

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАМАТАЛИЕВ АБДУРАСУЛ АБДУМАЛИКОВИЧ

**АММИАКЛИ СЕЛИТРА СУЮҚЛАНМАСИ, АММОНИЙ СУЛЬФАТИ
ВА ФОСФОГИПС АСОСИДА АЗОТ-ОЛТИНГУГУРТЛИ ЎҒИТЛАР
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2018

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

Маматалиев Абдурасул Абдумаликович

Аммиакли селитра суюқланмаси, аммоний сульфати
ва фосфогипс асосида азот-олтингугуртли ўғитлар
олиш технологияси..... 3

Маматалиев Абдурасул Абдумаликович

Технология получения азотносерных удобрений
на основе плава аммиачной селитры, сульфата аммония
и фосфогипса..... 23

Mamataliev Abdurasul

Nitrogen-sulphur containing fertilizers technology based on ammonium nitrate
melt, ammonium sulphate and phosphogypsum 43

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 46

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

МАМАТАЛИЕВ АБДУРАСУЛ АБДУМАЛИКОВИЧ

**АММИАКЛИ СЕЛИТРА СУЮҚЛАНМАСИ, АММОНИЙ СУЛЬФАТИ
ВА ФОСФОГИПС АСОСИДА АЗОТ-ОЛТИНГУГУРТЛИ ЎҒИТЛАР
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2018

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.2.PhD/T170 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Намазов Шафоат Саттарович
техника фанлари доктори, академик

Расмий оппонентлар:

Мирзакулов Холтура Чориевич
техника фанлари доктори, профессор

Таджиев Сайфитдин Мухитдинович
кимё фанлари номзоди, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот:

Наманган Давлат университети

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «З» апрель 2018 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruiz@mail.ru).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (8 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Диссертация автореферати 2018 йил «17» март куни тарқатилди.
(2018 йил «17» мартдаги № 8 рақамли реестр баённомаси).

Б.С.Закиров
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси, к.ф.д.

Д.С.Салиханова
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш котиби, т.ф.д.

С.Тухтаев
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси,
к.ф.д., проф., академик

КИРИШ (Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. XXI асрда дунё аҳолисининг ўсиши, ичимлик суви захиралари ва экинга яроқли ерлар каби ресурсларнинг қисқариши жаҳон миқёсида озиқ-овқат муаммосини янада кучайтирмоқда. Шу жиҳатдан қишлоқ хўжалиги ва озиқ-овқат саноатининг асосий вазифаларидан бири аҳолини озиқ-овқат маҳсулотларига бўлган талабини тўлароқ қондиришдан иборат. Бу ўринда минерал ўғитлар ишлаб чиқариш ҳажмини кўпайтиришга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Жаҳон миқёсида олиб борилаётган илмий изланишларда қишлоқ хўжалиги экинларидан юқори ҳосил олишда муҳим аҳамиятга эга бўлган ўғит – аммиакли селитранинг (АС) истеъмолга доир хоссаларини яхшилашга алоҳида эътибор қаратилган. Бу йўналишда АСнинг ёпишқоқлигини ва термик бекарорлигини бартараф қилувчи маҳаллий хом ашёлардан фойдаланиб модификацияланган АС технологияларини ишлаб чиқиш долзарб вазифалардан ҳисобланади. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали яхши товар ва агрокимёвий хоссали модификацияланган АС олиш технологиясини ишлаб чиқишда қатор, жумладан қуйидаги йўналишларда тегишли илмий ечимларни асослаш зарур: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нинг АС доналари мустаҳкамлигини ошириш билан бир вақтда ёпишқоқлигини камайтиришга таъсирини аниқлаш; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёрдамида АС доналари ғовакчалари ва микроёриқларини тўлдириш, натижада селитра доналарининг анча такомиллашган ички юзаси ва тузилишини ҳосил қилишга асосланган кўпгина кристалланиш марказини яратиш, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали АС технологиясини ишлаб чиқиш.

Бугунги кунда мамлакатимиз қишлоқ хўжалигини сифатли ўғитлар билан таъминлаш ва уларнинг экспорт салоҳиятини ошириш мақсадида самарали азот, фосфор ва калийли ўғитлар технологияларини ишлаб чиқиш йўналишида илмий изланишлар олиб бориш орқали муайян натижаларга эришилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «саноатни юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш»га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада товар хоссалари яхшиланган термик барқарор АС ишлаб чиқаришида маҳаллий хом ашё – аммоний сульфатини жалб этиш орқали республикани янги турдаги азот-олтингугуртли ўғитлар билан таъминлаш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сон «2015-2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чоратадбирлари дастури тўғрисида»ги ва 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури» тўғрисидаги Қарори ҳамда мазкур

фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳукукий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожлантириши устувор йўналишларга боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник адабиётларда ноорганик материаллар қўшиш орқали ҳам ёпишқоқлиги бўлмаган, ҳам термик барқарорлашган АС олиш бўйича ишлар кенг ёритилган. Жаҳонда АСнинг ёпишқоқлигини бартараф этиш муаммоси ҳар хил қўшимчалар – доломит, оҳак, бентонит, каустик магнезит, ортобор кислотаси, диаммонийфосфат ва аммоний сульфати аралашмасидан иборат фосфат-сульфат-боратларни фойдаланиш орқали ечилган (Vincent J.Russo, Фридман С.Д., Гельперин Н.И., Абросимова А.М., Скум А.С., Кириндасова Р.Я., Клевке В.А., Миниович М.А., Олевский В.М., Стрижевский И.И., Brown Marion L). Магнезит энг яхши қўшимча ҳисобланади. Кўп тоннажли АС таннархини камайтиришда магнезитни маҳаллий хом ашё – аммоний сульфатига алмаштириш лозим.

АС асосида портловчилик хавфи бўлмаган ўғитлар яратиш муаммоси бир нечта йўллар билан ечилади. Европа ва Россияда АС суюқланмасига доломит ёки оҳакни киритиш йўли билан оҳакли-аммиакли селитрасини ишлаб чиқариш кенг йўлга қўйилган (Kołaczowski A., Biskupski A., Kaljuvee T., Edro E., Цеханская Ю.В., Долгов В.В., Таран А.Л., Жмай Л.А.). Аммо у нордон тупроқларда самаралидир. АС асосида хавфсиз ўғит сифатида «Череповецкий азот» ОАЖда (Россия) селитра суюқланмасига суперфосфор кислотасидан олинган 11% N ва 37% P_2O_5 тутган суюқ комплекс ўғитни қўшиб 32% N ва 5% P_2O_5 таркибга эга барқарор АС ишлаб чиқариши мисол бўлади (Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Глаголев О.Л., Ильин В.А.). Аммо, суперфосфор кислотаси Ўзбекистонда йўқ. «Навоиазот» АЖда АС суюқланмасига Марказий Қизилқум фосфорит унини киритиш йўли билан портловчилик хавфи бўлмаган АС усули жорий этилган (Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К.). Маҳсулотда азот миқдори 25-28%. Аммо унда ёпишқоқликга олиб келувчи кальций нитрати мавжуддир.

$(NH_4)_2SO_4$ қўшилган модификацияланган АС олиш кенг кўламда ўрганилмаган. Ундан ташқари, адабиётларда селитра суюқланмасига $(NH_4)_2SO_4$ ни тўғридан-тўғри киритиш бўйича маълумотлар мавжуд эмас.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг И12-ФА-Т020 рақамли «Аммиакли селитра суюқланмаси, Марказий Қизилқум фосфоритлари, аммоний сульфати ва калий хлориди асосида янги турдаги мураккаб ўғитлар олишнинг

мосланувчан технологиясини ишлаб чиқиш ва тажриба-саноат синовидан ўтказиш» (2016-2017 йй.) мавзусидаги инновацион лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади аммоний нитрати суюқланмасига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипсни қўшиш асосида физик-кимёвий ва истеъмолчилик хусусиятлари яхшилаш азот-олтингугуртли ўғитлар олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

NH_4NO_3 суюқланмасига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипсни қўшиш йўли билан ёпишқоқлиги бўлмаган ва термик барқарор азот-олтингугуртли ўғитлар олиш жараёнини тадқиқ этиш;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратининг кимёвий таркиби ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

дастлабки компонентлар оғирлик нисбати ва ҳароратга боғлиқ равишда сульфат-нитратли, гипс-нитратли ва сульфат-гипс-нитратли суюқланмаларнинг реологик хоссаларини тадқиқ этиш;

лаборатория модел курилмасида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшилган АС ва аммоний сульфат-нитратини олишнинг режимларини синовдан ўтказиб маҳсулотларнинг тажриба наъмуналарини олиш;

Ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратининг ишлаб чиқилган технологияларини «Навоiazот» АЖда тажриба-саноат синовларидан ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти аммоний нитрати (NH_4NO_3) суюқланмаси, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, фосфогипс, магнезит қўшимчали АС, сульфат-нитратли, гипс-нитратли ва сульфат-гипс-нитратли суюқланмалар, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшилган АС ва аммоний сульфат-нитрати ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети NH_4NO_3 суюқланмасига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипсни киритиш, сульфат-нитратли суюқланмаларни сепиш ёки жадал аралаштириш усулида донадорлаш йўли билан ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратини олиш, шунингдек тайёр ўғитларнинг физик-кимёвий ва товар хоссаларини ўрганиш жараёнлари ҳисобланади.

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

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

NH_4NO_3 суюқланмасига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипс қўшимчаларини 100 : 0,5 дан 100 : 15 гача оғирлик нисбатда қўллаш импорт магнезит қўшимчаси асосида олинган селитрага нисбатан АС доналар мустаҳкамлигини 2,5-4 баробар ошириши ва ёпишқоқлигини 2-3 баробар камайтириши аниқланган;

сульфат-гипс-нитратли суюқланма таркибида NH_4NO_3 нинг конверсияланиши исботланган;

сульфат-нитратли суюқланмада $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ миқдори 40 %-гача бўлганда сепиш усули, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ миқдори 40 %-дан кўп бўлганда эса жадал аралаштириш усулида донадорлаш жараёни амалга оширилиши асосланган;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки фосфогипс қўшилган NH_4NO_3 суюқланмасини совитиш натижасида III фазанинг йўқлиги ва тўғридан-тўғри $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ га полиморф ўтиши орқали ҳарорат $25-45^\circ\text{C}$ ўзгаришида доналар бузилмасдан маҳсулотнинг барқарор қолиши аниқланган;

NH_4NO_3 суюқланмаси ва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ асосида азот-олтингугуртли ўғитлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қўйидагилардан иборат:

ёпишқоқлиги бўлмаган АС ишлаб чиқариш учун магнетит ва брусит каби импорт хом ашё қўшимчаларни маҳаллий хом ашё – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га тўлиқ алмаштириш имкони исботланган;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали ёпишқоқлиги бўлмаган АС яхши физик-кимёвий ва истеъмолчилик хоссаларга эга бўлади. Унда азот миқдори 34% дан кам эмас, яъни Б маркадаги АСга қуйилган ГОСТ 2-85 талабларига жавоб беради;

«Навоиазот» АЖда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшилган ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратнинг тажриба-саноат синовлари ўтказилиб, жараённинг асосий технологик параметрлари ўрнатилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (аналитик кимё) ва физик-кимёвий (рентгенфазали, электрон-микроскопик ва термогравиметрик) таҳлил натижалари лаборатория тажрибалари ва тажриба-саноат синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти янги турдаги модификацияланган ўғитлар – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшилган ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратини яратишга асос солди. NH_4NO_3 суюқланмасининг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ билан ўзаро таъсирлашув механизми очиб берилиши ҳам катта илмий аҳамиятга эгадир, натижада АС доналарининг ёпишқоқлиги камаяди, уларнинг доналар мустаҳкамлиги ошади, $20 \rightarrow 60^\circ\text{C}$ да қиздириш-совитиш кўп қайтарилувчи циклларга термик бардошлиги ортади ва $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ полиморф ўтиши барқарорлашади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти NH_4NO_3 суюқланмасига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни тўғридан-тўғри қўшиш, сўнгра сульфат-нитратли суюқланмани сепиш ёки жадал аралаштириш усуллари билан донаторланган ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратини олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат. Ёпишқоқлиги бўлмаган АС ишлаб чиқаришида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни қўллаш магнетит ва брусит каби импорт модификаторларни тўлиқ алмаштириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Аммоний нитрати суюқланмасига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни қўшиш, кейинчалик сульфат-нитратли суюқланмани сепиш ёки жадал аралаштириш йўли билан донаторлаш орқали ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратини олиш технологияларини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалари асосида:

импорт магнетит қўшимчасини маҳаллий хом ашё – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га алмаштириш йўли билан сепиш усулида ёпишқоқлиги бўлмаган АС олиш технологияси “Навоиазот” АЖда амалиётга тадбиқ этилган (“Ўзкимёсаноат”

АЖнинг 2018 йил 11 январдаги 01/3-159/П-сон маълумотномаси). Натижада четдан келтириладиган магнезит қўшимчасини маҳаллий аммоний сульфатига алмаштириш орқали қўшимча хом ашёсининг таннархини 11,3 баробарга камайтириш имконини берган;

донадор аммоний сульфат-нитрати олиш технологияси барабан-донадорлаштиргични қўллаш орқали “Навоиазот” АЖда амалиётга тадбиқ этилган (“Ўзкимёсаноат” АЖнинг 2018 йил 11 январдаги 01/3-159/П-сон маълумотномаси). Натижада яхшиланган хоссаларга эга модификацияланган АС ва аммоний сульфат-нитратини олиш имкони яратилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан 2 та Халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларнинг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий иш чоп этилган. Шундан, Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан 3 таси республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурлиги асослаб берилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, тадқиқотнинг объект ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этилиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

