

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

АЛЛАМУРАТОВА АЙЖАМАЛ ЖУМАМУРАТОВНА

**ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИНИ НИТРАТ КИСЛОТАСИ БИЛАН
ҚАЙТА ИШЛАШ АСОСИДА ФОСФОРЛИ ВА АЗОТКАЛЬЦИЙЛИ
ЎҒИТЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

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

Алламуратова Айжамал Жумамуратовна

Қизилқум фосфоритларини нитрат кислотаси билан қайта ишлаш асосида фосфорли ва азоткальцийли ўғитлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш 3

Алламуратова Айжамал Жумамуратовна

Разработкатехнологии получения фосфорных и азотнокальциевых удобрений на основе азотнокислотной переработки Кызылкусских фосфоритов..... 24

Allamuratova Ayjamal Jumamuratovna

Development of phosphoric and nitrogencalcium fertilizers technology based on nitric acid processing Kyzylkum phosphorites..... 45

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 48

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

АЛЛАМУРАТОВА АЙЖАМАЛ ЖУМАМУРАТОВНА

**ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИНИ АЗОТ КИСЛОТАЛИ ҚАЙТА
ИШЛАШ АСОСИДА ФОСФОРЛИ ВА АЗОТКАЛЬЦИЙЛИ ЎҒИТЛАР
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/Т166 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Эркаев Ақтам Улашевич
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Намазов Шафоат Саттарович
доктор технических наук, профессор,
академик

Шамшидинов Исраилжон Тургунович
доктор технических наук, доцент

Етакчи ташкилот

Навоий Давлат кончилик институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «28» феврал 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: ionxanruz@mail.ru).

Диссертацияси билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (3-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо-Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60.

Диссертация автореферати 2018 йил «17» феврал куни тарқатилди.
(2018 йил «17» февралдаги 3-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.

Тухтаев С.

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

КИРИШ (Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Қишлоқ хўжалигини ривожлантиришнинг бош истиқболи тупроқни қайта ишлашнинг янги технологияларини жорий қилиш, экинларнинг юқори ҳосилдор навларини, албатта минерал ўғитларни ва ўсимликларни ҳимоя қилиш воситаларини қўллаш ҳисобига ҳосилдорликни ошириш билан боғлиқдир. Ўсимликлар ҳосилдорлигини белгилайдиган асосий омилларидан бири, бу фосфорли ўғитлардан фойдаланиш ҳисобланади.

Жаҳонда сифатли фосфат хом ашёси танқислиги туфайли паст навли фосфоритларни ишлаб чиқаришга жалб этиш орқали концентранган фосфорли ўғитлар технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу жиҳатдан нитрат кислотали қайта ишлаш усуллари анча истиқболли ҳисобланади. Нитрат кислотасининг афзаллиги шундан иборатки, қаттиқ ва суюқ чиқиндилар деярли ҳосил бўлмайди, чунки HNO_3 икки тарафлама: фосфат хом ашёсидаги карбонатларни ажратиб олиш учун фаол водород иони, ҳамда суюқ ва қаттиқ ўғитларнинг асосий озунқа қисми – азот компоненти сифатида фойдаланилади.

Бугунги кунда мамлакатимизда кенг миқёсдаги аниқ чораларни амалга ошириш натижасида минерал ўғитлар, хусусан азотли, фосфорли ва калийли ўғитлар ишлаб чиқариш технологияси соҳасида мўйян даражада назарий ва амалий натижаларга эришилди. Бу борада кузги шудгорда ва ўсимликларни қўшимча озиклантиришда қўлланиладиган фосфорли ва суюқ ўғитлар ассортиментини кенгайтириш бўйича олиб борилаётган тадқиқотларни алоҳида таъкидлаш керак. Ўзбекистон Республикасин янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «кимё саноатини сифат жиҳатидан янги даражага кўтариш, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, янги турдаги технологиялар ва маҳсулотлар ишлаб чиқарилишини ўзлаштириш» да маҳаллий Қизилқум фосфоритларини қазиб олиш ва бойитиш ҳамда уларни фосфорли ва суюқ комплекс ўғитларга қайта ишлаш қувватини янада ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сонли «2015-2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чоратadbирлар дастури тўғрисида», 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта тамойили бўйича ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236 сонли «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида» ги қарори, шунингдек мазкур соҳада қабул қилинган бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот

республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник адабиётларда Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлаш орқали комплексли азотфосфорли ўғитлар олиш бўйича муайян хажмдаги илмий материаллар мавжуд (Набиев М.Н., Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Амирова А.М., Таджиев С.М., Реймов А.М., Шеркузиев Д.Ш.). Марказий Қизилқум фосфоритларини тўлиқсиз меъёрдаги нитрат кислотасида парчалаш асосида нитрокальцийфосфат ўғитини олиш жараёни батафсил ўрганилган (Реймов А.М., Намазов Ш.С.). Фосфорит унини пасайтирилган меъёрдаги нитрат кислотасида парчалаш асосида қаттиқ азотфосфоркальцийли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олиш мумкинлиги кўрсатилган (Шеркузиев Д.Ш.). Шунингдек, Қизилқум фосфоритларини олтингугурт иштирокида тўлиқсиз меъёрдаги нитрат кислотасида қайта ишлаш асосида инсектицид фаолликга эга бўлган азот-, фосфор- ва калийли мураккаб суспендирланган ўғитлар олиш жараёни ўрганилган (Собиров М.М.).

Жаҳонда Позин М.Е., Гольдинов А.Л., Малявин А.С., Эрайзер Л.Н., Савенков А.С., Lamberger M.J., Flatt R ва бошқалар табиий фосфатларни нитраткислотали қайта ишлаш ва комплекс азотфосфоркалийли ҳамда суюқ ўғитлар олиш технологияларини ишлаб чиқиш бўйича бир қатор илмий-тадқиқот ишлари олиб боришган.

