.

9. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Одинарные фосфорные удобрения на основе Кызылкумских фосфоритов и фосфорнокислотно-гипсовой пульпы с добавкой кислого стока производства ЭФК // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2009. - №4. – С.12-15.

10. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Водонерастворимая часть фосфорсодержащих удобрений, получаемых обработкой фосфоритов Центральных Кызылкумов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2009. – т.86. - №8. – С.418-427.

11. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Активация рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой //Актуальные проблемы химической переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов: Сб. мат. Респ. науч.–техн. конф., 23 ноября 2006. – Ташкент, 2006. – С.47-51.

12. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Состав и реологические свойства сульфокальцийфосфатных пульп после их взаимодействия с фосфатным сырьем Центральных Кызылкумов //Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана: Сб. мат. Респ. науч.–техн. конф. 2-3 октября 2007. – Ташкент, 2007. – С.43-46.

13. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. К вопросу получения одинарных фосфорных удобрений из сульфокальций-фосфатной пульпы и мытого сушеного концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов // Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана: Сб. мат. Респ. науч.-техн. конф.. – Ташкент, 2008. – С.177-180.

14. Алимов У.К., Реймов А.М. Одинарные фосфорные удобрения из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Высокотехнологичные разработки – производству, посвященной 17-ой годовщине независимости Республики Узбекистан и Году молодежи: Сб. тез. докл. науч. - практ. конф. молодых ученых. 3-4 сентября 2008. – Ташкент, 2008. – С.12-13.

15. Алимов У.К., Реймов А.М. Ресурсосберегающая технология получения концентрированного фосфорного удобрения на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов // XV Межд. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛЮМОНОСОВ»: Тез. докл. 8-11 апреля 2008.– Москва: МГУ, 2008. – С.370.

16. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С. О перспективах получения сложных азотнофосфорных удобрений из низкосортных фосфоритов // Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар: Мат. V- Респ. науч.-практ. конф. – Фергана, 2009. – С.90-92.

17. Алимов У.К., Реймов А.М., Намазов Ш.С. Изучение физико-химических свойств одинарных фосфорных удобрений // Кимёнинг долзарб муаммолари: Матер. Респ. науч.-практ. конф. – Самарканд, 2009. – С.28-29.

РЕЗЮМЕ

диссертации Алимова Умарбека Кадырбергеновича на тему: «**Разработка технологии получения фосфорных и азотнофосфорных удобрений из фосфоритов Центральных Кызылкумов**» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01-технология неорганических веществ.

Ключевые слова: фосфориты Центральных Кызылкумов, фосфорнокислотно-гипсовая пульпа, частично аммонизированная экстракционная фосфорная кислота, разложение, активация, реологические свойства, сульфокальцийфосфатная и кальцийфосфатная пульпа, одинарные фосфорные и азотнофосфорные удобрения.

Объекты исследования: фосфориты Центральных Кызылкумов: рядовая фосфоритовая мука, пылевидная фракция, мытый сушеный концентрат, минерализованная масса, мытый обожженный концентрат.

Цель работы: разработка ресурсосберегающей технологии получения одинарных фосфорных удобрений на основе разложения необогащенных фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорнокислотной гипсовой пульпой, а также азотнофосфорных удобрений путём взаимодействия Кызылкумских фосфоритов с частично аммонизированной экстракционной фосфорной кислотой.

Методы исследования: химический, рентгенографический и ИК-спектроскопический анализ.

Полученные результаты и их новизна: впервые показана возможность получения концентрированных одинарных и азотнофосфорных удобрений путем взаимодействия фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорнокислотной гипсовой пульпой и частично аммонизированной ЭФК. Изучены реологические свойства (плотность, вязкость) сульфокальцийфосфатных пульп и определен химический состав водонерастворимой части кальцийфосфатной пульпы. Оценены агрохимические и физико-химические свойства полученных одинарных и сложных азотнофосфорных удобрений.