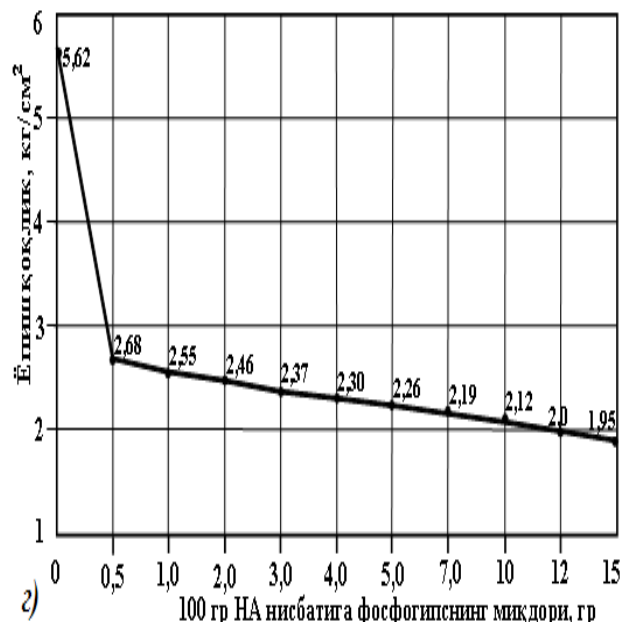
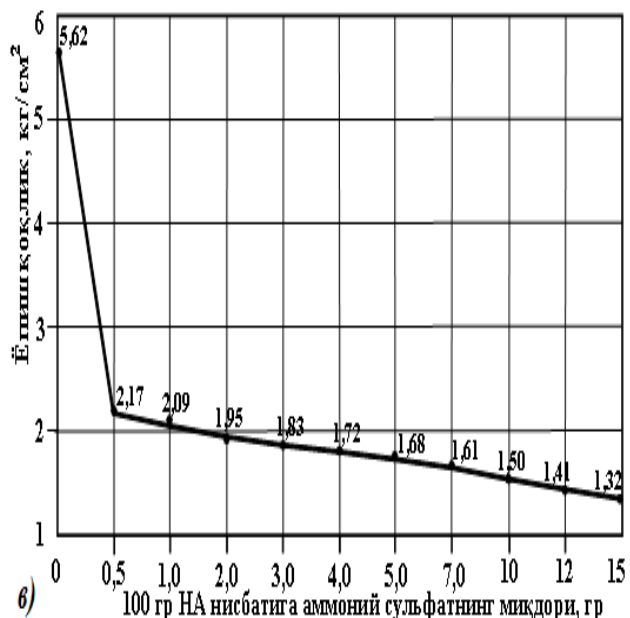
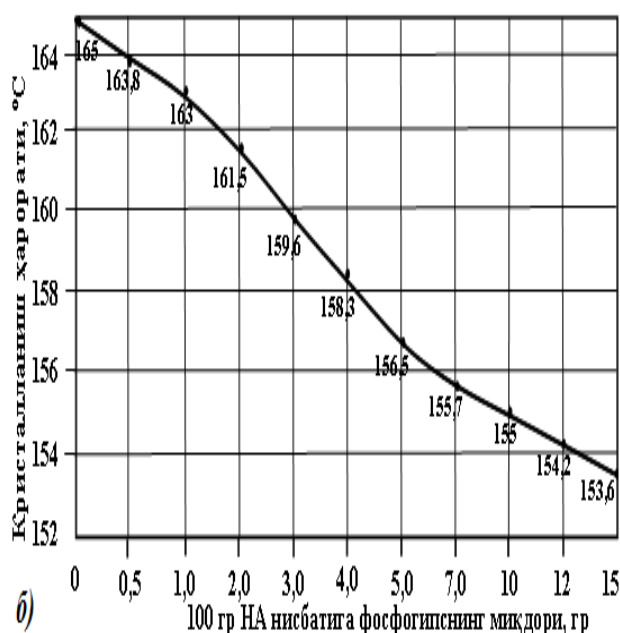
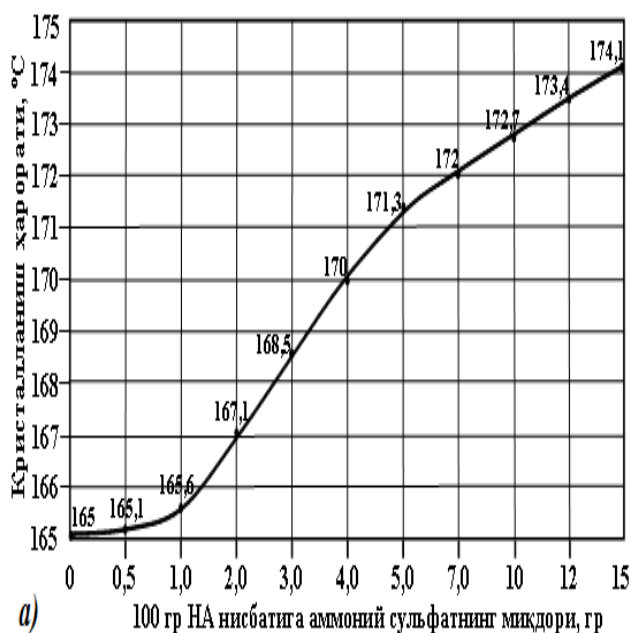
Диссертациянинг «**Аммиакли селитра ва унинг сифатини яхшилаш учун қўлланадиган ҳар хил қўшимчалар**» деб номланган биринчи бобида донадорланган АСнинг ёпишиш жараёни назарияси батафсил кўрилган ва уни кристалланиш марказларини ҳосил қилувчи моддалар, унинг доналарини пуркаш ва сирт-фаол моддалар билан ишлов бериш йўли орқали бартараф қилиш мумкин бўлган йўллари кўрсатилган. ГОСТ 2-85 га мувофиқ АСга қўшимча сифатида аммоний сульфати, унинг аммоний ортофосфати билан бирикмаси ва каустик магнезит ишлатилади. Магнезит энг яхши қўшимча ҳисобланади. Адабиётлар таҳлили импорт магнезит қўшимчаси ўрнига маҳаллий материал – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни фойдаланиш мумкинлигини кўрсатмоқда.

АС термик парчаланишининг механизми ва унинг термик барқарорлигига ҳар хил қўшимчаларнинг таъсири таҳлил қилинган. АСнинг

портловчанлик ҳавфини пасайтиришда тавсия этилган қўшимчалардан карбонатли бирикмалар (оҳак, доломит, бўр), калийли моддалар (калий хлорид ва сульфатлари), битта катион – аммоний тутган: аммоний сульфати, орто- ва полифатлари, шунингдек бошқа балласт моддалар (фосфорит уни, бентонит, цеолит, гипс, фосфогипс ва бошқалар) энг кенг тарқалгандир. Мураккаб ўғитлар таркибида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ишлатишнинг афзаллиги ундаги олтингугуртнинг борлигидир. Олтингугуртни ўсимликлар озикланишида физиологик роли бўйича азот ва фосфордан кейинги учинчи ўринга қўйиш лозимдир. Агарда АС базасида аммоний сульфат-нитрати ишлаб чиқариши ташкил этилса, унинг ёпишқоқлиги ва ювилиб кетилишини бартараф этиш мумкин, энг асосийси у юқори зичликга эга ва намликга нисбатан бардошликга, детонацияга қарши жуда яхши бардошликга эга бўлади. Ёпишқоқлиги бўлмаган ва термик барқарор АС олиш учун фосфогипсни (ФГ) ишлатиш эса чиқиндини фойдаланиш нуқтаи назаридан долзарб ҳисобланади. Адабиётлар таҳлили мазкур ишнинг мақсад ва вазифаларини шакллантиришга имкон берди.

Диссертациянинг «Аммиакли селитра суюқланмаси, аммоний сульфати ва фосфогипс қўшимчалари асосида азот-олтингугуртли ўғитлар» иккинчи бобида аммоний нитрати суюқланмасига NH_4NO_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки NH_4NO_3 : ФГ = 100 : 0,5 дан 100 : 15 гача оғирлик нисбатларда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки ФГ қўшиб олинган ёпишқоқлиги бўлмаган АСнинг таркиб ва хоссалари ўрганилган. Уларни NH_4NO_3 суюқланмасига қўшишдан олдин 0,25 мм ўлчамгача майдаланди. Экспериментал намуналарни тайёрлаш учун белгиланган миқдордаги тоза NH_4NO_3 175°Сда суюқлантирилди, ундан кейин суюқланмага ўлчанган $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки ФГ кукуни қўшилди. Ҳосил бўлган сульфат-нитратли ёки гипс-нитратли суюқланма 3-5 дақиқа давомида ушлаб турилди, кейин донаторлаш минораси жараёнига ўхшаш ҳолатда сепиш йўли билан донаторланди. Аниқландики, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ миқдори ортиши билан сульфат-нитратли суюқланманинг кристалланиш ҳарорати ошади, ФГ ортиши билан эса пасаяди. Масалан, NH_4NO_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ = 100 : 0,5 дан 100 : 15 гача нисбатларда (34,9 дан 33,14% гача N, 0,11 дан 3,12% гача S) NH_4NO_3 нинг кристалланиш ҳарорати ($t_{\text{кристалл.}}$) 165°С дан маҳсулотда 174,1°С гача ортади (1-расм, а). NH_4NO_3 : ФГнинг ушбу нисбатларида (34,81 дан 30,35% гача N, 0,1 дан 2,8% гача S) NH_4NO_3 нинг $t_{\text{кристалл.}}$ аксинча 165 дан 153,6°С гача пасаяди (1-расм, б).

Аммоний сульфати ва ФГ қўшиб модификацияланган АСнинг асосий хоссалари (доналар ёпишқоқлиги, мустаҳкамлиги, 20↔60°С қиздириш-совитишда кўп қайтарилувчи циклларга термик бардошлилиги, ғоваклиги ва суюқ ёқилғини адсорбцион шимиши) ўрганилди. Аниқландики, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки ФГ ҳар қандай миқдори селитра доналари ёпишқоқлиги, мустаҳкамлиги ва термик бардошлилигини кескин оширади. Доналар мустаҳкамлиги етарлича юқори мустаҳкамликга эга бўлган (4-6 МПа) ва қиздириш-совитишда 50 ва ундан кўп циклларга бардош берадиган ёпишқоқлиги бўлмаган АС (34% дан кам бўлмаган N тутган) олиш учун 100г NH_4NO_3 га



1-расм. $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$ оғирлик нисбатларига боғлиқ равишда суюқланманинг кристалланиш ҳарорати (а, б) ва АС доналарнинг ёпишқоқлиги (в, з).

нисбатан қўшимчалар миқдори: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ учун 7г гача, ФГ учун эса 3г гача бўлиши лозим. Солиштириш учун – ҳеч қандай қўшимчасиз тоза NH_4NO_3 доналари мустаҳкамлиги 1,32 МПа, магнезит қўшимчали селитранинг мустаҳкамлиги эса 1,58 МПа ни ташкил этади. Анча кўп миқдорда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ишлатишнинг сабаби, ушбу маҳсулотда 21,2% N борлиги билан изоҳланади. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали АСнинг ёпишқоқлиги 1,61 кг/см² ва ФГ қўшимчали АСнинг ёпишқоқлиги 2,37 кг/см² ташкил этади (1-расм, в, з), бу қўшимчасиз селитрага қараганда (5,62 кг/см²) мос равишда 3,5 ва 2,4 баробар камдир. АСнинг портловчилик хоссасини тавсифловчи кўрсаткичлардан бири доналарнинг ғоваклиги ва суюқ ёқилғини адсорбция қилиш қобилияти

ҳисобланади. Тоза NH_4NO_3 ва магнезит қўшилган АС доналарининг ғоваклиги мос равишда 22,0 ва 9,10 %-ни ташкил этади. NH_4NO_3 суюқланмасига 100г NH_4NO_3 га нисбатан 0,5 дан 15г гача $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ қўшиш доналар ғоваклигини мос равишда 8,89 дан 7,50 %-гача ва 9,04 дан 7,73 %-гача камайтиришга ёрдам беради. Дастлабки компонентлар нисбатига боғлиқ равишда АС доналарининг соляр мойини шимиш даражаси 100г маҳсулотга нисбатан $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ учун 4,03-4,24г, ФГ учун 4,10-4,28г ёқилғи оралиғида бўлади. У тоза NH_4NO_3 4,82г, 0,28% MgO ли АСда 4,33г тенгдир (1-жадвал).

Шундай қилиб, доналар мустаҳкамлиги канча юқори бўлса, уларнинг ғоваклиги ва ички солиштира юзаси шунча кам, доналар ичига дизель ёқилғиси шунча кам тушади, ва бунинг натижасида селитранинг детонацияланиш қобиляти шунчалик даражада кам бўлади. Бу нуқтаи назардан, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ўзини самарали намоён қилди.

Яна аниқландики, ўрганилаётган сульфатли қўшимчаларда АС доналари магнезит қўшимчали АСга қараганда сувда анча секин эрийди (1,5 баробар кам). Демак, селитрада $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ иштироклари доналардан азотнинг аста-секин ажралиб чиқишини таъминлайди.

Тоза NH_4NO_3 доналари 10 термоциклдан кейин 5 %-га бузилади, 80% термоциклдан кейин эса тўлиқ бузилади. Таркибида 0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ

1-жадвал

Аммоний нитрати суюқланмаси, аммоний сульфати ва фосфогипс асосида олинган намуналар доналарининг таркиб ва хоссалари

Дастлабки компонентлар оғирлик нисбати	N _{умум.} , %	S, %	Доналар мустаҳкамлиги, МПа	Доналар ғоваклиги, %	Доналар шимиши, гр.
NH_4NO_3 «тоза»	34,96	—	1,32	22,0	4,82
0,28% MgO қўшилган АС	34,5	—	1,58	9,10	4,33
$\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ оғирлик нисбати					
100 : 0,5	34,90	0,11	4,01	8,89	4,24
100 : 1,0	34,84	0,23	4,11	8,81	4,22
100 : 3,0	34,57	0,70	4,49	8,60	4,20
100 : 5,0	34,32	1,14	5,24	8,45	4,17
100 : 7,0	34,07	1,56	5,40	8,23	4,15
100 : 10	33,70	2,18	5,63	7,82	4,12
100 : 15	33,14	3,12	5,83	7,50	4,03
$\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$ оғирлик нисбати					
100 : 0,5	34,81	0,10	4,09	9,04	4,28
100 : 1,0	34,56	0,22	4,17	8,90	4,25
100 : 3,0	33,94	0,62	4,70	8,75	4,23
100 : 5,0	33,26	1,02	5,95	8,61	4,21
100 : 7,0	32,68	1,41	6,21	8,42	4,18
100 : 10	31,79	1,96	6,46	8,16	4,14
100 : 15	30,35	2,80	7,02	7,73	4,10

тутган АС доналари эса 30 термоциклдан кейин мос равишда 9 ва 12 %-га бузилади. Масалан, $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 7$ мақбул нисбатдаги селитра доналар бутунлигини 60 термоциклгача тўлиқ, 100 термоциклдан сўнг эса бузилган 16 %-га нисбатан 84 %-гача сақлаб қолади. Ушбу нисбатда ФГ қўшимчали селитра доналари 100 термоциклдан сўнг бутун 87 %-га нисбатан 13 %-га бузилади. NH_4NO_3 суюқланмасида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки ФГ қанча кўп бўлса, доналар термик бардошлиги шунча юқори бўлади.

Термик усулда АСнинг полиморф ўзгаришларига сульфатли қўшимчаларнинг таъсири ўрганилди. NETSCH STA 409 PC/PG (Германияда ишлаб чиқарилган) ускунасида 25 дан 175°C гача – 175 дан 25°C гача ҳарорат оралиғида қиздириш-совитишда намуналарнинг термик таҳлили ўтказилди. Кўрсатдики, тоза NH_4NO_3 суюқланиши одатда IV→III; III→II; II→I ва I→суюқланма ўзгаришлари орқали кетади. Бунда IV→III полиморф ўтишлар 46°C, III→II – 85°C, II→I – 126°C, I→суюқланма 169°C ни ташкил этади. Сульфат қўшимчаларидаги АС намуналари учун ҳам NH_4NO_3 га хос бўлган, аммо ўтиш ҳароратлари буйича фарқ қилувчи кетма-кетликдаги 4 модификацион ўзгаришлар кузатилади (2-жадвал).