Аммо юқори карбонатли фосфат хом ашёсини аммоний ва кальций нитратлари айланма эритмаси билан карбонатсизлантириш, сўнгра дастлабки ишлов берилган ва бойитилган фосфоритни кальций ва аммоний нитратларининг айланма эритмалари иштирокида нитрат кислотасида парчалаш, нитрокальцийфосфатли бўтқани аммонийлаштириш ва аммонийлаштирилган бўтқани суюқ ва қаттиқ фазаларга ажратиш йўли билан преципитат типидagi бирламчи фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитларни олиш, кальций нитрати эритмасини аммиак ва карбонат кислотаси билан конверсиялаб кальций карбонати ва аммоний нитрати эритмасини олиш, кейинчалик аммоний нитрат эритмасини дастлабки циклга қайтариш жараёнлари ҳалигача тадқиқ этилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий тадқиқот режасининг 6-118 рақамли «Кальций нитрати ва аммоний монофосфатларидан озуқа фосфатларини олишнинг ресурстежамкор технологиясини ишлаб чиқиш» (2019-2011 йй.) ва 12-37 рақамли “Марказий Қизилқум фосфоритлари асосида концентранган азотфосфоркальцийли ўғит ишлаб чиқаришнинг янги технологиясини ишлаб чиқиш” (2012-2014 йй.) мавзуларидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлаш асосида концентранган фосфорли, суюқ азоткальцийли ўғитлар ва кимёвий чўктирилган кальций

карбонати олишнинг чиқиндисиз самарадор технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

$\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ системаси эрувчанлик диаграммаси асосида Марказий Қизилқум фосфоритларини нитрат кислотаси билан парчалаш жараёни назарий таҳлилини ўтказиш;

$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3\text{)}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и Ca^{2+} , $2\text{NH}_4^+ // 2\text{NO}_3^-$, $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ эрувчанлик системаларини ўрганиш;

паст навли фосфоритларни аммоний ва кальций нитратлари (АКН) айланма эритмаси билан дастлабки ишлов бериш жараёнини тадқиқ қилиш;

паст навли фосфоритларни дастлабки ишлов беришда ҳосил бўлган суспензиянинг реологик хоссаларини ўрганиш;

дастлабки ишлов берилган фосфоритни нитрат кислотаси билан парчалаш жараёнини ўрганиш;

дастлабки ишлов берилган фосфоритни нитраткислотали парчалашда ҳосил бўлган суспензиядан қаттиқ фазани (кальций ва аммоний фосфатлари) ажратиш жараёнини тадқиқ этиш ва унинг реологик тавсифи;

кальций нитратини аммоний карбонати билан конверсиялаш жараёнини тадқиқ қилиш;

конверсия суспензиясидан кальций карбонати ажратиб олиш жараёнини тадқиқ қилиш ва унинг реологик хоссалари;

ишлаб чиқилган технологиянинг мақбул параметрларини лаборатория модел қурилмасида синовдан ўтказиш ва унинг техник-иқтисодий ҳисоблари;

бирламчи фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олишнинг ишлаб чиқилган технологиясини «Самарқандкимё» АЖ да тажриба-саноат синовини ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти Марказий Қизилқум паст навли фосфоритлари, аммоний ва кальций нитратлари, нитрат кислотаси, газсимон аммиак, фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети фосфоритларни нитрат тузлари билан ювиб фосфоконцентрат ва суюқ ўғитлар олиш жараёнлари, шунингдек фосфоконцентратни нитрат кислотаси билан парчалаш асосида концентрланган бирламчи фосфорли ўғитлар синтези ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Визуал-политермик, кимёвий, рентгенографик ва ИК-спектроскопик таҳлил усуллари.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

аммоний ва кальций нитратлари, карбонатлари ва фосфатлари иштирокида гетероген фазали мувозанатдаги сувли системаларда қаттиқ фазаларнинг мавжуд бўлишининг концентрацион ва ҳарорат чегаралари аниқланган;

АКН айланма эритмалари билан карбонатли фосфоритларнинг кальций модулини камайтириш билан бир вақтда суспендирланган ўғитлар олишнинг усули ишлаб чиқилган;

кальций нитратини аммоний карбонат тузлари билан конверсия қилиш орқали айланма аммоний нитрати эритмаси ва кимёвий фаоллашган кальций карбонатини олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

дастлабки ишлов берилган фосфат хом ашёсини нитрат кислотаси билан парчалаш жараёнига технологик параметрлар таъсири аниқланган бўлиб, АКН иштирокида нитраткислотали экстрактни аммонийлаштириш ва бирламчи фосфорли ўғитлар олиш технологияси яратилган;

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

паст навли карбонатли фосфоритларни АКН айланма эритмаси иштирокида нитраткислотали қайта ишлашнинг илмий асосланган усули ва технологияси ишлаб чиқилган. Бу қишлоқ хўжалиги учун кузги шудгорда қўллаш учун зарур бўлган бирламчи фосфорли ўғитлар олиш имконини беради;

бирламчи фосфорли ўғит олиш жараёнининг оралиқ маҳсулоти ҳисобланган АКН эритмаси ўсимликларни озиклантиришда суюқ азоткальцийли ўғит сифатида фойдаланилади ёки аммоний карбонати тузлари ёрдамида конверсия қилиш йўли билан фаоллашган кальций карбонатига қайта ишланади;

бирламчи фосфорли ва азоткальцийли ўғитлар олиш технологиясини йўлга қуйиш саноат ишлаб чиқаришига паст навли фосфоритларни жалб қилиш, шу орқали бирламчи ва комплекс ўғитлар ҳажми ва ассортиментини ошириш ҳамда қишлоқ хўжалиги талабини таъминлашга имкон беради.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Кимёвий ва физик-кимёвий таҳлил натижалари тажриба-саноат синови билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти Марказий Қизилқум паст навли фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлаш йўли билан янги турдаги бирламчи фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар яратишга илмий асос солинди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлаш йўли билан бирламчи фосфорли, суюқ азоткальцийли, шунингдек кимёвий фаоллашган кальций карбонатини олишнинг самарали технологияси ишлаб чиқилди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

бойитилмаган фосфоритларни фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитларга комплекс қайта ишлаш усулига Ўзбекистон Республикаси интеллектуал мулк Агентлигининг ихтирога патенти олинган (№IAP 05335 «Юқори карбонатли фосфоритларни қайта ишлаш»). Натижада таннархи бўйича ишлаб чиқарилаётган ўғит – нитрофосга нисбатан 1,5-2 баробар арзон бўлган концентранган фосфорли ўғитлар олиш имконини берган;

преципитат типдаги фосфорли ўғитлар ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олиш технологияси «Самарқандкимё» АЖ да амалиётга жорий этилган («Ўзкимёсаноат» акционерлик жамиятининг 2018 йил 29 январдаги №01/3-

401/II сонли маълумотномаси). Бунда юқори карбонатли паст навли фосфоритларни нитрат кислотасида юқори иқтисодий самарадорлик билан қайта ишлаш асосида концентранган фосфорли ҳамда суюқ ўғитларни ишлаб чиқариш имконияти яратилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 3 та халқаро ва 13 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 28 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссияси томонидан чоп этиш тавсия этилган журналларда 11 та мақола, жумладан 7 таси республика ва 3 таси хорижий нашр этилган ва 1 та ЎЗР Давлат патенти олинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташкил топган. Диссертация ҳажми 122 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация ишининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, тадқиқотнинг объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, тадқиқотнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этилиши, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг биринчи бобида «**Қизилқум фосфоритларининг физик-кимёвий тавсифи ва уларни қайта ишлаш усуллари**» Марказий Қизилқум фосфоритлари физик-кимёвий тавсифи, уларни бойитишнинг ҳар хил усуллари кўриб чиқилган. Кальций ва аммоний фосфати, нитрати ва карбонатларидан ташкил топган физик-кимёвий системаларни ўрганилганлик ҳолати, паст навли фосфат хом ашёсини фосфорли ва мураккаб комплекс ўғитларга қайта ишлашнинг классик ва ноанъанавий усуллари таҳлил қилинган. Олдин қилинган ишлар натижалари таҳлили асосида паст навли фосфоритларни фосфорли ва суюқ комплекс ўғитларга қайта ишлаш имконияти асосланган, мазкур тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган.