Практическая значимость: результаты проведенных исследований явились научной основой для создания технологии получения новых видов одинарных и сложных азотнофосфорных удобрений. Разработанные технологии позволяют вовлечь в производство концентрированных фосфорсодержащих удобрений не только обогащенные концентраты фосфоритов Центральных Кызылкумов, но и рядовую фосфоритовую муку, пылевидную фракцию, а также минерализованную массу.

Степень внедрения и экономическая эффективность: на лабораторной модельной установке и на ОАО «Аммофос-Максам» отработаны основные технологические параметры процесса получения одинарных фосфорных удобрений. Технология получения азотнофосфорных удобрений апробирована на модельной установке с определением основных технологических параметров процесса. Агрохимические испытания на хлопчатнике показали эффективность разработанных удобрений.

Ориентировочные технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость 1 т 100%-ного P_2O_5 в одинарном фосфорном удобрении по сравнению с супрефосом дешевле на 399385 сум. Себестоимость 1 т P_2O_5 в азотнофосфорном удобрении по сравнению с аммофосом ниже на 192604 сум.

Область применения: предприятия ГАК «Узкимёсаноат», производящие фосфорсодержащие удобрения, сельское хозяйство.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Алимов Умарбек Кадырбергеновичнинг 05.17.01-ноорганик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича “**Марказий Қизилқум фосфоритлари асосида фосфорли ва азотфосфорли ўғитлар олиш технологиясини яратиш**” мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг муҳим) сўзлар: Марказий Қизилқум фосфоритлари, фосфоркислотали гипс бўтқаси, қисман аммонийлашган экстракцион фосфор кислотаси, парчалаш, фаоллаштириш, реологик хоссалар, сулфокалцийфосфатли ва калцийфосфатли бўтқа, бирламчи фосфорли ва азотфосфорли ўғитлар.

Тадқиқот объектлари: Марказий Қизилқум фосфоритлари: оддий фосфорит уни, чангсимон фракция, ювиб қуритилган концентрат, минераллашган масса, ювиб куйдирилган концентрат.

Ишнинг мақсади: Марказий Қизилқум фосфоритларини фосфоркислотали гипс бўтқаси, шунингдек, қисман аммонийлашган экстракцион фосфор кислотаси билан ўзаро таъсирлашув йўли орқали бирламчи фосфорли ва азотфосфорли ўғитлар олишнинг ресурстежамкор технологиясини яратиш.

Тадқиқот усуллари: кимёвий, рентгенографик ва ИҚ-спектроскопик таҳлил.

Олинган натижалар ва уларнинг янгиллиги: биринчи мартаба Марказий Қизилқум фосфоритларини фосфоркислотали гипс бўтқаси ҳамда қисман аммонийлашган экстракцион фосфор кислотаси билан ўзаро таъсирлашув йўли орқали бирламчи фосфорли ва азотфосфорли ўғитлар олиш мумкинлиги кўрсатилган. Сулфокалцийфосфатли бўтқаларнинг реологик хоссалари (зичлик, қовушқоқлик) ва калцийфосфат бўтқасининг

сувда эримайдиган қисмларининг кимёвий таркиби ўрганилган. Бирламчи ва мураккаб азотфосфорли ўғитларнинг агрокимёвий ҳамда физик-кимёвий хоссалари таҳлил қилинган.

Амалий аҳамияти: олиб борилган изланишлар натижалари янги турдаги бирламчи ва мураккаб азотфосфорли ўғитлар олиш технологиясини яратиш учун илмий асос бўлди. Яратилган технологиялар концентрланган фосфорли ўғитлар олишда Марказий Қизилқум фосфоритларининг нафақат бойитилган концентратларини, балки оддий фосфорит уни, чангсимон фракция, шунингдек, минераллашган массани ҳам жалб қилиш имконини беради.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: лаборатория қурилмасида ва “Аммофос-Максам” ОАЖда бирламчи фосфорли ўғитларни олиш жараёнининг асосий технологик параметрлари ишлаб чиқилган. Азотфосфорли ўғитлар олиш технологияси эса лаборатория қурилмасида синовдан ўтказилди ва жараённинг асосий технологик параметрлари аниқланди. Ғўза ўсимлигидаги агрокимёвий синовлар яратилган ўғитларнинг самарадорлигини кўрсатди.