2-жадвал

Азот-олтигугуртли ўғитларнинг модификацион ўтиш ҳароратлари

Дастлабки компонент- лар оғирлик нисбати	Эгри чизикдаги чўққининг қиймати								
	IV→III	III→II	II→I	I→суюқ	суюқ→I	I→II	II→III	III→IV	II→IV
	25 дан 175°C гача қиздириш				175 дан 25°C гача совитиш				
NH_4NO_3	46	85	126	169	169	125	48	30	-
АС : АС оғирлик нисбати									
100 : 0,5	54,7	92,9	130,7	171,5	164,0	116,8	-	-	45,2
100 : 1,0	54,8	89,2	130,0	174,8	167,1	113,4	-	-	42,2
100 : 5,0	55,1	89,7	129,6	176,7	168,6	108,0	-	-	41,7
100 : 7,0	55,3	90,0	129,1	178,5	169,4	102,7	-	-	41,1
100 : 10	55,6	90,6	128,8	180,2	170,5	97,1	-	-	40,6
100 : 15	56,0	91,1	128,5	182,6	171,8	92,3	-	-	40,2
АС : ФГ оғирлик нисбати									
100 : 0,5	54,4	89,6	130,1	172,2	165,7	120,2	-	-	43,4
100 : 1,0	54,4	83,4	124,5	167,9	165,7	120,1	-	-	43,1
100 : 5,0	54,3	79,8	113,0	156,7	165,6	119,9	-	-	42,8
100 : 7,0	54,3	71,5	108,6	150,4	165,6	119,8	-	-	42,5
100 : 10	54,2	62,1	97,3	141,3	165,5	119,6	-	-	42,3
100 : 15	54,1	61,0	88,8	130,2	165,4	119,5	-	-	42,0

Масалан, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 0,5$ да IV→III, III→II, II→I ва I→суюқланма ўзгариш ҳароратлари мос равишда 54,7; 92,9; 130,7 ва 171,5°C; $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 7,0$ – 55,3; 90; 129,1 ва 178,5°C, $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 15$ эса – 56,0; 91,1; 128,5 ва 182,6°C ларда ўзгаради. Улардан кўринмоқдаки, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчаси NH_4NO_3 нинг суюқланиш ва кристалланиш ҳароратини сезиларли оширади. ФГ қўшимчаси

билан эса NH_4NO_3 : $\text{ФГ} = 100 : 0,5$ да $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, $\text{III} \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{I}$ ва $\text{I} \rightarrow$ суюқланма ўзгариш ҳароратлари мос равишда 54,4; 89,6; 130,1 ва 172,2°C; NH_4NO_3 : $\text{ФГ} = 100 : 7,0 - 54,3$; 71,5; 108,6 ва 150,4°C, $\text{АС} : \text{ФГ} = 100 : 15 - 54,1$; 61,0; 88,8 ва 130,2°C ларда ўзгаради. Яъни, ФГ қўшимчаси NH_4NO_3 нинг суюқланиш ва кристалланиш ҳароратини кескин пасайтиради, бу ҳолат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ҳосил қиладиган NH_4NO_3 ва CaSO_4 ўртасида реакция бориши билан изоҳланади.

Полиморф ўтишларда кузатилган кўрсаткичлар қиздиришга нисбатан совитишда пастдир. NH_4NO_3 суюқланмасини совитишда суюқланма $\rightarrow \text{I}$; $\text{I} \rightarrow \text{II}$; $\text{II} \rightarrow \text{III}$ ва $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ ўзгаришлари мос равишда 169; 125; 48 ва 30°C орқали кетади. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ қўшимчали АС ни совитишда модификацион ўзгаришлар суюқланма $\rightarrow \text{I}$; $\text{I} \rightarrow \text{II}$; $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ орқали кетади. Бунда III фаза ҳосил бўлмайди, $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ ўтиш III фазани четлайди, бу эса намуналар кристалл панжарасининг кам деформацияси ва уларнинг доналар етарли мустаҳкамлигини таъминлайди.

Электрон-микроскопик тадқиқотлар шундан далолат берадики, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ қўшимчалари кристалланиш маркази бўлган ҳолда NH_4NO_3 кристаллари ўлчамини кичрайтиради. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ ғовакчалар ва микроёриқларни тўлдирган ҳолда, АС доналарининг анча такомиллашган ички тузилиш ва юзасини ҳосил қилади. Ушбу фактлар доналар мустаҳкамлигини ошиш ва уларнинг ғоваклигини камайиш сабабларини тушинтиради.

Сульфатли қўшимчалар тури ва миқдорига боғлиқ бўлмаган равишда ҳароратнинг кўтарилиши АС суюқланмасининг зичлик ва қовушқоқлигини бир хил меъёردа камайтиради. Ўрганилган дастлабки компонентлар нисбати (100 : 0,5-15) ва ҳароратларда (165-185°C) зичлик ва қовушқоқлик $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшилган сульфат-нитратли суюқланмаси учун мос равишда 1,468-1,591 кг/см³ ва 6,62-7,76 сПз, ФГ қўшимчаси билан эса 1,464-1,689 кг/см³ ва 6,15-14,54 сПз ни ташкил этади ва сепиш усулида дондорлашга яроқлидир.

Натижалардан хулоса қилиш мумкинки, ҳам $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ҳам ФГ АС нинг физик-кимёвий ва истъеъмолчилик хусусиятларини яхшилаш бўйича брусит ва магнезит каби импорт қўшимчаларни тўлиқ алмаштиради. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ арзон ва қулай хом ашё материаллари саналади, бу эса уларни АС ишлаб чиқаришида иқтисодий жиҳатдан мувофиқлигини белгилайди.

Диссертациянинг «**Аммиакли селитра суюқланмаси ва аммоний сульфати асосида дондорланган аммоний сульфат-нитратини олиш**» деб номланган учинчи бобида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни NH_4NO_3 суюқланмаси билан $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 1 : 1$ дан 1 : 8 гача моль нисбатларида (ёки 17,1 : 82,9% дан 62,3 : 37,7% гача) аралаштириш асосида олинган сульфат-нитратининг таркиб ва хоссалари ўрганилган. Экспериментал намуналарни тайёрлаш учун белгиланган миқдордаги тоза NH_4NO_3 175°C да суюқлантирилди, ундан кейин суюқланмага ўлчанган $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ кукуни қўшилди. Олинган сульфат-нитратли суюқланма 15 дақиқа давомида ушлаб турилди, ундан кейин дондорланди. Таъкидлаш лозимки, агарда аралашмада $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ миқдори 40 %-гача бўлса дондорлаш жараёни сепиш усулида амалга оширилади.

Агарда сульфат 40 %-дан юқори кўп бўлса донадорлаш жадал аралаштириш усулида амалга оширилади. Сульфат-нитрат намуналарининг кимёвий таркиби 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

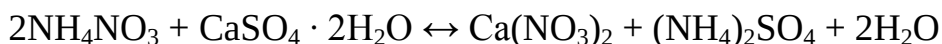
Аммоний сульфат-нитратнинг кимёвий таркиби

Дастлабки компонентлар нисбати	Компонентлар миқдори, %					
	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	N _{умум.}	N _{аммон.}	N _{нитр.}	S
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 8NH ₄ NO ₃	82,9	17,1	32,10	17,67	14,43	4,09
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 7NH ₄ NO ₃	80,9	19,1	32,03	17,86	14,17	4,54
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 6NH ₄ NO ₃	78,4	21,6	31,58	17,92	13,66	5,15
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 5NH ₄ NO ₃	75,2	24,8	31,16	18,05	13,11	5,93
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 4NH ₄ NO ₃	70,8	29,2	30,59	18,21	12,38	6,89
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 3NH ₄ NO ₃	64,5	35,5	29,71	18,46	11,25	8,54
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 2NH ₄ NO ₃	54,8	45,2	28,35	18,79	9,56	10,91
(NH ₄) ₂ SO ₄ • NH ₄ NO ₃	37,7	62,3	26,09	19,55	6,54	14,96
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	100	21,20	21,20	—	24,20
NH ₄ NO ₃	100	—	35	17,5	17,5	—

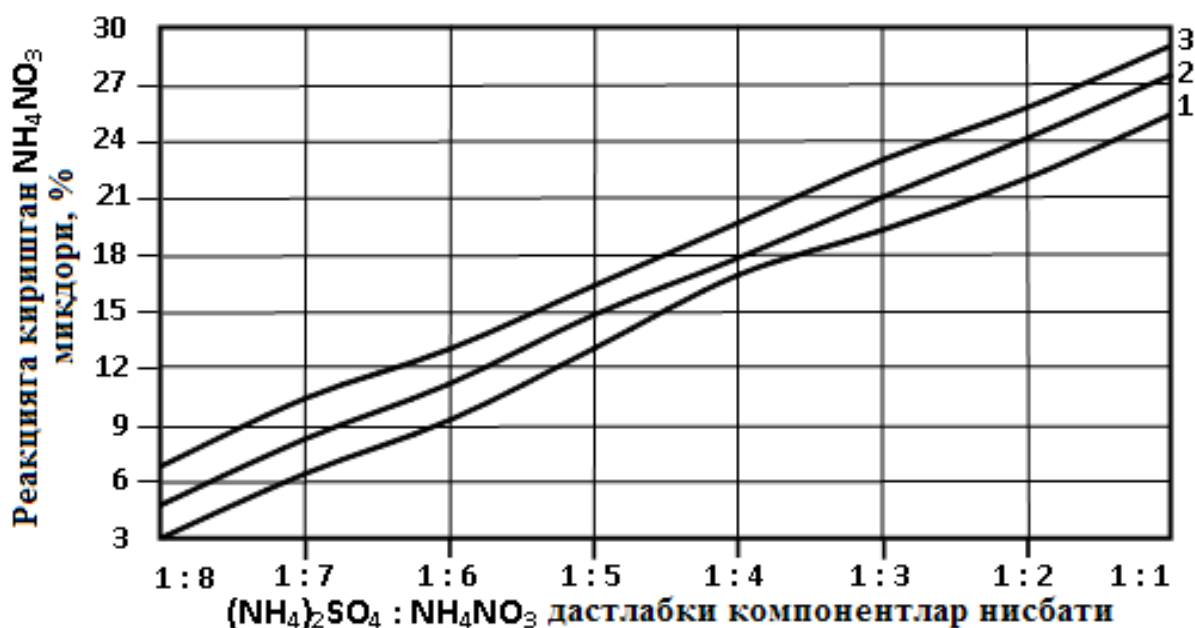
Ундан кўринмоқдаки, аралашмада селитра масса улуши қанча кўп бўлса, маҳсулотда азот миқдори шунча юқори, аралашмада аммоний сульфати масса улуши қанча кўп бўлса, маҳсулотда азот миқдори шунча паст, олтингугур миқдори шунча юқори бўлади. Масалан, (NH₄)₂SO₄ миқдорининг 17,1 дан 62,3 %-гача оширилиши билан маҳсулотда N_{умум.} ва N_{нитр.} миқдорлари мос равишда 32,1 дан 26,09 %-гача ва 14,43 дан 6,54 %-гача камаяди, N_{аммон.} ва S миқдорлари ортади. Бунда озика компонентлари йиғиндиси (N+S) 36,19-41,05% оралиғида бўлади. 17,1% (NH₄)₂SO₄ тутган аммоний сульфат-нитрати доналари 205 термоциклдан сўнг, 62,3 %-ли миқдорда (NH₄)₂SO₄ тутган аммоний сульфат-нитрати доналари 250 термоциклдан сўнг тўлиқ бузилади, бу эса яратилган ўғитларнинг термик барқарорлигидан далолат беради.

Бошқа вариантда аммоний сульфат-нитрати намуналари унинг суюқланмасига аралашманинг умумий массасига нисбатан 5-15% миқдорда фосфогипс қўшиш йўли билан олинди (сульфатнинг нитратга моль нисбати 1 : 1 дан 1 : 8 гача). Аммоний сульфат-нитрати таркибига ФГни жалб қилиш унинг ҳажмини камайтириш нуктаи назаридан долзарб ҳисобланади. Ундан ташқари, аммоний сульфат-нитрати суюқланмаси ФГ иштирокида сепиш усулида донадорлаш учун анча оқувчан ва ташишга қулай бўлиб қолади.

Таъкидлаш лозимки, NH₄NO₃ суюқланмасини ФГ иштирокида (NH₄)₂SO₄ билан аралаштиришда у ёки бу даражада конверсия жараёни содир бўлади:



ФГ иштирокида NH₄NO₃ конверсияси қанча даражада кетиши текширилди. Натижалар 2-расмда кўрсатилган.



2-рассм. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ моль нисбати ва фосфогипс қўшимчаси миқдорида NH_4NO_3 нинг конверсияланиш даражасини боғлиқлиги.

Эгри чизиклардан яхши кўринмоқдаки, ФГ миқдори қанча кўп киритилса, аралашмада NH_4NO_3 масса улуши қанча кам бўлса, шунча унинг конверсия даражаси юқори бўлади. Масалан, агарда 5 %-ли ФГ ва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 1 : 8$ да NH_4NO_3 нинг конверсия даражаси 3,58 %-ни ташкил этса, ушбу кўрсаткич 15 %-ли ФГ да 6,87 %-гача ортади. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 1 : 1$ да NH_4NO_3 нинг конверсия даражаси 25,76 дан 29,03 %-гача ортади.

4-жадвалда қўшимчасиз ва фосфогипс қўшимчали аммоний сульфат-нитрати баъзи намуналарининг таркиб ва хоссалари келтирилган.

4-жадвал

Фосфогипсли аммоний сульфат-нитратининг таркиб ва хоссалари

Дастлабки компонентлар нисбати	Аралашмада ФГ миқдори, %	$N_{\text{умум.}}$ %	S, %	Доналар мустаҳкамлиги, МПа	Доналар ғоваклиги, %	Доналар шимиши, гр.	Доналар эриш тезлиги, сония
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	—	32,10	4,09	6,42	6,67	3,67	74,9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	5	29,86	4,89	6,46	6,25	3,41	76,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	10	29,14	5,77	6,52	5,78	3,16	77,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	15	27,58	6,63	6,60	5,32	2,92	79,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	—	30,59	6,89	7,08	6,04	3,05	99,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	5	29,29	7,69	7,13	5,60	2,89	100,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	10	27,76	8,44	7,19	5,17	2,70	102,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	15	26,18	9,17	7,21	4,76	2,54	103,8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	—	26,09	14,96	7,65	5,43	2,41	117,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	5	24,89	15,27	7,69	5,0	2,30	119,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	10	23,56	15,59	7,77	4,61	2,16	121,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	15	22,25	15,96	7,86	4,19	2,03	124,3

Ундан кўринмоқдаки, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ нинг бир хил моль нисбатида ФГ қўшимчаси миқдорининг ортиши бир томондан маҳсулотларда N миқдорини камайтирса, бошқа томондан S миқдорини оширади. Масалан, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$ да ФГ улушининг 5 дан 15 %-гача ошиши билан маҳсулотда N миқдори 32,1% дастлабкidan 29,86 дан 27,58 %-гача, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ да 30,59% идан 29,29 дан 26,18 %-гача ва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ да 26,09% идан 24,89 дан 22,25 %-гача камаяди. Бунда S миқдори 4,09% дастлабкidan мос равишда 4,89 дан 6,63 %-гача, 6,89% идан 7,69 дан 9,17 %-гача ва 14,69% идан 15,27 дан 15,96 %-гача ортади.

ФГ улушини ошиши гарчанд маҳсулот доналари мустаҳкамлигига сезиларли таъсир кўрсатмасада (1,03 баробар оширади), аммо унинг доналари ғоваклиги ва шимишини камайтириш томонига ижобий таъсир кўрсатади. Агарда, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ моль нисбатларида қўшимчасиз аммоний сульфат-нитрати доналари ғоваклиги 6,67%, 6,04% ва 5,43 %-ни ташкил этса, уларга 5-15% ФГ қўшилганда бу кўрсаткич мос равишда 6,25 дан 5,32 %-гача, 5,60 дан 4,76 %-гача ва 5,0 дан 4,19 %-гача, яъни 1,25, 1,27 ва 1,3 баробар камаяди.

Доналар ғоваклиги қанча кам бўлса, уларнинг ёқилғини шимиш даражаси шунча паст бўлиши лозим. Ушбу вазият ҳақиқатдан ҳам ўзаро боғланган. Фосфогипс қўшимчаси миқдorigа боғлиқ равишда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ моль нисбатидаги сульфат-нитрати доналарининг ёқилғини шимиши 100г маҳсулотга нисбатан 2,03 дан 2,30г гача, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ нисбатда 2,54 дан 2,89г гача ва $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$ нисбатда 2,92 дан 3,41г гача оралиқда ўзгаради. У қўшимчасиз аммоний сульфат-нитратида 2,41; 3,05 ва 3,67г тенгдир. Тоза NH_4NO_3 доналари сувда тўлиқ эриши 44,6 сония, унинг таркибига $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипсни киритиш доналар эриш тезлигини 74,9 дан 124,3 сониягача оширади.