Диссертациянинг иккинчи бобида «**Тадқиқотнинг кимёвий ва физик-кимёвий усуллари**» тадқиқот объектлари тавсифи ва тажрибаларни ўтказиш усуллари келтирилган. Марказий Қизилқум карбонатли фосфоритларидан фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олиш жараёнини физик-кимёвий асослаш учун $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ мураккаб сувли тузли системасининг фазавий мувозанати назарий таҳлил қилинди ва тадқиқотнинг асосий технологик параметрларини ўзгартириш оралиқлари аниқланди.

Фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитларни олиш учун тажрибаларда хом ашё сифатида Қизилқум комбинатидан келтирилган таркибида (оғир. %): 17,10 P_2O_5 ; 46,30 CaO ; 1,78 MgO ; 1,09 Fe_2O_3 ; 1,33 Al_2O_3 ; 15,90 CO_2 ; 1,87 F ; $CaO : P_2O_5 = 2,71$; $P_2O_{5\text{ўзл.}} : P_2O_{5\text{умум.}} = 18,49$ бўлган фосфорит уни олинди. Уни парчалаш учун эса ҳар хил концентрациядаги HNO_3 , нейтрализатор сифатида эса газсимон NH_3 ишлатилди.

Бунинг учун энг аввал оддий фосфорит уни кўракчали аралаштиргич билан таъминланган, ҳажми 200 мл бўлган реакторда 60 дақиқа давомида $30^\circ C$ да фосфат хом ашёсига нитрат кислотаси билан ишлов бериш босқичидан қайтарилган АКН айланма эритмалари (нитрат тузларининг 50 %-ли эритмаси) билан ишлов берилди. Бундан кейин олинган суспензия 4-6 дақиқа давомида тиндирилди ва суспензиянинг юқори қисми қуюқлаштирилган массадан ажратилди. Қуюқлаштирилган масса филтрланди ва чўкма $100^\circ C$ ҳароратда қуритилди. Қуюқлаштирилган массанинг қаттиқ ва қуруқ фазаси – бу одатда таркиби: $P_2O_5 - 19,10\%$; $CaO - 46,96\%$; $CaO : P_2O_5 = 2,46$ бўлган ювиб қуритилган фосфоконцентратдир.

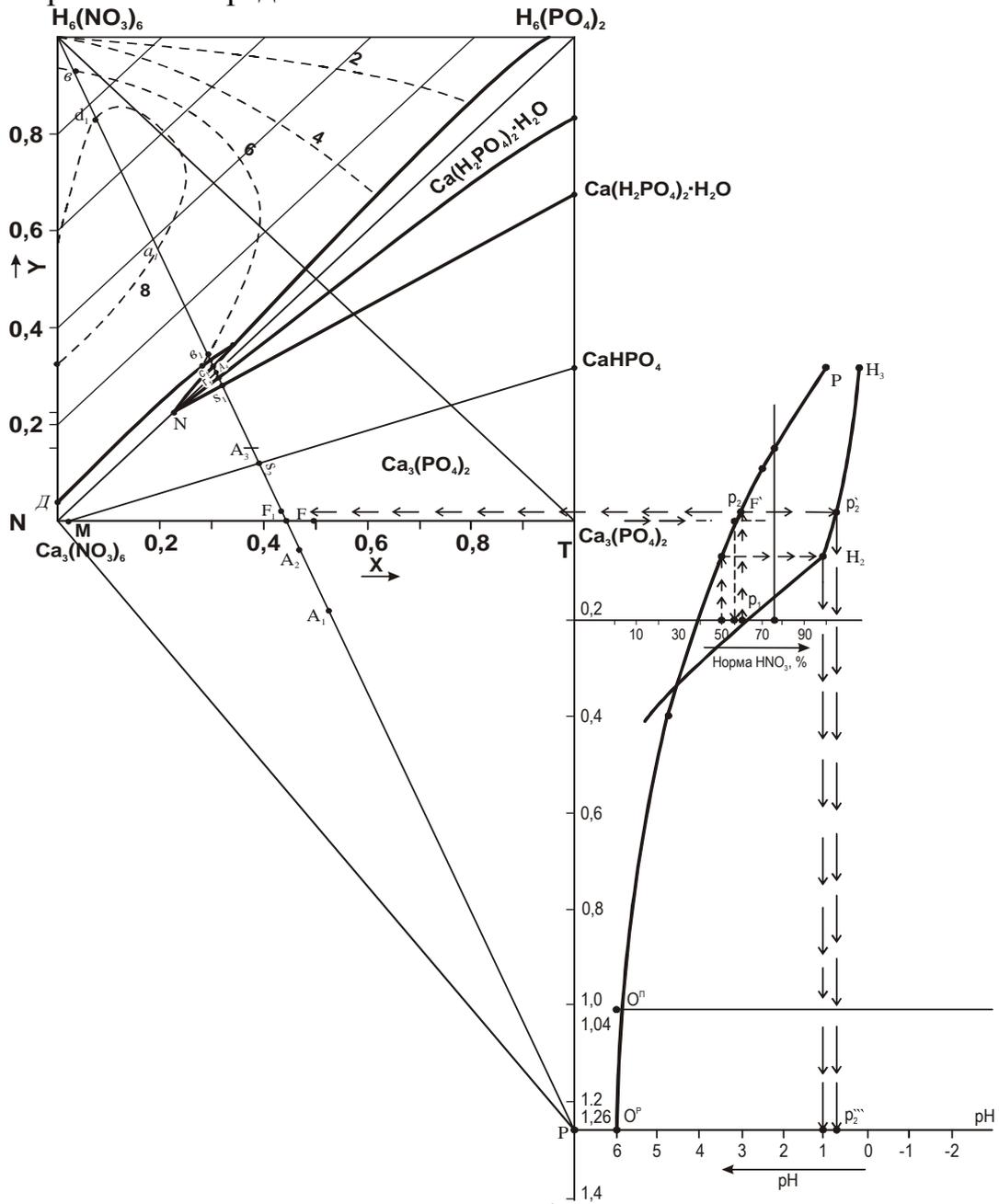
Тайёр ўғитлар олиш мақсадида ушбу фосфоконцентратни унинг карбонат ва фосфат қисмларига ҳисобланган нитрат кислотаси билан парчаланди. 56% концентрацияли нитрат кислотаси ишлатилди. Реакцион масса компонентларининг ўзаро таъсирлашув давомийлиги $40^\circ C$ да 30 мин ташкил этди. Ҳосил бўлган қуюқ нитраткислотали бўтқани олдиндан тайёрланган аммоний ва кальций нитратлари айланма эритмаси (АКНАЭ) билан $K:C = 1:3$ нисбатда суюлтирилди. Бўтқа газсимон аммиак билан нейтралланди ва суюқ фаза қаттиқ фазадан ажратиб олинди, кейингиси сув билан ювилди, $95-100^\circ C$ да қуритилди ва таҳлил қилинди. Суюқ фаза, яъни ўзида АКН эритмасини намоён қилувчи эритма аммоний карбонати билан кальций карбонатига конверсияга учратилди.