Техник-иқтисодий ҳисоблар бирламчи фосфор ўғитидаги 1 т 100% ли P_2O_5 нинг таннархи супрефосга солиштирилганда 399 385 сўмга, азотфосфорли ўғитники эса аммофосга нисбатан 192 604 сўмга кам эканлигини кўрсатади.

Қўлланиш соҳаси: “Ўзкимёсаноат” ДАК фосфорли ўғитлар ишлаб чиқарувчи корхоналари, қишлоқ хўжалиги.

RESUME

Thesis of Alimov Umarbek Kadirbergenovich on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in engineering sciences on speciality 05.17.01 - technology of inorganic substances, subject: «**The development of technology of reception phosphate and nitrogenous phosphatic fertilizers on the basis phosphorites of Central Kyzilkum**»

Key words: phosphorites of Central Kyzilkum, phosphoric gypsum pulp, partially ammoniated wet process phosphoric acid, decomposition, activation, rheological properties, calcium sulfate phosphatic pulp and calcium phosphate pulp unary phosphate and nitrogenous phosphatic fertilizers.

Subject of the inquiry: phosphorites of Central Kyzilkum: ordinary phosphorite flour, dust type fraction, washed dried concentrate, mineralized mass, washed burned concentrate.

Aim of the inquiry: development of effective and economical technology processing of preception unary phosphate fertilizers on the basis decomposition unconcentrated phosphorites of Central Kyzilkum by phosphoric gypsum pulp,

also nitrogenous phosphatic fertilizers by method interaction phosphorites of Kyzilkum with partially ammonited wet process phosphoric acid.

Methods of inquiry: chemical and X-ray graphical analysis, IR-spectroscopical analysis.

The results achieved and their novelty: for the first time the opportunity of reception concentrated unary phosphate and nitrogenous phosphatic fertilizers by method interaction phosphorites of Kyzilkum with phosphoric gypsum pulp and partially ammonited wet process phosphoric acid are shown. The rheological properties (density, viscosity) of calcium sulfate phosphatic pulp are investigated and chemical composition of water insolubility part of calcium phosphate pulp is determined. Agrochemical and physical-chemical properties of received unary phosphate and complex nitrogenous phosphatic fertilizers are valued.

Practical value: results of holded search of scientific basis for creation of technology of reception new types of unary and complex nitrogenous phosphatic fertilizers are carried. The developed technology allows to involve in manufacture concentrated phosphorus-contained fertilizers not only the enriched concentrates of phosphorites Central Kyzilkum, but not enriched ordinary phosphorite flour, dust type fractions, also mineralized mass.

Degree of embed and economic effectivity: on the integrated laboratory installation and open joint-stock companies of “Ammophos-Maxam” are fulfilled the basic technological parameters of process of reception of unary phosphate fertilizers. The technology of reception nitrogenous phosphatic fertilizers on the integrated laboratory installation with determination of the basic technological parameters of process is approbated. Agrochemical tests on cotton have shown the advantage of the developed fertilizers.

The directed out technical and economic calculations show that the cost price of 1 ton of 100 % sums of P_2O_5 in unary fertilizer will make accordingly cheaper 399385 sum in comparison with the cost price of suprephos. The cost price of 1 ton of 100 % sums of P_2O_5 in nitrogenous phosphatic fertilizer under cost in 192604 sum.

Sphere of usage: plants of State joint-stock company “O'zkimyosanoat”, agriculture.