NETSCH STA 409 PC/PG ускунасида аммоний сульфат-нитрати намуналарининг бошланғич парчаланиш ҳарорати ва фаолланиш энергияси 25 дан 300°C гача ҳарорат оралиғида аниқланди.

5-жадвал

Аммоний сульфат-нитратининг термик парчаланишининг бошланғич ҳарорати ва фаолланиш энергияси қиймати

Дастлабки компонентлар нисбати	Аралашмада ФГ миқдори, %	Парчаланиш ҳарорати, °C	Фаолланиш энергияси, Дж/гр.
NH_4NO_3 марки «ч»	—	211	-915
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	—	252,5	-219,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	5	254,1	-365,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	10	256,9	-502,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	15	261,3	-681,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	—	259,7	-757,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	5	263,0	-832,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	10	265,4	-873,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	15	268,2	-907,8

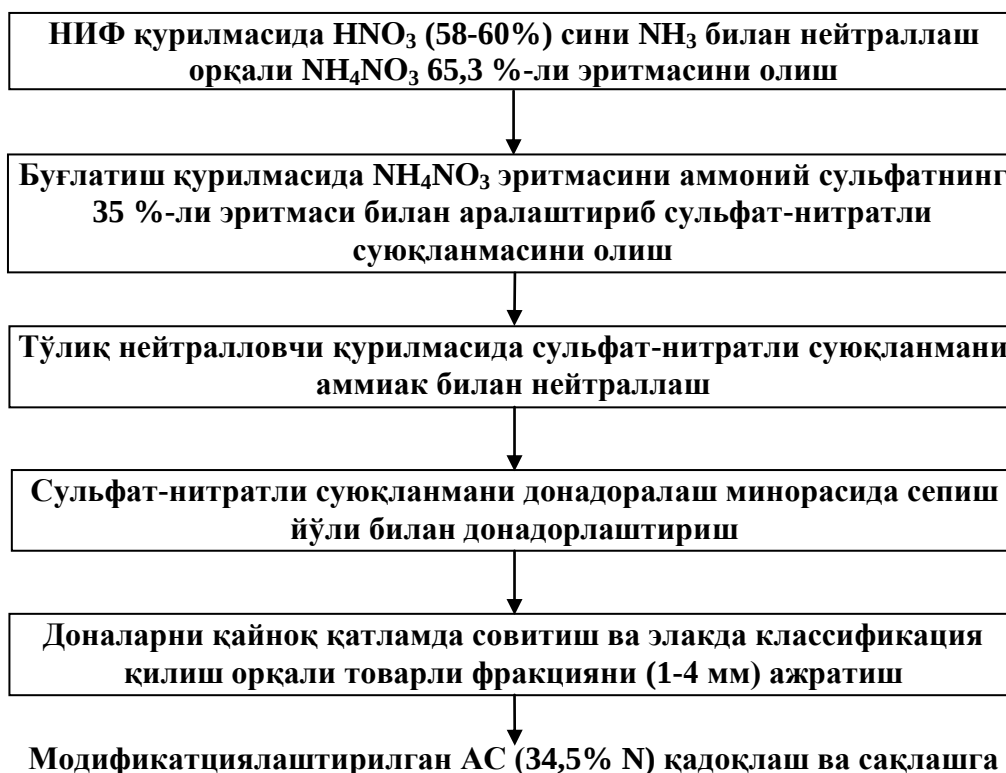
5-жадвалдан кўринмоқдаки, тоза NH_4NO_3 нинг (кўшимчасиз) бошланғич парчаланиш ҳарорати ва фаолланиш энергияси 211°C ва -915 Дж/г ташкил этади, кўшимчасиз ва фосфогипс кўшилган аммоний сульфат-нитрати намуналарида эса бу кўрсаткичлар мос равишда $252,5\text{--}268,2^\circ\text{C}$ ва $-219 \div -907,8$ Дж/г оралиғида ётади. Шундан маълум бўладики, аммоний сульфат-нитратини термик парчалаш учун тоза NH_4NO_3 га нисбатан юқори ҳарорат ва кўп энергия талаб этилади. Бунинг барчаси, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипс АС детонацияланиш қобилятини камайитиришидан далолат беради.

Ўрганилган $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$ нисбатларда ва ҳароратларда ($175\text{--}190^\circ\text{C}$) сульфат-гипс-нитратли суюқланмалар нисбатан юқори зичлик ва қовушқоқликга эга бўлади (мос равишда $1,557\text{--}2,326$ кг/см³ ва $6,76\text{--}27,41$ сПз), аммо уларни сепиш ёки жадал аралаштириш усулида енгил донадорлаш мумкин.

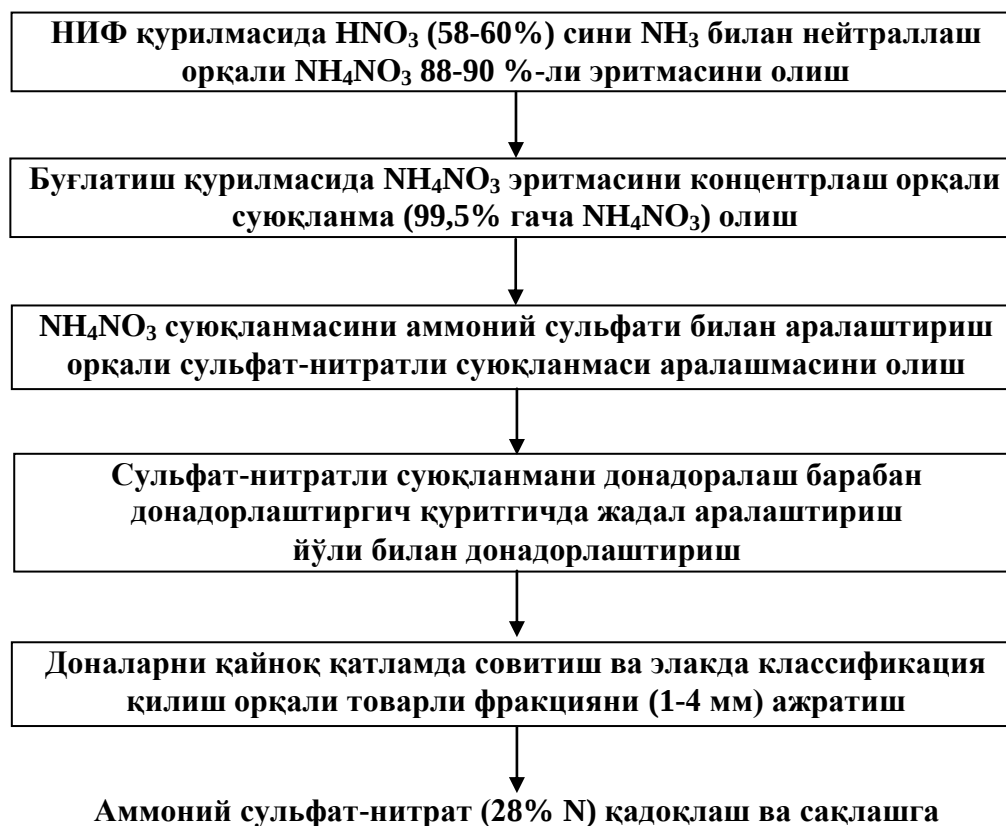
Диссертациянинг «**Аммиакли селитра суюқланмаси ва аммоний сульфати асосида олинган азот-олтингугуртли ўғитларнинг технологик ишланмалари**» номли тўртинчи бобида ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитрат технологияларининг лаборатория модел қурилмасидаги тажрибалари ва тажриба-саноат синовлар натижалари келтирилган. Бунда олинган ўғитлар таркиб ва хоссалари бўйича лаборатория шароитида олинган маҳсулотларга жуда яқин эканлиги кўрсатилди. Лаборатория тадқиқотлари ва модел қурилмадаги тажрибалар асосида ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитрати жараёнлари технологик режимининг асосий кўрсаткичлари ишлаб чиқилди. Бунда иккита турдаги маҳсулот: ёпишқоқлиги бўлмаган АС учун $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 0,5$ оғирлик нисбати ва аммоний сульфат-нитрати учун $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нитратга моль нисбати $1 : 2$ (ёки $45,2\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : 54,8\% \text{NH}_4\text{NO}_3$).

«Навоiazот» АЖда ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитрати технологияларининг тажриба-саноат синовларини ўтказиш учун «Навоiazот» АЖ ишлаб чиқариши маҳсулоти – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ишлатилди. Ёпишқоқлиги бўлмаган АС жараёнининг барча босқичлари мавжуд технология бўйича амалга оширилди. Мазкур технологиянинг фарқи шундан иборатки, олдиндан тайёрланган 35% -ли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эритмаси буғлатгич қурилмасига узатилди, бу ерда NH_4NO_3 эритмаси билан аралаштирилди ва буғлатилди. Кейинчалик, сульфат-нитратли суюқланма тўлиқ нейтралловчи қурилмага келиб тушди. Аммиак билан нейтралланган суюқланма насос орқали босимли йиғичга, ундан кейин донадорлаш минорасига узатилди ва донадорланди. Синовлар давомида $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 0,5$ оғирлик нисбатда маҳсулотнинг (34% дан кам бўлмаган N тутган ва Б маркадаги АСга қўйилган ГОСТ 2-85 талабларига жавоб берувчи) 200 тонна тажриба партияси ишлаб чиқарилди.

Донадорланган аммоний сульфат-нитратнинг тажриба партиясини олиш учун $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ микродозатор орқали реактор-аралаштиргичга берилди, бунда $99,5\%$ -ли NH_4NO_3 суюқланмаси билан аралаштирилди. Аралаштириш вақти 3-5 дақиқани ташкил этди. Кейинчалик, сульфат-нитратли суюқланма



Расм 3. Аммоний сульфати қўшилган модификацияланган аммиакли селитра ишлаб чиқаришнинг блок-тизими



Расм 4. Аммоний сульфат-нитрат ишлаб чиқаришнинг блок-тизими

ретур иштирокида шнекли донаторлаштиргичга келиб тушди, бу ерда совиш давомида юмалоқ шаклдаги қаттиқ доналар ҳосил қилинди. Маҳсулотни якуний донаторлаш қарама-қарши оқимдаги совуқ атмосфера ҳавоси ёрдамида айланмали барабанда амалга оширилди. Синовлар давомида $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 54,8 : 45,2$ оғирлик нисбатда аммоний сульфат-нитратнинг 2,0 тонна тажриба партияси ишлаб чиқарилди.

Лаборатория тадқиқотлари, модел қурилмадаги тажриба ишлари ва «Навоиазот» АЖдаги тажриба-саноат синовлари натижалари асосида янги турдаги донатор азотолтингугуртли ўғитлар – ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитрат ишлаб чиқаришлари технологик тизимларининг босқичлари тавсия этилди (3 ва 4-расмлар).

Ўтказилган техник-иқтисодий ҳисоблар шуни кўрсатдики, импорт магнезитни (1 тонна маҳсулотга 5 кг) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га (1 тонна маҳсулотга 5 кг) алмаштирганда қўшимча хом ашёсининг таннари 91,15 %-гача камаяди.

Четдан келтирилган 1 тонна магнезит нархи 550 АҚШ доллари (1\$ = 8100 сўм), маҳаллий аммоний сульфатининг нархи – 394 минг сўм. Агарда ишлаб чиқариш қуввати 100 минг тонна модификацияланган АСга ҳар йили 275 минг АҚШ доллар қийматдаги 500 тонна магнезит (MgO) талаб этилса, у ҳолда 500 тонна аммоний сульфати таннари 197 млн. сўмни ташкил этади, яъни 2,03 млрд. сўм тежалади.

ХУЛОСА

Диссертацияда қўшимча сифатида арзон ва қулай азот-олтингугуртли материал – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипсни қўллаш орқали модификацияланган АС ва аммоний сульфат-нитрати технологияларини яратиш бўйича долзарб илмий-техник вазифалар ечилган.

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

1. NH_4NO_3 суюқланмасига уни донаторлашдан олдин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки фосфогипс қўшиш орқали ёпишқоқлиги бўлмаган АС олиш жараёни ўрганилди. Қўшимча миқдори 100г NH_4NO_3 га нисбатан 0,5 дан 15г гача ўзгартирилди. Кўрсатдики, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ қўшимчали АСнинг ёпишқоқлиги мос равишда $1,61 \text{ кг/см}^2$ ва $2,37 \text{ кг/см}^2$ ташкил этади, бу қўшимчасиз селитрадан ($5,62 \text{ кг/см}^2$) 3,5 ва 2,4 баробар камдир. 34 %-дан кам бўлмаган N тутган, доналар мустаҳкамлиги 4-6 МПа ва қиздириш-совитишда 50 ва ундан кўп цикллarga бардош берувчи ёпишқоқлиги бўлмаган АС олиш учун 100г NH_4NO_3 га нисбатан қўшимчалар миқдори: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ учун 7г гача, ФГ учун эса 3г гача бўлишлиги лозим.

2. NH_4NO_3 суюқланмасига 100г NH_4NO_3 га нисбатан 0,5 дан 15г гача $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ қўшиш доналар ғоваклигини мос равишда 8,89 дан 7,50 %-гача ва 9,04 дан 7,73 %-гача камайтириш имконини беради. АС доналарининг соляр мойини шимиш даражаси 100г маҳсулотга нисбатан $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ учун 4,03-4,24г ва ФГ учун 4,10-4,28г ёқилғи оралиқларида ўзгаради. У тоза

NH_4NO_3 4,82г тенгдир. Ўрганилган компонентлар нисбати ва ҳароратларда (165-185°C) сульфат-нитратли суюқланмаларнинг зичлиги (1,7 кг/см³ юқори эмас) ва қовушқоқлиги (15 сПз дан юқори эмас) сепиш усулида донадорлашга яроқлидир.

3. Қиздириш-совитиш циклида (25-175°C – 175-25°C) полиморф ўзгаришларни ўрганишда кўрсатдики, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва ФГ қўшимчали АСни совитишда модификацион ўзгаришлар суюқланма→I; I→II; II→IV орқали кетади. III фаза ҳосил бўлмайди. 7% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали селитра доналар бутунлигини 60 термоциклгача тўлиқ, 100 термоциклдан сўнг эса бузилган 16 %-га нисбатан 84 %-гача сақлаб қолади. Ушбу миқдордаги ФГда селитра доналари 100 термоциклдан сўнг бутун 87 %-га нисбатан 13 %-га бузилади. Шу вақтда тоза NH_4NO_3 доналари 10 термоциклдан кейин 5 %-га бузилади, 80% термоциклдан кейин эса тўлиқ бузилади.

4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ни NH_4NO_3 суюқланмаси билан $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 1 : 1$ дан 1 : 8 гача нисбатда (ёки 17,1 : 82,9% дан 62,3 : 37,7% гача) аралаштириш асосида олинган сульфат-нитратини олиш жараёни ўрганилди. Агарда аралашмада $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ миқдори 40 %-гача бўлса донадорлаш жараёни сепиш усулида амалга оширилади. Агарда сульфат 40 %-дан кўп бўлса донадорлаш жадал аралаштириш усулида амалга оширилади. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ миқдорининг 17,1 дан 62,3 %-гача оширилиши билан маҳсулотда $N_{\text{умум.}}$ ва $N_{\text{нитр.}}$ миқдорлари камаяди, $N_{\text{аммон.}}$ ва S миқдорлари ортади. Бунда озиқа компонентлари йиғиндиси (N+S) 36,19-41,05% оралиғида бўлади.