Рентгенографик таҳлил кобальтли филтрдаги нурланишда ДРОН-3.0 дифрактометрида ўтказилди. Тадқиқ қилинаётган намуналарнинг ИҚ-спектрлари SPECORD-75 IR спектрометрида $400-4000\text{ см}^{-1}$ частоталар оралиғида ўтказилди.

Диссертациянинг учинчи бобида «Паст навли фосфоритларни қайта ишлаш ресурстежамкор технологиясининг физик-кимёвий асослари» паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлашнинг мақбул шароитларини топиш учун $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$, $NH_4NO_3-(NH_4)_2CO_3-H_2O$, $Ca(NO_3)_2-CaCO_3-H_2O$ системаларида, шунингдек $Ca^{2+}/2$, $NH_4^+ // NO_3^-$, $H_2CO_3^- - H_2O$ ўзаро таъсирлашув системасида ҳосил бўлган қаттиқ ва суюқ фазаларнинг эрувчанлиги ўрганилди.

1-расмда фосфат хом ашёсининг нитрат кислотасида эриш чизиғи орқали ўтувчи $H_6(NO_3)_6-H_6(PO_4)_2-Ca_3(PO_4)_2-Ca_3(NO_3)_6$ квадратиға перпендикуляр бўлган текислик билан $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$ системасида $50^\circ C$ даги эрувчанлик изотермасининг кесими кўрсатилган. Ушбу текислик кальций нитратининг кристалланиш юзаси ва кўрсатилган тузларнинг тўйинган эритмасига мос келувчи e_1 , d_1 , a_1 , v_1 , c_1 , z_1 ва z_1 , $ж_1$ чизиклари буйича кесишади. z_1 ва $ж_1$ нуқталари бир вақтнинг ўзида иккита тузлар: метастабил мувозанатли

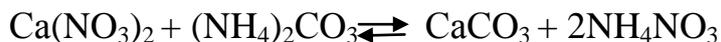
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$ билан тўйинган эритмаларни акс эттиради. \mathcal{J}_1 , \mathcal{B}_1 ва \mathcal{Z}_1 , \mathcal{B}_1 чизиклари кристалланиш ҳажмдаги $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$ ва метастабил мувозанатдаги $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чегараларга жавоб беради.



**1-расм. $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ нинг 50°C да эрувчанлик изотермаси.
P – фосфорит уни таркибининг фигуратив нуктаси.**

Нитраткислотали экстракт таркиби фигуратив нуқталарининг ҳолатидан хулоса қилиш мумкинки, фосфоритни концентрацияси 59% дан ошиы нитрат кислотасининг 105 %-ли стехиометрик меъёрида парчалашда монокальцийфосфат билан тўйинган эритма ҳосил бўлади (A_4'' и A_4'''), аммо меъёрнинг стехиометриядан камайиши фигуратив нуқтани $S\mathcal{J}$ чизиғига силжитади, бунда суюқ фаза моно- ва дикальцийфосфат билан тўйинади. Фосфоритнинг тўлиқ парчалашга эса нитрат кислотасининг стехиометриядан оширилган меъёрларида эришиш мумкин.

Паст навли Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлашда ҳосил бўладиган кальций нитрат эритмасидан фойдаланишнинг мумкин бўлган йўлларида бири уни аммоний карбонати тузлари билан конверсияси ҳисобланади:



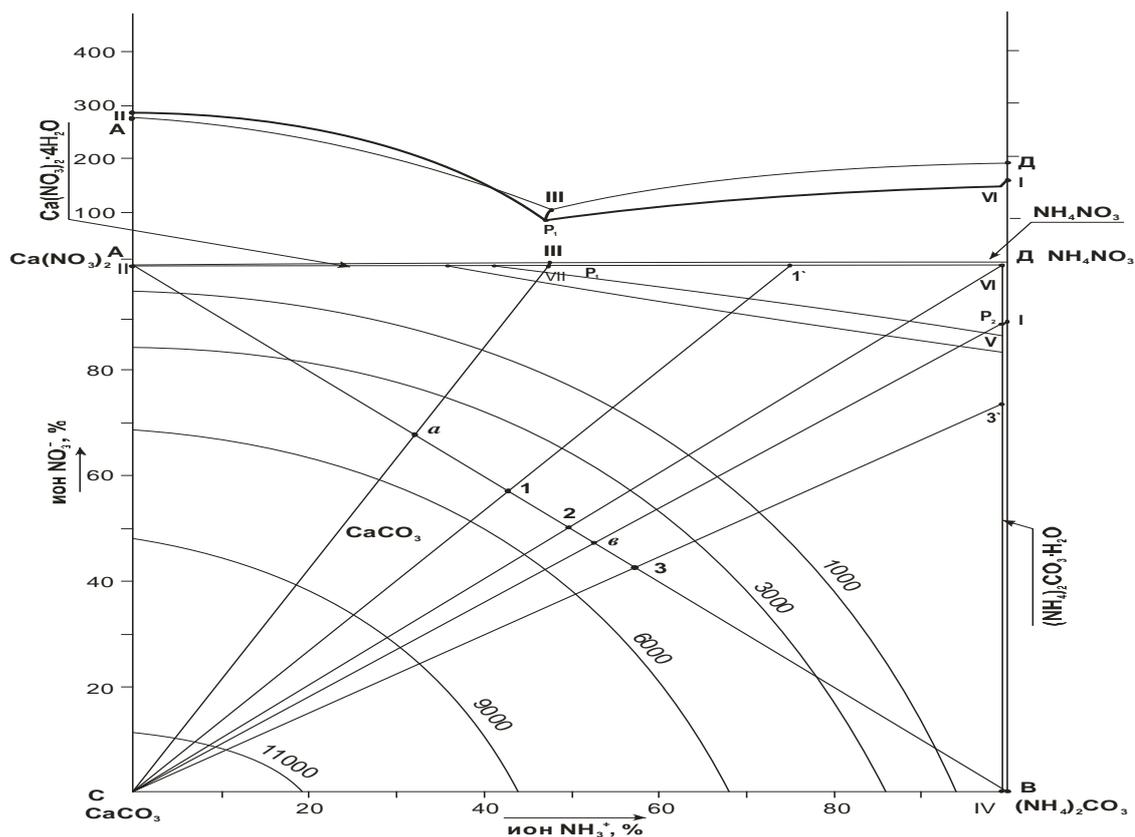
Унинг технологик асоси кальций ва аммоний нитрати ва карбонатидан ташкил топган тўртламчи ўзаро сувли системаси ҳамда уни ташкил этувчи учламчи системаларнинг физик-кимёвий хоссаларига асосланган. Кальций нитрати конверсиясини мувозанат ҳолати тавсифи ва шароитларини аниқлаш учун адабиётларда бир қатор маълумотлар (бир-бирига зид бўлган маълумотлар) бўлишига қарамасдан Ca^{2+} , $2\text{NH}_4^+//2\text{NO}_3^-$, $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ ўзаро система диаграммасига аниқлик киритиш ва умумлаштириш мақсадида дастлаб тўртта тузларнинг: CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 эрувчанлиги ва тузларнинг биргаликдаги сувда эрувчанлиги аниқланди.

Бунинг учун 0 дан 40°C гача оралиқларда муз, α , β ва γ модификациялардаги NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ кристалланиш майдонлари чегараланган $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системаси ўрганилди. $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системаси эрувчанлик диаграммаси таҳлили кўрсатдики, у оддий эвтоник типига мансуб ва унинг компонентлари бир-бирига ўзаро чўктирувчи таъсир кўрсатади, ўрганилган $-(20)\text{-}50^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиқларида янги бирикмалар ҳосил бўлиши кузатилмади. Ҳарорат кўтарилиши билан иккиламчи ва учламчи нукталарнинг сифат ва миқдорий таркиби ўзгаради, улар юқори ҳарорат шароитларида кам барақарорликка эга α , β ва γ модификациялардаги NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ нинг қаттиқ фаза сифатида йўқолиши ҳисобланади.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ эрувчанлиги политермик диаграммасини қуриш мақсадида еттита ички кесимлар тадқиқ қилинди. Бинар системалар политермалари ва $(-27,2)$ дан 50°C гача бўлган ҳароратларда ички кесимлар маълумотлари бўйича ушбу системанинг эрувчанлик диаграммаси қурилди, бунда муз, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва CaCO_3 ларнинг кристалланиш майдонлари чегараланди. Кальций карбонати $(-27,2)$ дан 42°C гача ҳароратлар оралиғида $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $42,0 \div 48,3^\circ\text{C}$ ҳароратлар оралиғида эса $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ билан биргаликда кристалланади. Ўрганилган системада дастлабки компонентларнинг ўзаро таъсирлашувида янги кимёвий бирикмалар ҳосил бўлмайди ва у оддий эвтоник типига мансубдир.

Назарий таҳлил ва экспериментал маълумотлар асосида биринчи мартаба 30 ва 60°C да $\text{Ca}^{2+}/2\text{NH}_4^+//2\text{NO}_3^-$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ўзаро системаларининг эрувчанлик диаграммаси қурилиб, у кальций нитратининг аммоний карбонати билан CaCO_3 ва NH_4NO_3 га конверсияси мақбул шароитларини топишга имкон берди.

Бу диаграмма ўзида система политермасининг горизонтал проекциясини намоён қилади (2-расм). Изотермада 30°C да CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ дан ташкил топган тўртта кристалланиш майдони бўлади, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ эса 60°C да $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кўринишида кристалланади.



2-расм. $\text{Ca}^{2+}, 2\text{NH}_4^+ // \text{CO}_3^{2-}, 2\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ системасининг 30°C даги эрувчанлик диаграммаси.

Ушбу системанинг жуфт тузлар эрувчанлиги кўпайтмасини таққослашдан келиб чиқадики, жуфт $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эрувчанлик кўпайтмаси $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ жуфтидан кўпдир, шунинг учун дастлабки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ тузлар дастлабки жуфти беқарор бўлади, демак бу тузлар қаттиқ фазада биргаликда бўла олмайди (1-жадвал).

1-жадвал

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ системаси тузларининг барқарор жуфтини аниқлаш

Ҳарорат, $^\circ\text{C}$	Эрувчанлик, моль/1000 моль сув				Эрувчанлик кўпайтмаси	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CaCO_3	NH_4NO_3	$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$	$[\text{CaCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3]$
30	179,06	177,17	0,0414	540,31	$31,794 \cdot 10^3$	7,618
60	513,82	258,89	0,0198	959,26	$133,023 \cdot 10^3$	18,993

Демак, 30 ва 60°C да $31,794 \cdot 10^3 > 7,618$; $133,023 \cdot 10^3 > 18,993$ тенгсизлигидан тузларнинг барқарор жуфти $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ҳисобланади; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ тузлари беқарор жуфт ҳисобланади, яъни бу тузлар эритма иштирокида қаттиқ фазада биргаликда мавжуд бўла олмайди.

Кальций нитрати ва аммоний карбонатининг CaCO_3 ва NH_4NO_3 ҳосил бўлиш билан алмашилиб парчаланиш жараёни амалиёт нуқтаи назардан икки томонлама: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ фойдаланиш коэффициенти буйича

тавсифланади. Даствлабки эритмада $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ нинг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ га нисбатининг камайишида NH_4^+ буйича чиқим камайди, Ca^{2+} буйича эса ортади.

Ҳисоблар кўрсатдики, CaCO_3 нинг мутлоқ чиқими деярли бир хил. $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \leq 1-1,1$ нисбатда Ca^{2+} ва NH_4^+ сарф даражаси 99,0% га етади.

Мақбул ҳарорат 30-60⁰С ораликларида бўлади. Бунда CaCO_3 нинг максимал чиқими – 99,8% га эришилади.

Тўртинчи бобда «Паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини қайта ишлаш жараёни тадқиқоти» камбағал фосфат хом ашёсини (ФХ) нитраткислотали қайта ишлаш йўли билан фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олиш жараёни ўрганилган.

Ишнинг даствлабки босқичида оддий фосфорит унидаги кальций модулини пасайтириш, шу орқали P_2O_5 миқдорини ошириш мақсадида даствлабки бойитилган фосфоритни нитрат кислотаси билан парчалаш босқичидан қайтарилган аммоний ва кальций нитратлари (АКН) айланма эритмаси билан ишлов берилди. Таъкидлаш лозимки, фосфат хом ашёсидаги $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ ни 0,1 га пасайтириш кислота реагенти сарфини 7-8% га қисқартиришга имкон беради.