5. Бошқа вариантда аммоний сульфат-нитрати намуналари унинг суюқланмасига 5-15% миқдорда фосфогипс қўшиш йўли билан олинди. ФГ иштирокида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аралашмасида NH_4NO_3 нинг конверсияланиш жараёни ўрганилди. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ нинг бир хил моль нисбатида ФГ қўшимчаси миқдори ортиши бир томондан маҳсулотларда N миқдорини камайтирса, бошқа томондан S миқдорини оширади. ФГ улушини ошиши гарчанд маҳсулот доналари мустаҳкамлигига сезиларли таъсир кўрсатмайди (1,03 баробар оширади), аммо унинг доналари ғоваклиги ва шимилишини камайтиришга имкон беради.

6. Тоза NH_4NO_3 нинг (қўшимчасиз) бошланғич парчаланиш ҳарорати ва фаолланиш энергияси 211°C ва -915 Дж/г ташкил этади, қўшимчасиз ва фосфогипс қўшилган аммоний сульфат-нитрати намуналарида эса бу кўрсаткичлар мос равишда 252,5-268,2°C ва -219 ÷ -907,8 Дж/г оралиғида ётади. Бу шундан далолат берадики, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва фосфогипс АСнинг детонацияланиш қобилиятини камайтиради. Сульфат-нитратли суюқланмаси жадал аралаштириш усулида донадорлашга яроқлидир.

7. Модел қурилмада $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшимчали ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратни олишнинг мақбул режимлари синовдан ўтказилди. Ўғитларнинг таркиб ва хоссалари лаборатория шароитида олинган маҳсулотларга яқиндир. Ёпишқоқлиги бўлмаган АС ва аммоний сульфат-нитратини олиш технологиялари «Навоиазот» АЖда тажриба-саноат шароитида синовдан ўтказилиб, маҳсулотларнинг тажриба партиялари ишлаб

чиқарилди. Лаборатория модел қурилмасидаги тажриба ишлари ва «Навоиазот» АЖдаги тажриба-саноат синовлари натижалари асосида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришлари технологик тизимларининг босқичлари тавсия этилди.

8. Ўтказилган техник-иқтисодий ҳисоблар шуни кўрсатдики, четдан келтирилган 1 тонна магнезит нархи 550 АҚШ доллари ($1\$ = 8100$ сўм), маҳаллий аммоний сульфатининг нархи – 394 минг сўм. Агарда ишлаб чиқариш қуввати 100 минг тонна модификацияланган АСга ҳар йили 275 минг АҚШ доллар қийматдаги 500 тонна магнезит (MgO) талаб этилса, у ҳолда 500 тонна аммоний сульфати таннархи 197 млн. сўмни ташкил этади, яъни 2,03 млрд. сўм тежалади.

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

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МАМАТАЛИЕВ АБДУРАСУЛ АБДУМАЛИКОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОСЕРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА
ОСНОВЕ ПЛАВА АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ, СУЛЬФАТА АММОНИЯ
И ФОСФОГИПСА**

02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе

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

Ташкент – 2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.2.PhD/T170.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

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

Научный руководитель:

Намазов Шафоат Саттарович
доктор технических наук, академик

Официальные оппоненты:

Мирзакулов Холтура Чориевич
доктор технических наук, профессор
Таджиев Сайфитдин Мухитдинович
кандидат технических наук, с.н.с.

Ведущая организация:

Наманганский Государственный университет

Защита состоится «3» апреля 2018 г. в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии и Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 8, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «17» марта 2018 года
(реестр протокола рассылки № 8 от «17» марта 2018 года)

Закиров Б.С.

Председатель научного совета по присуждению
ученой степени, д.х.н.

Салиханова Д.С.

Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученой степени, д.т.н.

Тухтаев С.

Председатель Научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.х.н., проф., академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В XXI веке ещё более обострилась мировая продовольственная проблема, обусловленная высокими темпами роста населения, сокращениями таких ресурсов, как пахотно-пригодные земли и запасы пресной воды. В этом отношении одной из основных задач сельскохозяйственной и пищевой промышленности является обеспечение населения с продуктами продовольствия. В этой связи особое внимание уделяется увеличению объемов производства минеральных удобрений.

Во всем мире в проводимых научных исследованиях уделено отдельное внимание на улучшение потребительских свойств удобрения – аммиачной селитры (АС), имеющей важное значение при получении высокого урожая из сельскохозяйственных культур. В этом направлении актуальной задачей является разработка технологии получения модифицированной АС с использованием местного сырья, устраняющего её слеживаемость и термическую неустойчивость. При разработке технологии модифицированной АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с улучшенными товарными и агрохимическими свойствами, необходимо обосновать научные решения в следующих направлениях: установление влияния $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на повышение прочности гранул АС с одновременным уменьшением слеживаемости; с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ создание множества центров кристаллизации, основанных на заполнении пор и микротрещин АС, в результате которого образуется более совершенная поверхность и внутренняя структура гранул, разработка технологии АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

На сегодняшний день с целью обеспечения сельского хозяйства страны качественными удобрениями и повышения их экспортного потенциала на основе проведения научных исследований достигнуты определенные результаты в направлении разработок технологий эффективных азотных, фосфорных и калийных удобрений. В третьем направлении Стратегий развития Республики Узбекистан отмечены важные задачи, направленные на «развитие высокотехнологичных перерабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В плане производства термостабильной АС с улучшенными товарными свойствами важное место занимает обеспечение республики новыми видами азотносерных удобрений путем вовлечения местного материала – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан от 4 марта 2015 года УП-4707 «О программе мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации производства на 2015-2019 годы», УП-4947 от 7 февраля 2017 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлении Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на

2017-2021 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В научно-технической литературе широко освещены работы по получению как неслёживающейся, так и термостабильной АС путем добавки неорганических материалов. В мире проблема устранения слёживаемости АС решается путём применения различных добавок – доломита, известняка, бентонита, каустического магнезита, фосфатно-сульфатно-боратной добавки, представляющая собой смесь ортоборной кислоты, диаммонийфосфата и сульфата аммония (Vincent J. Russo, Фридман С.Д., Гельперин Н.И., Абросимова А.М., Скум А.С., Кириндасова Р.Я. Клевке В.А., Миниович М.А., Олевский В.М., Стрижевский И.И., Brown Marion L). Магнезит считается лучшей добавкой. Для снижения себестоимости крупнотоннажного АС необходимо заменить магнезит на местный материал – сульфат аммония.

Проблема создания взрывобезопасного удобрения на основе АС решается несколькими путями. В Европе и России наибольшее распространение получило производство известково-аммиачной селитры путем введения в плав АС доломита или мела (Kołaczowski A., Biskupski A., Kaljuvee T., Edro E., Цеханская Ю.В., Долгов В.В., Таран А.Л., Жмай Л.А.). Но она эффективна на кислых почвах. В качестве взрывобезопасного удобрения стал пример производства стабилизированной АС состава 32% N и 5% P_2O_5 на ОАО «Череповецкий азот» (Россия) путём введения в расплав селитры жидкого комплексного удобрения (11% N и 37% P_2O_5), получаемого из суперфосфорной кислоты (Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В., Глаголев О.Л., Ильин В.А.). Однако суперфосфорной кислоты нет в Узбекистане. На АО «Навоиазот» внедрен способ получения взрывобезопасной АС путём введения в её плав фосмуки Центральных Кызылкумов в количестве от 3 до 5 % P_2O_5 . (Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Реймов А.М., Курбаниязов Р.К.). Содержание азота в продукте 25-28%. Однако в нем имеется нитрат кальция, приводящий к слёживанию.

Широкомасштабно не изучена модифицированная АС с добавкой $(NH_4)_2SO_4$. К тому же, в литературе нет сведений по непосредственному введению $(NH_4)_2SO_4$ в плав селитры.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ инновационного проекта Института общей и неорганической химии № И12-ФА-Т020 «Разработка и опытно-промышленные испытания гибкой технологии получения новых видов сложных удобрений на основе плава аммиачной селитры, Кызылкумских фосфоритов, сульфата аммония и хлористого калия» (2016-2017 гг.).

Целью исследования является разработка технологии получения азотносерных удобрений с улучшенными физико-химическими и потребительскими характеристиками на основе добавки в плав нитрата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипса.

Задачи исследования:

исследование процесса получения неслёживающихся и термостабильных азотносерных удобрений путем добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипса в плав NH_4NO_3 ;

установление химического состава и физико-химических свойств неслёживающейся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфат-нитрата аммония;

исследование реологических свойств сульфатно-нитратных, гипсово-нитратных и сульфатно-гипсово-нитратных расплавов в зависимости от массовых соотношений исходных компонентов и температуры;

отработка режимов получения АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфат-нитрата аммония на модельной лабораторной установке с получением опытных образцов продуктов;

проведение опытно-промышленных испытаний разработанных технологий получения неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония на АО «Навоиазот».

Объектом исследования является плав нитрата аммония (NH_4NO_3) , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, фосфогипс, АС с магниальной добавкой, сульфатно-нитратный, гипсово-нитратный и сульфатно-гипсово-нитратный расплавы, АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфат-нитрата аммония.

Предметом исследования являются процессы получения неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония путём добавления $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипса в плав NH_4NO_3 с последующим гранулированием сульфатно-нитратных расплавов методом приллирования или окатывания, а также изучение физико-химических и товарных свойств готовых удобрений.

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

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

выявлено применение добавок $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипса в плав NH_4NO_3 при весовом соотношении от 100 : 0,5 до 100 : 15 увеличивают прочность гранул АС в 2,5-4 раза и снижают слёживаемость в 2-3 раза по сравнению с селитрой, полученной на основе импортной добавки магнезита;

доказана конверсия NH_4NO_3 в составе сульфатно-гипсово-нитратных расплавов;

обосновано осуществление процесса грануляции методом приллирования в случае содержания до 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в сульфатно-нитратных смесях, а в случае содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ более 40% - методом окатывания;

установлено отсутствие фазы III и наличие прямого полиморфного перехода II→IV, обеспечивающие стабильность продукта без разрушения гранул при колебаниях температур 25-45°C в результате охлаждения плава NH_4NO_3 с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или фосфогипса;

разработана технология получения азотносерных удобрений на основе плава NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

доказана возможность полной замены импортных сырьевых добавок, таких как магнезит и брусит на местное сырьё – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для производства неслёживающейся АС;

неслёживающаяся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ обладает хорошими физико-химическими и потребительскими свойствами. В ней содержание азота не менее 34% N, что отвечает требованиям ГОСТ 2-85, предъявляемым к АС марки Б;

на АО «Навоиазот» проведены опытно-промышленные испытания неслёживающейся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфат-нитрата аммония с установлением основных технологических параметров процесса.

Достоверность результатов исследования. Результаты химического (аналитическая химия) и физико-химического (рентгенографический, электроно-микроскопический и термогравиметрический) анализа подтверждены лабораторными опытами и опытно-промышленными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заложила основу для создания новых видов модифицированных удобрений – неслёживающейся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфат-нитрата аммония. Большое научное значение имеет и расшифровка механизма взаимодействия плава NH_4NO_3 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в результате которого снижается слёживаемость гранул АС, повышается их прочность, термоустойчивость к многократным циклам нагрев-охлаждение $20 \rightleftharpoons 60^\circ\text{C}$ и стабилизируется полиморфный переход II→IV.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологий получения гранулированной неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония путём непосредственного добавления $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в плавы NH_4NO_3 с последующим приллированием или окатыванием сульфатно-нитратных расплавов. При производстве неслёживающейся АС применение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволяет полностью заменить импортные модификаторы, такие как магнезит и брусит.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологий получения неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония с введением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в плавы NH_4NO_3 с последующим гранулированием сульфатно-нитратного расплава методом приллирования или окатывания:

разработанная технология неслёживающейся АС на основе местного сырья – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ путем замены импортной добавки магнезита внедрена

методом приллирования на АО «Навоиазот» (Справка АО «Узкимёсаноат» от 11 января 2018 года 01/3-159/П). В результате замены привозной магнезиальной добавки на СА даст возможность снижения себестоимости сырьевой добавки в 11,3 раза;

разработанная технология гранулированного сульфат-нитрата аммония внедрена на АО «Навоиазот» с применением барабан-гранулятора (Справка АО «Узкимёсаноат» от 11 января 2018 года 01/3-159/П). В результате создаётся возможность получения модифицированной АС и сульфат-нитрата аммония с улучшенными свойствами.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены, в том числе, на 2 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и необходимость темы диссертации, отражены цель и задачи, а также объекты и предметы исследования, указано соответствие исследования по направлению развития науки и техники Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость результатов, приведен список внедрения результатов исследования в практику, дана информация по опубликованным работам автора по теме и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Аммиачная селитра и применение различных добавок для улучшения её качества»** подробно рассмотрена теория процесса слёживания гранулированной АС и показаны возможные пути её устранения с применением добавок, как образующих центры кристаллизации, так и для опудривания её гранул и обработки последних поверхностно-активными веществами. Согласно ГОСТ 2-85 в качестве добавок к АС применяют сульфат аммония, его сочетание с ортофосфатом аммония и каустический магнезит. Магнезит считается лучшей. Анализ литературы показывает возможности применения местного материала – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ взамен импортной магнезиальной добавки.

Проанализирован механизм термического разложения АС и влияние различных добавок на её термостабильность. Из предлагаемых добавок, понижающих взрывоопасность АС, наибольшее распространение получили

карбонатные соединения (известняк, доломит, мел), калийные вещества (хлориды и сульфаты калия), вещества, содержащие одноименный катион – аммоний: сульфат, орто- и полифосфаты аммония, а также прочие балластные вещества (фосмука, бентонит, цеолит, гипс, фосфогипс и другие). Преимуществом применения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в составе сложных удобрений является наличие в нём серы. По физиологической роли в питании растений серу следует поставить на третье место после азота и фосфора. Если на базе АС организовать производство сульфат-нитрата аммония, то можно устранить её слеживаемость и вымываемость, а самое главное она обладает превосходной устойчивостью против детонации. А для получения неслеживающейся и термостабильной АС использование фосфогипса (ФГ) является актуальной с позиции утилизации последнего. Анализ литературы позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Азотносерные удобрения на основе плава аммиачной селитры с добавкой сульфата аммония и фосфогипса»** изучен состав и свойства неслеживающейся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или ФГ в плавы NH_4NO_3 при массовых соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$ от 100 : 0,5 до 100 : 15. Прежде чем ввести их в плавы NH_4NO_3 , они размалывались до размера частиц 0,25 мм. Для приготовления экспериментальных образцов заведомое количество чистого NH_4NO_3 расплавляли при 175°C, затем в плавы вводили навеску порошка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или ФГ. Полученный сульфатно-нитратный расплав выдерживали в течение 3-5 минут, после чего его гранулировали методом приллирования путем имитации процесса грануляции в башнях. Установлено, что с увеличением количества добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ температура кристаллизации сульфатно-нитратного расплава монотонно увеличивается, а ФГ снижается. Так, при $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 100 : 0,5 до 100 : 15 (от 34,9 до 33,14% N, от 0,11 до 3,12% S) температура кристаллизации ($t_{\text{кристалл.}}$) NH_4NO_3 повышается от 165 до 174,1°C в продукте (рис. 1, а). При этих соотношениях $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$ (от 34,81 до 30,35% N, от 0,1 до 2,8% S) $t_{\text{кристалл.}}$ NH_4NO_3 наоборот снижается от 165 до 153,6°C (рис. 1, б).

Изучены основные свойства (слеживаемость, прочность, термическая устойчивость при многократно повторяющихся циклах нагрев-охлаждение 20↔50°C, пористость и адсорбционная впитываемость гранул жидкого топлива) модифицированной АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ. Выявлено, что добавка любого количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или ФГ резко снижает слеживаемость, повышает прочность и термоустойчивость гранул селитры. Для получения гранул неслеживающейся АС (с содержанием не менее 34% N), обладающих достаточно высокой прочностью (4-6 МПа) и выдерживающих 50 и более циклов нагрев-охлаждение количество добавок должно быть: для сульфата аммония не более 7 г, а для ФГ не более 3 г к 100 г NH_4NO_3 . Для сравнения – прочность гранул чистого NH_4NO_3 без всяких добавок составляет 1,32 МПа, а селитры с магниевой добавкой – 1,58 МПа. Применение наибольшего

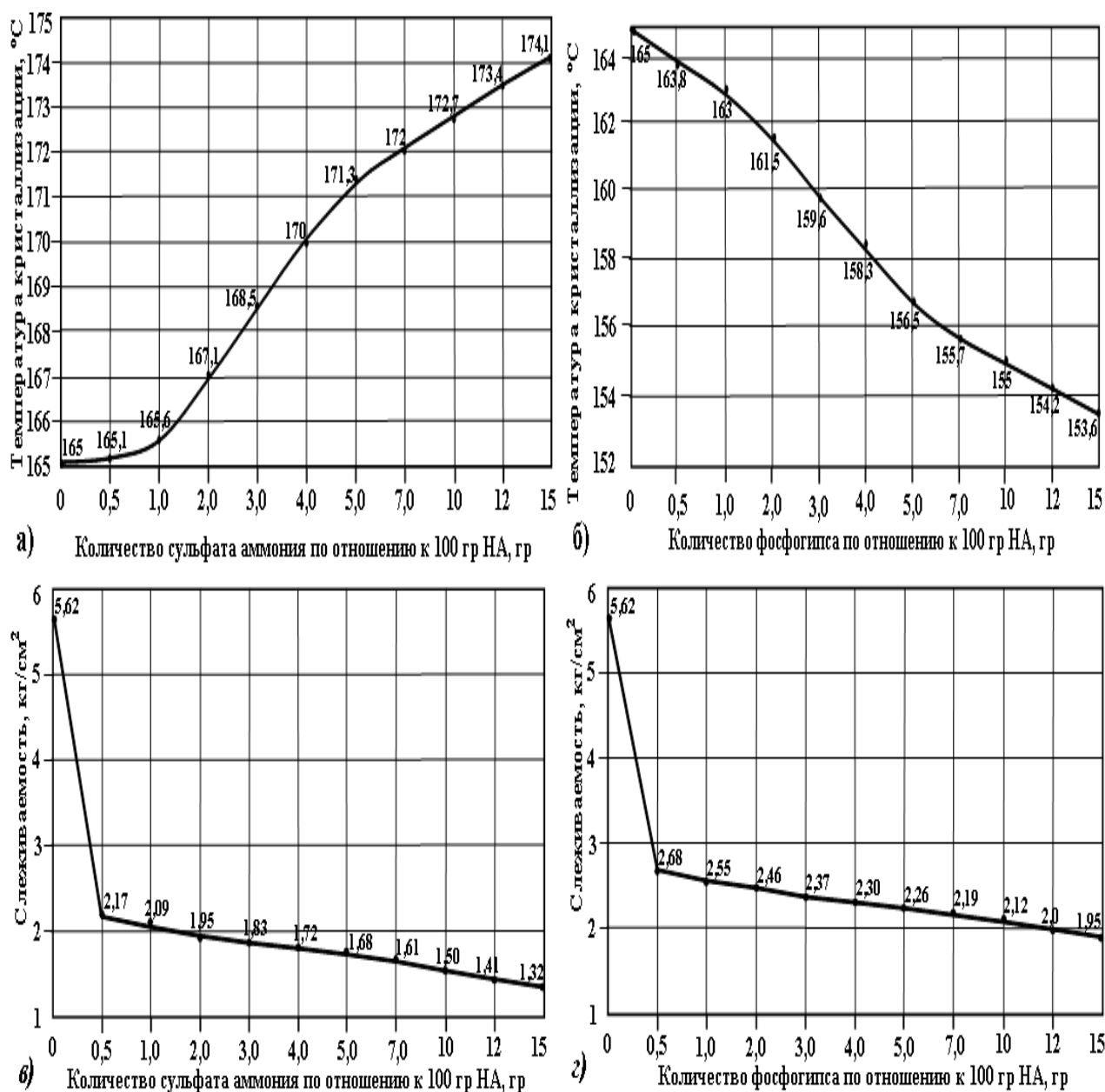


Рис. 1. Температура кристаллизации расплава (а, б) и слёживаемость гранул (в, г) АС в зависимости от весовых соотношений NH_4NO_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 : ФГ.

количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ обусловлено тем, что этот продукт содержит 21,2% N. Слёживаемость АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ составляет 1,61 кг/см² и с добавкой ФГ – 2,37 кг/см² (рис. 1, в и г), они соответственно меньше в 3,5 и 2,4 раза, чем у селитры без добавок (5,62 кг/см²).

Одним из показателей, характеризующим взрывчатое свойство АС является пористость и адсорбционная способность гранул жидкого топлива. Пористость гранул чистого NH_4NO_3 и АС с магниальной добавкой составляет 22,0 и 9,10% соответственно. Добавление в плав NH_4NO_3 от 0,5 до 15г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ по отношению к 100г NH_4NO_3 способствует снижению пористости гранул от 8,89 до 7,50% и от 9,04 до 7,73% соответственно. В зависимости от соотношения исходных компонентов впитываемость

солярового масла гранулами АС колеблется в пределах для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4,03-4,24г, для ФГ 4,10-4,28г топлива по отношению к 100г продукта. Она у чистого NH_4NO_3 равна 4,82г, у АС с 0,28% MgO – 4,33г (табл. 1).

Таблица 1

Состав и свойства гранул образцов, полученных на основе плава нитрата аммония, сульфата аммония и фосфогипса

Массовое соотношение исходных компонентов	N _{общ.} , %	S, %	Прочность гранул, МПа	Пористость гранул, %	Впитываемость гранул, гр.
NH_4NO_3 «ч»	34,96	–	1,32	22,0	4,82
АС с 0,28% MgO	34,5	–	1,58	9,10	4,33
Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
100 : 0,5	34,90	0,11	4,01	8,89	4,24
100 : 1,0	34,84	0,23	4,11	8,81	4,22
100 : 3,0	34,57	0,70	4,49	8,60	4,20
100 : 5,0	34,32	1,14	5,24	8,45	4,17
100 : 7,0	34,07	1,56	5,40	8,23	4,15
100 : 10	33,70	2,18	5,63	7,82	4,12
100 : 15	33,14	3,12	5,83	7,50	4,03
Массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$					
100 : 0,5	34,81	0,10	4,09	9,04	4,28
100 : 1,0	34,56	0,22	4,17	8,90	4,25
100 : 3,0	33,94	0,62	4,70	8,75	4,23
100 : 5,0	33,26	1,02	5,95	8,61	4,21
100 : 7,0	32,68	1,41	6,21	8,42	4,18
100 : 10	31,79	1,96	6,46	8,16	4,14
100 : 15	30,35	2,80	7,02	7,73	4,10

Таким образом, чем выше прочность гранул, тем меньше их пористость и внутренняя удельная поверхность её гранул, тем меньше дизтоплива попадает внутрь гранул, и как следствие, тем в меньшей степени детонационная способность селитры. В этом отношении себя наиболее эффективно проявил $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Также выявлено, гранулы АС с изучаемыми сульфатными добавками растворяются в воде значительно медленнее (в 1,5 раза меньше), чем АС с добавкой магнезита. Следовательно, присутствие $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ в селитре способствует постепенному высвобождению азота из гранул.

Гранулы чистого NH_4NO_3 после 10 термоциклов разрушаются на 5%, а после 80 термоциклов разрушаются полностью. А гранулы АС, содержащие 0,5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ разрушаются соответственно на 9 и 12% после 30 термоциклов. Так, селитра при оптимальном соотношении $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 7$, сохраняет целостность гранул до 60 термоциклов, а после 100 термоциклов до 84% против 16% разрушенных. При таком соотношении

гранулы селитры с добавкой ФГ после 100 термоциклов разрушались на 13% против 87% целых. Чем больше $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ либо ФГ в плаве NH_4NO_3 тем выше термоустойчивость гранул.

Термическим методом изучено влияние сульфатных добавок на полиморфные превращения АС. ДТА образцов проводили в интервале температур нагрев-охлаждение от 25 до 175°C – от 175 до 25°C на приборе NETSCH STA 409 PC/PG (пр-во Германия). Показано, что плавление чистого NH_4NO_3 протекает как обычно через IV→III; III→II; II→I и I→плав. Температура для переходов IV→III составляет 46°C, III→II – 85°C, II→I – 126°C, а I→плав – 169°C. Для образцов АС с сульфатными добавками также наблюдаются 4 последовательных превращений, характерных для NH_4NO_3 , но отличающихся по температурному переходу (табл. 2).

Таблица 2

Температура модификационных переходов азотносерных удобрений

Массовое соотношение исходных компонентов	Значение пика на кривой								
	IV→III	III→II	II→I	I→плав	плав→I	I→II	II→III	III→IV	II→IV
	нагрев от 25 до 175°C				охлаждение от 175 до 25°C				
NH ₄ NO ₃ «ч»	46	85	126	169	169	125	48	30	-
Массовое соотношение АС : СА									
100 : 0,5	54,7	92,9	130,7	171,5	164,0	116,8	-	-	45,2
100 : 1,0	54,8	89,2	130,0	174,8	167,1	113,4	-	-	42,2
100 : 5,0	55,1	89,7	129,6	176,7	168,6	108,0	-	-	41,7
100 : 7,0	55,3	90,0	129,1	178,5	169,4	102,7	-	-	41,1
100 : 10	55,6	90,6	128,8	180,2	170,5	97,1	-	-	40,6
100 : 15	56,0	91,1	128,5	182,6	171,8	92,3	-	-	40,2
Массовое соотношение АС : ФГ									
100 : 0,5	54,4	89,6	130,1	172,2	165,7	120,2	-	-	43,4
100 : 1,0	54,4	83,4	124,5	167,9	165,7	120,1	-	-	43,1
100 : 5,0	54,3	79,8	113,0	156,7	165,6	119,9	-	-	42,8
100 : 7,0	54,3	71,5	108,6	150,4	165,6	119,8	-	-	42,5
100 : 10	54,2	62,1	97,3	141,3	165,5	119,6	-	-	42,3
100 : 15	54,1	61,0	88,8	130,2	165,4	119,5	-	-	42,0

Так, с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 0,5$ температуры переходов IV→III, III→II, II→I и I→плав изменяются соответственно 54,7; 92,9; 130,7 и 171,5°C; при $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 7,0$ – 55,3; 90; 129,1 и 178,5°C, а при $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 15$ – 56,0; 91,1; 128,5 и 182,6°C. Из них видно, что добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ значительно повышает температуру плавления и кристаллизации NH_4NO_3 . А с добавкой ФГ при $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ} = 100 : 0,5$ температуры переходов IV→III, III→II, II→I

и I→плав изменяются соответственно 54,4; 89,6; 130,1 и 172,2°C; при NH_4NO_3 : ФГ = 100 : 7,0 – 54,3; 71,5; 108,6 и 150,4°C, при АС : ФГ = 100 : 15 – 54,1; 61,0; 88,8 и 130,2°C. То есть, добавка ФГ резко понижает температуры плавления и кристаллизации NH_4NO_3 , что можно объяснить протеканием реакции между NH_4NO_3 и CaSO_4 с образованием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Наблюдаемые значения полиморфных переходов при охлаждении ниже, чем при нагревании. При охлаждении плава NH_4NO_3 протекают превращения плав→I; I→II; II→III и III→IV через температуры 169; 125; 48 и 30°C соответственно. А при охлаждении АС с добавкой, как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так и ФГ модификационные переходы протекают через плав→I; I→II; II→IV. При этом фаза III не обнаруживается, переход II→IV минует фазу III, а это обеспечивает меньшую деформацию кристаллической решетки образцов и достаточную прочность их гранул.

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ, являясь центрами кристаллизации, уменьшает размеры кристаллов NH_4NO_3 . $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ оседает в поры и микротрещины, заполняя их, в результате чего образуется более совершенная поверхность и внутренняя структура гранул. Данные факты также объясняют причины увеличения прочности гранул и уменьшения их пористости.

Независимо от вида и количества сульфатных добавок увеличение температуры монотонно снижает плотность и вязкость расплава АС. При изучаемых интервалах соотношений исходных компонентов 100 : (0,5-15) и температуры (165-185°C) плотность и вязкость для сульфатно-нитратного расплава с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ составляют 1,468-1,591 кг/см³ и 6,62-7,76 сПз, а с добавкой ФГ - 1,464-1,689 кг/см³ и 6,15-14,54 сПз соответственно и вполне пригодны для гранулирования методом приллирования.

Из данных следует, что по улучшению физико-химических и потребительских свойств АС как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так и ФГ вполне заменит импортные добавки, такие как брусит и магнезит. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ считаются дешевыми и доступными сырьевыми материалами, что определяет экономическую целесообразность их применения в производстве АС.

В третьей главе диссертации «**Получение гранулированного сульфат-нитрата аммония на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония**» изучен состав и свойства сульфат-нитрата аммония, полученного на основе смешения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с плавом NH_4NO_3 при мольных соотношениях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: NH_4NO_3 от 1 : 1 до 1 : 8 (или от 17,1 : 82,9% до 62,3 : 37,7%). Для приготовления экспериментальных образцов заведомое количество чистого NH_4NO_3 расплавляли при 175°C, затем в плав вводили навеску порошка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученный сульфатно-нитратный расплав выдерживали в течение 15 минут, после чего его гранулировали. Необходимо отметить, что если в смеси имеется до 40% сульфата аммония, процесс грануляции осуществляется методом приллирования. Если сульфата более 40%, то грануляция осуществляется методом окатывания. Химический состав образцов сульфат-нитрата аммония приведены в табл. 3.

Таблица 3

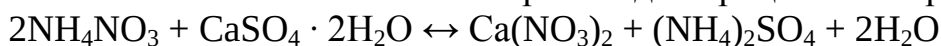
Химический состав сульфата-нитрата аммония

Соотношение исходных компонентов	Содержание компонентов, %					
	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	N _{общ.}	N _{аммиач.}	N _{нитр.}	S
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 8NH ₄ NO ₃	82,9	17,1	32,10	17,67	14,43	4,09
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 7NH ₄ NO ₃	80,9	19,1	32,03	17,86	14,17	4,54
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 6NH ₄ NO ₃	78,4	21,6	31,58	17,92	13,66	5,15
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 5NH ₄ NO ₃	75,2	24,8	31,16	18,05	13,11	5,93
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 4NH ₄ NO ₃	70,8	29,2	30,59	18,21	12,38	6,89
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 3NH ₄ NO ₃	64,5	35,5	29,71	18,46	11,25	8,54
(NH ₄) ₂ SO ₄ • 2NH ₄ NO ₃	54,8	45,2	28,35	18,79	9,56	10,91
(NH ₄) ₂ SO ₄ • NH ₄ NO ₃	37,7	62,3	26,09	19,55	6,54	14,96
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	100	21,20	21,20	—	24,20
NH ₄ NO ₃	100	—	35	17,5	17,5	—

Из неё видно, что чем больше массовая доля NH₄NO₃ в смеси, тем выше содержание азота в продукте, чем больше массовая доля (NH₄)₂SO₄ в смеси, тем меньше содержание азота в продукте, тем выше содержание серы. Так, с увеличением количества (NH₄)₂SO₄ от 17,1 до 62,3% в продукте уменьшается содержание N_{общ.} и N_{нит.} от 32,1 до 26,09% и от 14,43 до 6,54%, увеличивается содержание N_{амм.} и S от 17,67 до 19,55% и от 4,09 до 14,96% соответственно. При этом сумма питательных компонентов (N+S) находится в пределах 36,19-41,05%. Гранулы сульфат-нитрата аммония с 17,1% (NH₄)₂SO₄ полностью разрушаются после 205 термоциклов, а гранулы сульфат-нитрата аммония с 62,3 %-ном содержании (NH₄)₂SO₄ – после 250 термоциклов, что свидетельствует о термической устойчивости разработанных удобрений.