Бойитилмаган фосфорит унини АКН айланма эритмалари (АЭ) билан карбонатсизлантириш жараёни АЭ:ФХ нисбати 3:1 дан 6:1 гача ва $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}} = 0,2 \div 0,8$ тенг нисбатларда 60 дақиқа ва 30⁰С ҳароратда олиб борилди. Бунда АКНАЭ нинг реологик хоссаларига ҳарорат ва таркибнинг таъсири тадқиқ этилди. Натижалар кўрсатдики, айланма эритмаларнинг зичлик ва қовушқоқлигига эритма концентрацияси ва $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}}$ нисбати анча сезиларли таъсир кўрсатади. Ишлов бериш жараёнидан кейин нитрокальцийфосфат бўтқаси 4-6 дақиқа давомида тиндирилди, кейин суспензиянинг устки қисми қуюқлашган массадан ажратилди. Қуюқлаштирилган масса филтрланди ва 95-100⁰С ҳароратда қуритилди. Натижалар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

АЭ:ФХ ва $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}}$ даствлабки нисбатларининг ювиб қуритилган фосфоконцентрат таркибига таъсири

АЭ:ФХ нинг даствлабки нисбати	$N_{\text{амм}} : N_{\text{нитр}}$	Қуритилган чўкманинг кимёвий таркиби, оғир. %						$\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$
		$\text{P}_2\text{O}_{5\text{умум}}$	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ўзл}}$	$\text{CaO}_{\text{умум}}$	$\text{CaO}_{\text{ўзл}}$	$\text{CaO}_{\text{сув}}$	N	
3:1	0,8	19,37	9,36	48,42	31,81	3,06	0,64	2,50
	0,5	18,56	8,94	46,77	31,08	3,64	0,69	2,52
	0,2	18,27	8,77	46,58	31,10	4,47	0,80	2,55
4,5:1	0,8	19,41	9,17	47,36	29,55	2,78	0,53	2,44
	0,5	18,67	8,72	46,11	29,01	3,36	0,65	2,47
	0,2	18,27	8,49	45,67	28,98	4,04	0,76	2,50
6:1	0,8	19,60	9,05	46,65	28,37	2,56	0,41	2,38
	0,5	18,84	8,5	45,21	27,6	3,16	0,62	2,40
	0,2	18,30	8,23	44,66	27,36	3,76	0,71	2,44

Жадвалдаги маълумотларга кўра, фосфорит унининг нитрат тузларининг эритмалари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида фосфат хом ашёси фаолланиши (ўзлашмайдиған P_2O_5 шаклининг ўзлашувчан шаклга ўтиши) содир бўлади. Каттик фазанинг қуритилған намуналарида $P_2O_{5\text{ўзл.}}$: $P_2O_{5\text{сумм.}}$ нисбати 44,97-48,32% ни ташкил этади, бу эса ушбу кўрсаткични дастлабки фосфорит унидаги – 18,49% ни бир неча баробар ошириб беради. АЭ:ФХ = 3:1 кичик нисбатида ва қолған бир хил шароитларда бўтқанинг қаттик қисмида $P_2O_{5\text{ўзл.}}$ ва $CaO_{\text{ўзл.}}$ АЭ:ФХ = 6:1 га қараганда 2-3% га юқоридир. Бу АЭ:ФХ нисбатнинг ошиши билан суюқ фазага P_2O_5 ва CaO ўтишлар улушининг ортиши билан боғлиқдир. АЭ да $N_{\text{аммиак}}$: $N_{\text{нитрат}}$ нисбатининг ортиши билан $P_2O_{5\text{сумм.}}$ 19,6% гача ортади, кальций модули эса 2,38 гача камаяди (дастлабки - 2,7 дан).

Бўтқанинг суюқ фазасида эса АЭ:ФХ = 3:1 нисбатда $N_{\text{аммиак}}$: $N_{\text{нитрат}}$ нинг 0,2 дан 0,8 гача ортиши билан азот миқдори 8,96 дан 11,74% гача, АЭ:ФХ = 4,5:1 да 9,22 дан 14,72% гача ва АЭ:ФХ = 6:1 да 9,31 дан 14,74% ортади. Бунда $P_2O_{5\text{сумм.}}$ миқдори мос равишда 2,14 дан 2,26 гача; 1,43 дан 1,52 гача ва 0,72 дан 0,95% гача ортади. Мазкур жараёни амалга оширишда суюқ фазанинг бир қисми фосфорит унини қайта ишлаш босқичига қайтарилади, бошқа қисми эса таркибида 22,1 дан 29,77% гача озуқа компонентлари ($N+P_2O_5+CaO$) тутған суспендирланған ўғит сифатида тавсия этилади.

Кейинги босқичда фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олиш учун дастлабки бойитилған фосфоритни АКН айланма эритмаси иштирокида нитраткислотали парчаланиш жараёни ўрганилди.

Ювилған концентратни (19,6% P_2O_5) парчалаш фосфат хом ашёдаги карбонат ва фосфат таркибий қисмига нисбатан 95-105% меъёрларида 56 %-ли HNO_3 билан ўтказилди. Жараён 30 дақиқа давомида 40°C да ўтказилди. Ҳосил бўлған қуюқ нитраткислотали бўтқа АКНАЭ билан Қ:С = 1:3 нисбатда суюлтирилди. Оқувчан бўтқа газсимон аммиак билан ҳар хил рН гача (2-7) нейтралланди. Аммонизация натижасида системада қўшимча равишда аммоний нитрати эритмаси ҳосил бўлади, қаттик фаза эса кальций фосфатлари билан бойитилди. Кейин қаттик фаза суюқ фазадан ажратилди, 95-100°C да қуритилди.

Аммонийлаштирилған нитрокальцийфосфат бўтқаларидан олинған суюқ ва қуритилған қаттик фазалар таҳлили кўрсатдики, рН нинг 2,6 гача ошиши билан суюқ фазада P_2O_5 миқдори 1,04% гача камаяди (3-жадвал). рН нинг 3,2 дан юқорироқ ошганида жами P_2O_5 батамом чўкмага тушади. Бўтқанинг рН ига боғлиқ равишда қаттик фазада ўзлашувчан P_2O_5 шаклининг нисбий миқдори трилон Б бўйича 79,14 дан 90,94% гача ва 2 %-ли лимон кислотаси бўйича 86,34 дан 94,64% гача ортади. Ўзлашувчан кальцийнинг нисбий миқдори 93,6-96,29% оралиғида ўзгаради. Аммо таъкидлаш лозимки, маҳсулотда $P_2O_{5\text{сумм.}}$ миқдори жами 12,7-16,36% ни ташкил қилади. Бу ҳолат унинг таркибида эрувчан АКН кўринишида 17,3 дан 21,34% гача азот мавжудлиги билан боғлиқдир.