В другом варианте получены образцы сульфат-нитрата аммония путем добавки в его расплав фосфогипса в количестве 5-15% от общей массы смеси (мольные отношения сульфата к нитрату от 1 : 1 до 1 : 8). Вовлечение ФГ в состав сульфат-нитрата аммония является актуальной с позиции снижения его объема. К тому же, расплав сульфат-нитрата аммония в присутствии ФГ становится транспортабельным для грануляции методом приллирования.

Следует отметить, что при смешении плава NH₄NO₃ с (NH₄)₂SO₄ в присутствии ФГ в той или иной степени происходит процесс конверсии:



Мы проверили, как проходит степень конверсии NH₄NO₃ с участием ФГ. Результаты представлены на рис. 2.

Из кривых хорошо просматриваются, что, чем больше вводится ФГ, чем меньше массовой доли NH₄NO₃ в смеси, тем выше степень конверсии последнего. Так, если при (NH₄)₂SO₄ : NH₄NO₃ = 1 : 8 и 5 %-ной добавке ФГ степень конверсии NH₄NO₃ составляет 3,58%, то при 15 %-ной добавке ФГ этот показатель возрастает до 6,87%. При (NH₄)₂SO₄ : NH₄NO₃ = 1 : 1 степень конверсии NH₄NO₃ увеличивается от 25,76 до 29,03%.

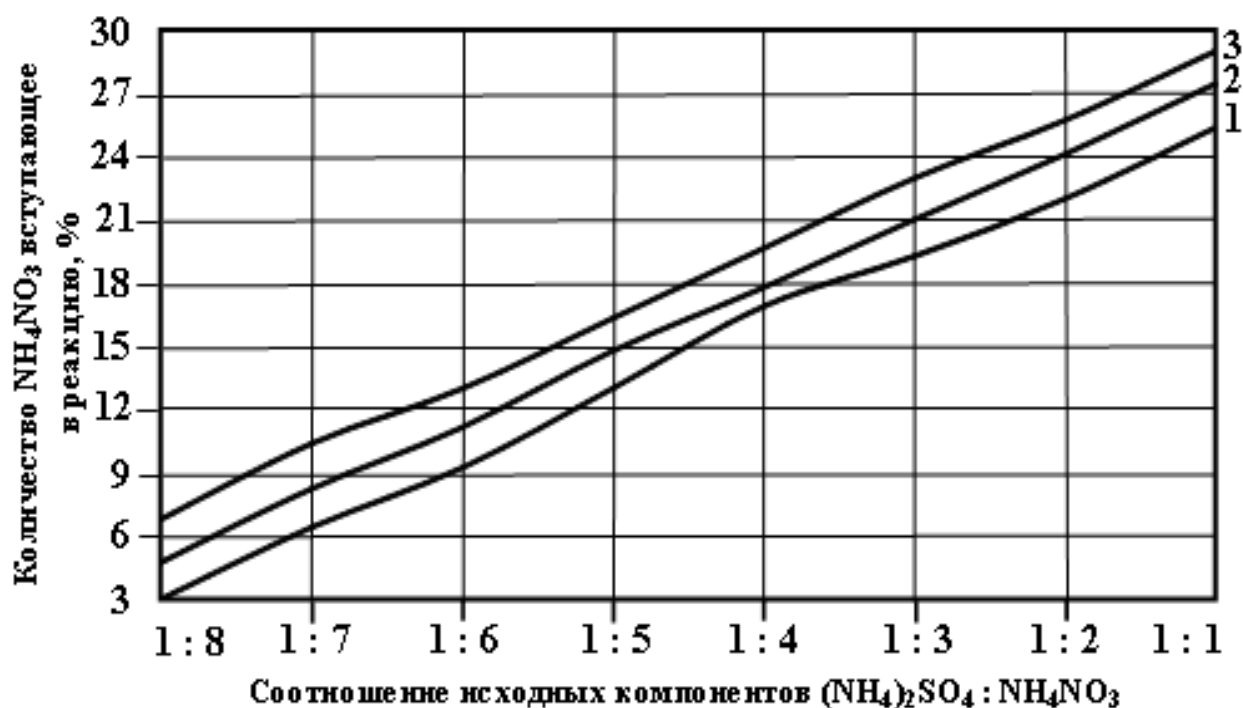


Рис. 2. Зависимость степени конверсии NH_4NO_3 от молярного соотношения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ и количества добавки фосфогипса.

В табл. 4 приведены состав и свойства некоторых образцов сульфат-нитрата аммония, как без добавки, так и с добавкой фосфогипса.

Таблица 4
Состав и свойства сульфат-нитрата аммония с добавкой фосфогипса

Соотношение исходных компонентов	Содержание ФГ в смеси, %	N _{общ.} , %	S, %	Прочность гранул, МПа	Пористость гранул, %	Впитываемость гранул, гр.	Скорость растворения гранул, сек.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	без	32,10	4,09	6,42	6,67	3,67	74,9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	5	29,86	4,89	6,46	6,25	3,41	76,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	10	29,14	5,77	6,52	5,78	3,16	77,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	15	27,58	6,63	6,60	5,32	2,92	79,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	без	30,59	6,89	7,08	6,04	3,05	99,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	5	29,29	7,69	7,13	5,60	2,89	100,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	10	27,76	8,44	7,19	5,17	2,70	102,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$	15	26,18	9,17	7,21	4,76	2,54	103,8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	без	26,09	14,96	7,65	5,43	2,41	117,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	5	24,89	15,27	7,69	5,0	2,30	119,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	10	23,56	15,59	7,77	4,61	2,16	121,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	15	22,25	15,96	7,86	4,19	2,03	124,3

Из неё видно, что при одном мольном соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ увеличение количества добавки ФГ с одной стороны уменьшает в продуктах содержание N, с другой повышает содержание S. Так, при $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$ с увеличением доли ФГ с 5 до 15% в продукте содержание N снижается с исходного 32,1% от 29,86 до 27,58%, при $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ с 30,59% от 29,29 до 26,18% и при $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ с 26,09% от 24,89 до 22,25%. А содержание S повышается с 4,09% от 4,89 до 6,63%, с 6,89% от 7,69 до 9,17% и с 14,69% от 15,27 до 15,96%, соответственно.

Увеличение доли ФГ, хотя значительного влияния не оказывает на прочность гранул продукта (увеличивает в 1,03 раза), но эффективно влияет на пористость и впитываемость его гранул в сторону их уменьшения. Если, пористость гранул сульфат-нитрата аммония с мольными соотношениями $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ без добавки составляет 6,67%, 6,04% и 5,43%, то при добавке к ним 5-15% ФГ этот показатель снижается от 6,25 до 5,32%, от 5,60 до 4,76% и от 5,0 до 4,19%, то есть в 1,25, 1,27 и 1,3 раза соответственно.

Чем меньше пористость гранул, тем ниже должна быть их впитываемость топлива. Это положение действительно увязывается между собой. В зависимости от количества добавки фосфогипса впитываемость топлива гранул сульфат-нитрата аммония с мольным соотношением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ колеблется в пределах от 2,03 до 2,30 г; с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_4\text{NO}_3$ от 2,54 до 2,89 г и с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$ от 2,92 до 3,41 г солярового масла по отношению к 100 г продукта. Она у сульфат-нитрата аммония без добавки равна 2,41; 3,05 и 3,67 г. Полное растворение в воде гранул чистого NH_4NO_3 составляет в среднем 44,6 сек, а введение в её состав $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипса увеличивает скорость растворения гранул от 74,9 до 124,3 сек.

Таблица 5

**Начало температуры и значения энергии активации
терморазложения сульфат-нитрата аммония**

Соотношение исходных компонентов	Содержание в смеси ФГ, %	Температура начала разложения, °С	Энергия активации, Дж/гр.
NH_4NO_3 марки «ч»	-	211	-915
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	—	252,5	-219,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	5	254,1	-365,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	10	256,9	-502,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{NH}_4\text{NO}_3$	15	261,3	-681,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	—	259,7	-757,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	5	263,0	-832,7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	10	265,4	-873,1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	15	268,2	-907,8

Определены температура начала разложения и энергии активации образцов сульфат-нитрата аммония в интервале температур от 25 до 300°C на приборе NETSCH STA 409 PC/PG. Из табл. 5 видно, что температура начала разложения и энергия активации чистого NH_4NO_3 (без добавок) составляет 211°C и -915 Дж/г, а в образцах сульфат-нитрата аммония как без добавки, так и с добавкой фосфогипса эти показатели находятся в пределах 252,5-268,2°C и -219÷-907,8 Дж/г. Отсюда следует, что для термического разложения сульфат-нитрата аммония потребуется более высокая температура и значительно больше энергии, чем для разложения чистого NH_4NO_3 . Все это свидетельствует о том, что сульфат аммония и фосфогипс снижают детонационные способности АС.

При изучаемых соотношениях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{ФГ}$ и температурах (175-190°C) сульфатно-гипсово-нитратные расплавы характеризуются относительно повышенной плотностью и вязкостью (1,557-2,326 кг/см³ и 6,76-27,41 сПз соответственно), но их можно легко гранулировать методом прилирования либо окатывания.

В четвертой главе диссертации **«Технологические проработки азотносерных удобрений на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония»** приведены результаты опытов на лабораторной модельной установке и опытно-промышленных испытаний технологий неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония. При этом показано, что состав и свойства удобрений очень близок к составам и свойству продуктов, полученных в лабораторных условиях. На основе лабораторных исследований и опытов на модельной установке разработаны основные показатели технологического режима процессов неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония. При этом для обоих видов продукта: для неслёживающейся АС массовое соотношение $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 0,5$ и для сульфат-нитрата аммония мольное отношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к нитрату 1 : 2 (или 45,2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : 54,8\% \text{NH}_4\text{NO}_3$).

С целью проведения опытно-промышленных испытаний на АО «Навоиазот» технологий неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония использовали $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – продукт производства АО «Навоиазот». Все стадии процесса неслёживающейся АС осуществлялись по существующей технологии. Отличие данной технологии состоит в том, что предварительно приготовленный 35 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ подавался в выпарной аппарат, где смешивался с раствором NH_4NO_3 и выпаривался. Далее сульфатно-нитратный плав поступал в донейтрализатор. Нейтрализованный аммиаком плав погружным насосом подавался в напорный бак, затем в гранбашню и разбрызгивался. В ходе испытаний выпущено 200 тонн опытной партии продукта с весовыми соотношениями $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 : 0,5$ (с содержанием не менее 34% N и отвечающий требованиям ГОСТ 2-85, предъявляемым к АС марки Б).

Для получения опытной партии гранулированного сульфат-нитрата аммония через микродозатор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ подавался в реактор-смеситель, где

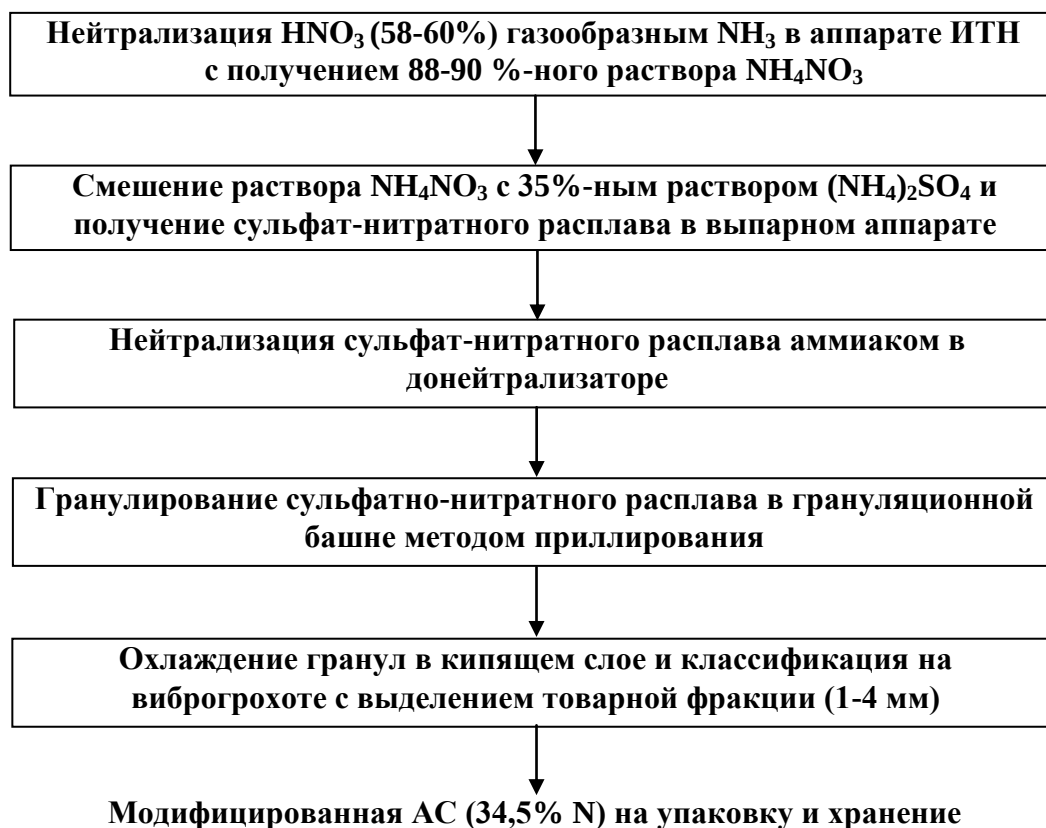


Рис. 3. Блок-схема производства модифицированной аммиачной селитры с добавкой СА.