Қаттик ўғитда фосфор миқдорини ошириш мақсадида уни сув билан 1 : 2 нисбатда ювилди, сўнгра қаттик фаза суюқ фазадан ажратилди, 95-100°C да

3-жадвал

Дастлаб ишлов берилган фосфоритни нитраткислотали парчаланган ва аммонийлаштирилган маҳсулотларнинг суюқ ва қаттиқ фазаларининг кимёвий таркиби

№	Бўтқа рН и	Суюқ фазанинг кимёвий таркиби, %			Қуритилган чўкмаларнинг таркиби, %						СаО:Р ₂ О ₅	$\frac{D_2I^{5\acute{o}n\grave{a}}}{D_2I^{5\acute{i}\grave{a}\grave{u}}}$ 0,2М тр Б буйича, %	$\frac{D_2I^{5\acute{o}n\grave{a}}}{D_2I^{5\acute{i}\grave{a}\grave{u}}}$ 2% ли лим. кис-таси буйича, %	$\frac{\tilde{N}\grave{a}I^{o\grave{n}\grave{a}}}{\tilde{N}\grave{a}I^{\acute{i}\grave{a}\grave{u}}}$ 2% ли лим. кис-таси буйича, %
		N	P ₂ O ₅	СаО	P ₂ O ₅ умум.	P ₂ O ₅ ўзл. 0,2М тр Б буйича	P ₂ O ₅ ўзл. 2% ли лим. кис-таси буйича	СаО _{умум.}	СаО _{ўзл.}	N _{мум.}				
1	нордон	9,55	3,24	8,90	6,13	-	-	20,6	-	4,75	3,36	-	-	-
2	2,0	11,75	1,5	7,43	13,33	10,55	11,51	25,15	23,54	17,3	1,89	79,14	86,34	93,6
3	2,6	11,55	1,04	6,7	16,36	13,43	14,56	26,73	25,28	20,8	1,64	82,09	88,99	94,57
4	3,2	11,17	0,08	5,3	14,63	12,16	13,01	27,86	26,44	21,34	1,91	83,11	88,92	94,9
5	4,5	11,2	-	5,25	14,23	12,25	12,9	27,16	25,77	20,9	1,91	86,08	90,65	94,88
6	5,0	11,2	-	5,23	13,23	11,43	12,24	25,48	24,25	19,82	1,93	86,39	92,52	95,17
7	6,1	11,32	-	5,20	13,20	11,97	12,22	25,74	24,58	20,06	1,95	90,68	92,57	95,49
8	7,0	11,6	-	5,13	12,70	11,55	12,02	25,1	24,17	19,9	1,98	90,94	94,64	96,29
Суюқ фазаларнинг ва ювиб қуритилган чўкмаларнинг кимёвий таркиби														
2	2,0	7,07	0,54	3,34	29,03	24,44	26,08	37,34	34,05	0,91	1,29	84,2	89,86	91,2
3	2,6	8,90	0,06	2,75	30,61	26,20	27,67	38,4	35,6	1,23	1,25	85,6	90,42	92,7
4	3,2	9,1	-	3,43	28,37	24,34	25,74	38,98	36,56	1,39	1,37	85,82	90,75	93,8
5	4,5	8,77	-	3,27	28,20	24,60	25,68	38,96	36,67	1,59	1,35	87,20	91,08	94,14
6	5,0	8,06	-	2,94	27,71	24,22	25,30	38,96	36,72	2,04	1,41	87,41	91,30	94,24
7	6,1	8,18	-	2,95	27,22	24,41	24,88	39,01	36,79	2,43	1,43	89,68	91,40	94,30
8	7,0	7,99	-	2,87	27,13	24,4	25,4	39,34	37,53	2,70	1,45	89,94	93,60	95,40

куритилди. Таҳлил натижаларига кўра, чўкмада P_2O_5 миқдори 2,0-2,2 баробар ошади ва 27,13-30,61% ни ташкил этади (3-жадвал). 0,2М трилон Б буйича P_2O_5 нинг ўзлашувчан шакли миқдори 21,8-23,47%, 2 %-ли лимон кислотаси бўйича эса - 22,75-25,23% ни ташкил этади. Ювилган чўкмаларда кальций модули ювилмаган чўкмаларга нисбатан 0,5-0,7 га кам пастдир.

Қаттиқ фазаларни ювиш ва ажратишда 7,07-9,1% N ва 2,75-3,43% CaO тутган кучсиз АКН эритмаси ҳосил бўлади. Фильтратнинг бир қисми АКНАЭ сифатида нитраткислотали бўтқани суюлтириш босқичига циркуляцияланади. АКН эритмасининг қолган қисми мақсадли маҳсулотга қайта ишлаш мумкин. Эритмани чуқур буғлатиб донадорланган кальцийли селитра олиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки маҳсулот ёмон физик-кимёвий хоссаларга эгадир. Шунинг учун кальций нитратини CO_2 ва NH_3 ёрдамида аммиакли селитра ва кальций карбонатига конверсия қилиш амалий жиҳатдан қизиғиш уйғотади.

Ca^{2+} , $2NH_4^+/(2NO_3^-)$, CO_2-H_2O ўзаро системалари назарий таҳлили билан аниқланган мақбул шароитларда ($\frac{(NH_4)_2CO_3}{Ca(NO_3)_2}$ нисбати ва ҳарорат) Марказий

Қизилқум карбонатли фосфоритларини нитраткислотали парчалаш маҳсулотлари – аммоний нитрати эритмаларидаги кальций нитратни аммоний карбонати билан конверсия қилиш жараёнининг амалий тадқиқотлари ўтказилди. Жараённинг техноаналитик кўрсаткичларига $N_{аммиак} : N_{нитрат}$ нисбати ва АКН эритмаларининг концентрацияси таъсири ўрганилди. Аниқландики, $N_{аммиак} : N_{нитрат}$ нисбатнинг 0,4:0,6 дан 0,8-0,2 гача ошиши ва АКН эритмалари концентрациясининг камайиши билан кальций нитрати конверсияси ҳамда нам кальций карбонатининг филтрланиш унуми мос равишда 80,0 дан 99,9% гача ва 0,6 дан 2 т/м²·соатгача ортади. Кальций карбонати таркиби ГОСТ «Кимёвий чўктирилган мел» талабларига тўлиқ мос келади ва уни тўлдирувчи, қурилиш материали ёки тупроқларни охаклаш воситаси сифатида қўллаш мумкин. Аммоний нитрати эритмаси эса айланма эритма ёки суюқ азотли ўғит сифатида қўллаш мумкин.

Паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини қайта ишлаш асосида олинган азотфосфорли ва фосфорли ўғитларнинг рентгенографик ва ИК-спектроскопик тадқиқотлари кўрсатдики, NP-ўғитларнинг компонентлари дикальцийфосфат, парчаланмаган фтор- ва гидроксилапатитлари; аммоний ва кальций нитратлари, фосфорли ўғитлар эса дикальцийфосфат, парчаланмаган фтор- ва гидроксилапатитлар, шунингдек кам миқдорда АКН тузларидан ташкил топган.