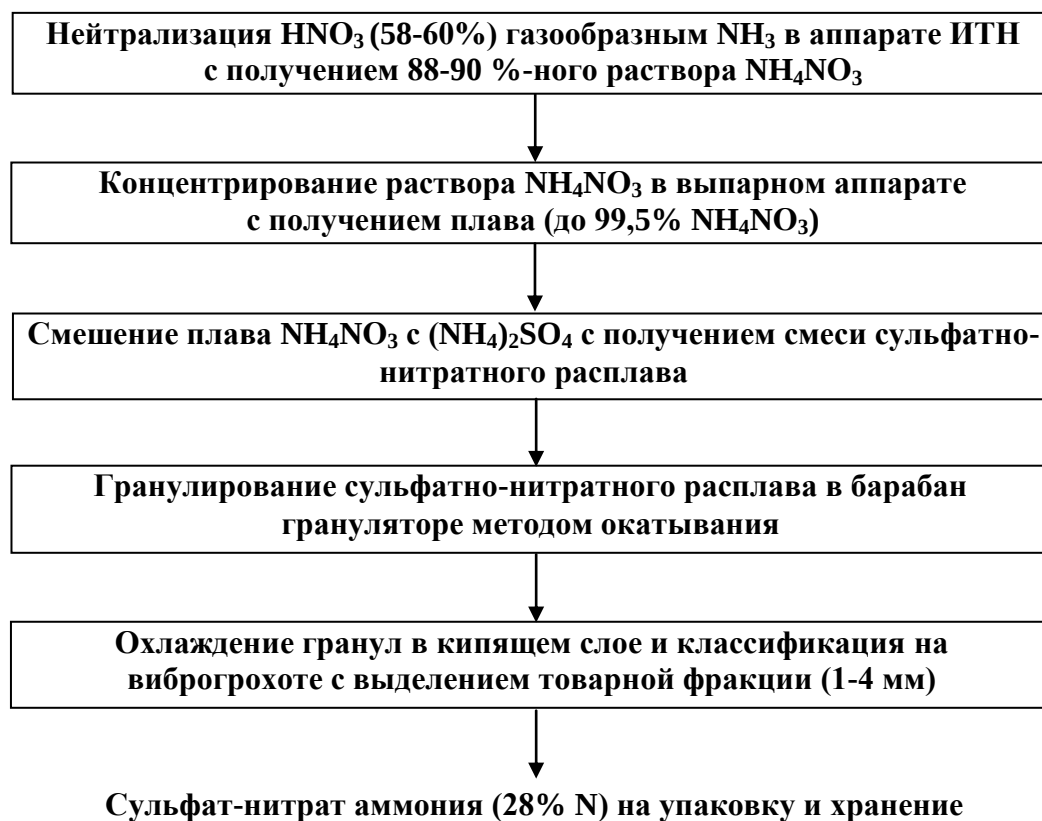


Рис. 4. Блок-схема производства сульфат-нитрата аммония.

смешивался с 99,5 %-ным плавом NH_4NO_3 . Время смешивания составляло 3-5 мин. Далее сульфатно-нитратный плав в присутствии ретура поступил в шнековый гранулятор, где по мере остывания образовывались твердые гранулы округлой формы. Окончательную грануляцию продукта осуществляли в окаточном барабане с подачей противотоком холодного атмосферного воздуха. В ходе испытаний выпущено 2,0 тонны опытной партии сульфат-нитрата аммония с массовым соотношением $\text{NH}_4\text{NO}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 54,8 : 45,2$.

На основе результатов лабораторных исследований, опытных работ на лабораторной модельной установке и опытно-промышленных испытаний на АО «Навоиазот» предложены стадии технологических схем производства новых видов гранулированных азотосерных удобрений – неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония (рис. 3 и 4).

Проведенные технико-экономические расчеты показывают, что при замене импортного магнезита (5 кг на 1 тонну продукта) на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5 кг на 1 тонну продукта) себестоимость сырьевой добавки снижается до 91,15%.

Стоимость 1 тонны привозного магнезита составляет 550 долларов США (1\$ - 8100 сум), а местного сульфата аммония – 394 тыс. сум. Если при годовой мощности производства 100 тыс. тонн модифицированной аммиачной селитры ежегодно требуется 500 тонн магнезита (MgO) на сумму 275 тыс. долларов США, то себестоимость 500 тонн сульфата аммония составляет 197 млн. сум, что экономит 2,03 млрд. сум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации решены актуальные научно-технические задачи по созданию технологий модифицированной АС и сульфат-нитрата аммония с применением в качестве добавки доступных и дешевых азотосерных материалов – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипса.

Основные научные и практические результаты, полученные при выполнении диссертационной работы следующие:

1. Изучен процесс получения неслёживающейся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ в плав NH_4NO_3 перед его грануляцией методом прилирования. Количество добавки меняли от 0,5 до 15г по отношению 100г плава NH_4NO_3 . Показано, что слёживаемость АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ составляет 1,61 и 2,37 кг/см² соответственно, что меньше в 3,5 и 2,4 раза, чем у селитры без добавок (5,62 кг/см²). Для получения гранул неслёживающейся АС с содержанием не менее 34% N, имеющих прочность 4-6 МПа, выдерживающий 50 и более циклов нагрев-охлаждение количество добавок должно быть: для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не более 7 г, а для ФГ не более 3 г по отношению к 100 г NH_4NO_3 .

2. Добавление от 0,5 до 15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ФГ способствует снижению пористости гранул с исходного 22,0% (NH_4NO_3) от 8,89 до 7,50% и от 9,04 до 7,73% в продуктах соответственно. Впитываемость гранул АС колеблется в

пределах для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4,03-4,24 г и для ФГ 4,10-4,28 г топлива по отношению к 100 г продукта. Она у гранулированного NH_4NO_3 равна 4,82 г. При изучаемых соотношениях компонентов и температуры (165-185°C) плотность (не более 1,7 кг/см³) и вязкость (не выше 15 сПз) сульфатно-нитратных плавов приемлемы для гранулирования методом приллирования.

3. При изучении полиморфных переходов в цикле нагрев-охлаждение (25-175°C – 175-25°C) показано, что при охлаждении плава NH_4NO_3 с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или ФГ последовательно протекают превращения плава → I; I → II и II → IV. Фаза III не образуется. Селитра с 7 %-ной добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сохраняет целостность гранул до 60 термоциклов, а после 100 термоциклов на 84% против 16% разрушенных. При таком количестве ФГ гранулы селитры после 100 термоциклов разрушились на 13% против 87% целых. В то время гранулы чистого NH_4NO_3 после 10 термоциклов разрушаются на 5% и после 80 термоциклов разрушаются полностью.

4. Изучен процесс получения сульфат-нитрата аммония, на основе смешения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с плавом NH_4NO_3 при весовых соотношениях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: NH_4NO_3 от 17,1 : 82,9 до 62,3 : 37,7 (или мольных соотношениях от 1 : 1 до 1 : 8). Если в смеси имеется до 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, процесс грануляции осуществляют методом приллирования. Если сульфата более 40%, то грануляция следует методом окатывания. С увеличением количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 17,1 до 62,3% в продукте уменьшается содержание $N_{\text{общ.}}$ и $N_{\text{нитр.}}$, увеличивается содержание $N_{\text{амм.}}$ и S. При этом сумма питательных компонентов (N+S) находится в пределах 36,19-41,05%.

5. В другом варианте получен сульфат-нитрата аммония путем добавки в его расплав ФГ в количестве 5-15%. Изучен процесс конверсии NH_4NO_3 с участием ФГ в смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При одном мольном соотношении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: NH_4NO_3 увеличение количества добавки ФГ с одной стороны уменьшает в продуктах содержание N, с другой повышает содержание S. Увеличение доли ФГ, хотя значительного влияния не оказывает на прочность гранул продукта (повышает всего в 1,03 раза), но эффективно влияет на пористость и впитываемость его гранул в сторону их уменьшения.

6. Температура начала разложения и энергия активации чистого NH_4NO_3 (без добавок) составляет 211°C и -915 Дж/г, а образцов сульфат-нитрата аммония как без добавки, так и с добавкой фосфогипса находятся в пределах от 252,5-268,2°C и -219÷-907,8 Дж/г соответственно. Это свидетельствует о том, что $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фосфогипс снижают детонационные способности АС. Сульфат-нитратные расплавы аммония вполне пригодны для гранулирования методом окатывания.

7. На модельной установке отработаны оптимальные режимы получения неслёживающейся АС с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и сульфат-нитрата аммония. Состав и свойства удобрений близки к составам продуктов, полученных в лабораторных условиях. Технологии получения неслёживающейся АС и сульфат-нитрата аммония прошли апробацию в опытно-промышленных условиях на АО «Навоiazот» с выпуском опытной партии продукции. На

основе опытных работ на модельной лабораторной установке и опытно-промышленных испытаний на АО «Навоиазот» предложены стадии технологических схем производства новых видов продуктов.

8. Проведенные технико-экономические расчеты показывают, что стоимость 1 тонны привозного магнезита составляет 550 долларов США (1\$ - 8100 сум), а местного сульфата аммония – 394 тыс. сум. Если при годовой мощности производства 100 тыс. тонн модифицированной АС ежегодно требуется 500 тонн магнезита (MgO) на сумму 275 тыс. долларов США, то для 500 тонн сульфата аммония расходуется 197 млн. сум, что дешевле на 2,03 млрд. сум.

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

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

MAMATALIYEV ABDURASUL ABDUMALIKOVICH

**NITROGEN-SULPHUR CONTAINING FERTILIZERS TECHNOLOGY
BASED ON AMMONIUM NITRATE MELT, AMMONIUM SULPHATE
AND PHOSPHOGYPSUM**

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN TECHNICS**

Tashkent – 2018

The dissertation subject of doctor of philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2017.2.PhD/T170.

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

Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English (resume)) is placed on the web page of Scientific council (www.ionx.uz) and Information-educational portal of «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Scientific consultant:

Namazov Shafoat Sattarovich

doctor of technical sciences, professor, academician

Official opponents:

Mirzakulov Xoltura Choriyevich

doctor of technical sciences, professor

Tadjiyev Sayfitdin Muxitdinovich

kandidat of chemical sciences, senior scientific resercher

Leading organization:

Namangan State University

Defense will take place on 3 april 2018 at 14⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council DSc 27.06.2017.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry and Tashkent chemical-technological Institute. Address: 77-a, Mirzo Ulugbek street, Mirzo Ulugbek district, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru

Dissertation can be reviewed at the Information-resource centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number 8). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek street, 100170, Tashkent. tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract sent out on 17 of march 2018 year
(mailing report No 8 from march 2018 year)

B.S.Zakirov

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

D.S.Salihanova

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

S.Tukhtaev

Chairman of scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree, d.ch.s., prof., academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is development of nitrogen-sulfuric fertilizers technology with improving physicochemical and consumer's features based on additive of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and phosphogypsum in ammonium nitrate melt.

The objects of the research is melten ammonium nitrate (NH_4NO_3), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, phosphogypsum, AN with magnesia additive, melts of sulphate-nitrate, gypsum-nitrate, and sulphate-gypsum-nitrate, AN with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and ammonium sulphate-nitrate.

The scientific novelty of dissertational research consists in the following:

it was revealed that using additive such $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and phosphogypsum in the NH_4NO_3 melt when weight ratio from 100 : 0.5 to 100 : 15 granules of AN increased in 2.5-4 fold but packing is in 2-3 fold in comparison with saltpeter obtained based on imported magnesia;

it was proved that conversion of NH_4NO_3 in the composition of sulphate-gypsum-nitrate melt;

it was proved that implementation of granulation process by prilling in case content to 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in sulphate-nitrate mixtures, while content $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ over 40% by balling;

it was established that when cooling NH_4NO_3 melt with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ or phosphogypsum as opposed to pure AN absence of III phase and presence direct transition II→IV with provision of stability of the product without breakdown of granules when fluctuating temperature (25-45°C) was revealed;

it has been developed that the technology of nitrogen-sulfuric fertilizers based on NH_4NO_3 melt and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Implementation of the research results. Based on the results obtained on technology development of nonpacking and ammonium sulphate – nitrate with introduction $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ into NH_4NO_3 melt further granulation of sulphate-nitrate melt by prilling or balling ways:

The nonpacking AN technology developed based on local raw – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by replacement imported magnesite additive was implemented by prilling at JSC «Navoiyazot» (Certificate 01/3-159/II JSC «Uzkimyosanoat» on January 11 2018).

As a result replacement imported magnesia additive in AS gives possibility reduction of cost saving in 11.3 times;

Developed technology of granular ammonium sulphate-nitrate was implemented at JSC «Navoiyazot» with using drum-granulator (Certificate 01/3-159/II JSC «Uzkimyosanoat» on January 1, 2018). The result the possibility for obtaining modified AN and ammonia sulphate-nitrate with improving properties was created.

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 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Беглов Б.М. Физико-химические и товарные свойства сульфат-нитрата аммония на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония. // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2015. – №6. – С. 67-72. (02.00.00 №6).

2. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Беглов Б.М., Тураев Х.Х. Гранулированные комплексные азотсерусодержащие удобрения на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония с добавкой фосфогипса. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2016. – №1 – С. 5-12. (02.00.00 №10).

3. Маматалиев А.А., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Товарные свойства сульфат-нитрата аммония в зависимости от соотношения в нём исходных компонентов. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2016. – №2 – С. 63-69. (02.00.00 №21).

4. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М., Тураев Х.Х. Физико-химические и товарные свойства азотсерусодержащих удобрений на основе плава аммиачной селитры, сульфата аммония и фосфогипса. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2016. – №2. – С. 58-62. (02.00.00 №6).

5. Mamataliyev Abdurasul, Namazov Shafoat, Seytnazarov Atanazar, Beglov Boris, Alimov Umarbek. Ammonium nitrate melt, ammonium sulphate and phosphogypsum based nitrogen-sulphur containing fertilizers and their commodity. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2016. - № 11/12 – pp. 36-44. (02.00.00 №2).

6. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Бозоров И.И., Номозов Ш.Ю. Гранулированные азотно-серные удобрения на основе плава нитрата аммония и сульфата аммония. // UNIVERSUM, технические науки, электронный научный журнал. - Россия, – 2017. – №5(38). – С. 35-39. (02.00.00 №1).

II бўлим (II часть; part II)

1. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Каймакова Д.А., А.М., Беглов Б.М. Сульфат-нитрат аммония на основе растворов и плава аммиачной селитры и сульфата аммония // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2015. – № 3(51). – С. 115-119.

2. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М., Реймов А.М. Сульфат-нитрат аммония на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония» // Материалы международной научно-технической

конференции: «Актуальные проблемы отраслей химической технологии». г.Бухара, 10-12 ноября, 2015 г. – С. 105- 107.

3. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М., Реймов А.М. Физико-химические свойства NS-удобрения на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония // Материалы VIII-ой международной научно-технической конференции: «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития» г.Навои, 19-21 ноября, 2015 г. – С. 331.

4. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Халилов Ш.С., Беглов Б.М. Реологические свойства расплава NS-удобрения на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония // Материалы республиканской научно-технической конференции: «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и перспективы инновационного развития» г. Навои, 15-16 ноября, 2016 г. – С. 322.

5. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Халилов Ш.С., Реймов А.М. Исследование процесса получения NS-удобрения на основе плава аммиачной селитры, сульфата аммония и фосфогипса // Сборник тезисов докладов республиканской конференции молодых ученых: «Высокотехнологические разработки в производстве», г.Ташкент, 14 декабря, 2016г. – С. 15-16.

6. Маматалиев А.А., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Номозов Ш.Ю., Реймов А.М. Азотносерные удобрения на основе плава аммиачной селитры и сульфата аммония // Материалы IX-Международной технической конференции: «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса» г. Навои, 12-14 июня, 2017 г. – С. 316.

7. Mamataliyev A.A., Namazov Sh.S. Nitrogen-sulphur containing fertilizers based on ammonium nitrate, ammonium sulphate and phosphogypsum and their commodity // XXXI International scientific and practical conference “European research: innovation in science, education and technology” London, United Kingdom. 13-14 September 2017. - № 8 (31) – pp. 8-9.

8. Mamataliyev A.A., Namazov Sh.S. Nitrogen-sulphuric fertilizers based on ammonium nitrate melt and phosphogypsum // XXXVII International scientific and practical conference «International scientific review of the problems and prospects of modern science and education. Boston, USA. 27-28 August 2017. - № 8 (39) – pp. 11-13.

Афтореферат “Ўзбекистон кимё журнали” таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Бичими 84x60 $\frac{1}{16}$ “Times New Roman” гарнитураси рақами босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 3. Адади 100. Буюртма № 11.

“ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси” босмахонасида чоп этилди.
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13-уй