Диссертациянинг бешинчи боби «**Паст навли фосфоритларни қайта ишлашнинг графаналитик назоратини ва принципиал технологик тизимини ишлаб чиқиш**» Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали қайта ишлаш асосида бирламчи фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва синовдан ўтказишга бағишланган.

Карбонатли фосфоритларни нитраткислотали қайта ишлаш маҳсулотларини ташиш нуқтаи назаридан кейинги босқичларда дастлабки

фосфат хом ашёсини АКН айланма эритмаси билан ишлов беришда ҳосил бўлган суспензияларнинг зичлик ва қовушқоқлиги қийматлари муҳим ҳисобланади. Аниқловчи параметрлар АКНАЭ:ФС дастлабки нисбати, АКНАЭ концентрацияси, АКНАЭ даги аммиакли ва нитратли азот нисбати ($N_{\text{аммиак}}: N_{\text{нитрат}}$) ва жараён ҳарорати ҳисобланади. Паст навли фосфоритларни 40% ли айланма эритма ва $N_{\text{аммиак}}:N_{\text{нитрат}} = 0,2$ нисбат билан ишлов беришда ҳосил бўлган суспензиянинг зичлигини ($d=1,35 \text{ г/см}^3$) сақлаш учун АКНАЭ:ФХ нисбати ва ҳарорат мос равишда 6:1 ва 60°C бўлиши лозим.

Паст навли фосфоритларга айланма эритмалар билан ишлов беришда асосий параметрларни аниқлашни жадаллаштириш учун тажриба натижалари асосида диаграмма ишлаб чиқилди (3-расм), бу эса мос қийматлардаги зичлик, Қ:С ва ҳароратларда суяқ фазада концентрацияни ва $N_{\text{аммиак}}:N_{\text{нитрат}}$ нисбатини олдиндан белгилаб беришга имкон беради.

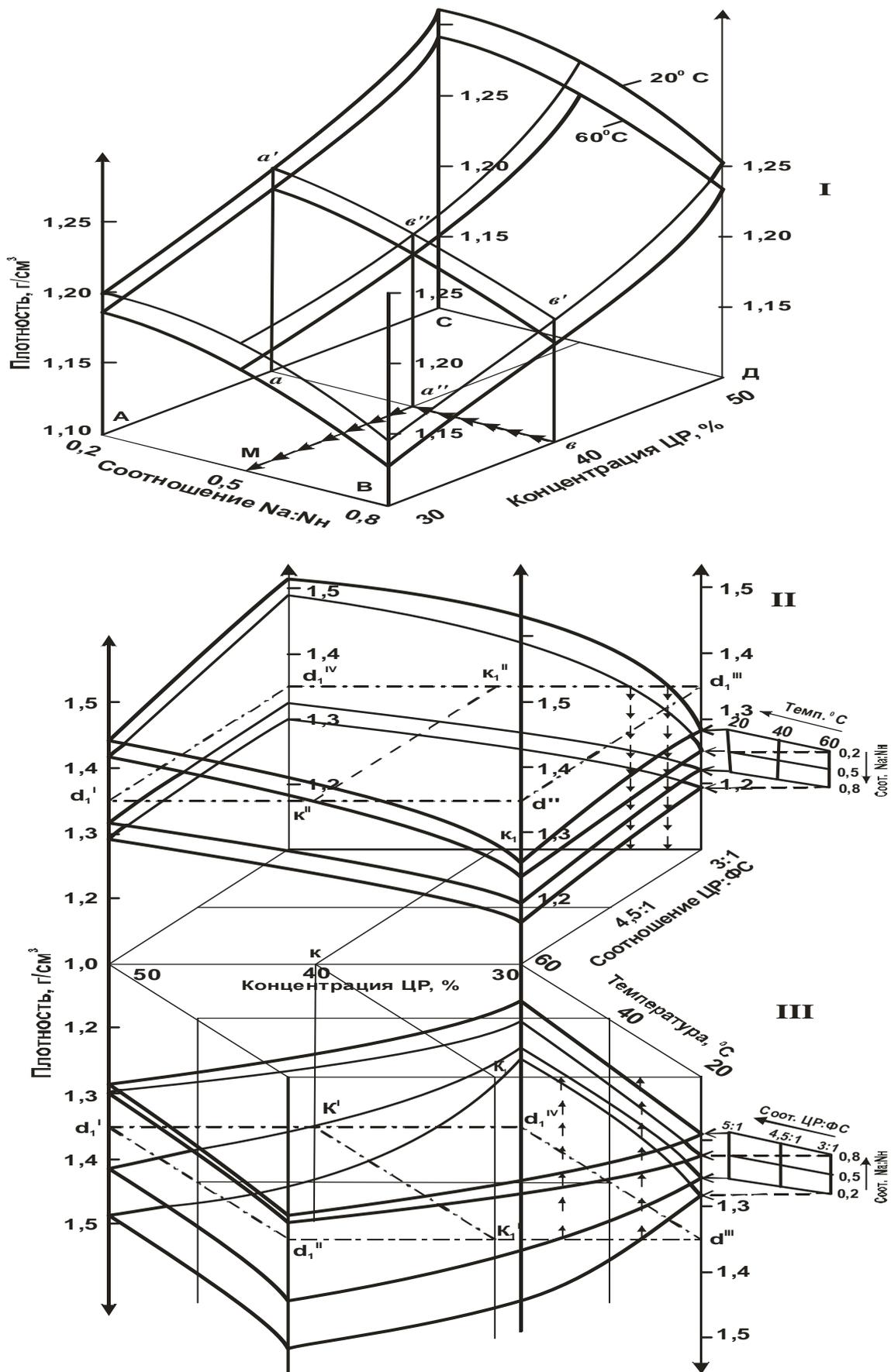
Лаборатория модел қурилмасида бирламчи фосфорли ва суяқ азоткальцийли ўғитлар олиш жараёнининг мақбул технологик параметрлари аниқланди. Агрокимёвий синовлари учун ўғитларнинг тажриба партияси ишлаб чиқарилди. Жараённинг топилган мақбул параметрлари йириклаштирилган қурилмада ва «Самаркандкимё» АЖ нитрофос цехининг амалдаги ускунасида синовдан ўтказилди, натижада маҳсулотнинг 1000 кг ҳажмдаги тажриба партияси ишлаб чиқарилди.

Олиб борилган лаборатория тадқиқотлари ва лаборатория модел қурилмасида ўтказилган тажрибалар асосида юқори карбонатли фосфат хом ашёсини нитраткислотали қайта ишлаш жараёнининг принципиал технологик тизими тавсия этилди (4-расм) ва моддий баланси ҳисобланди.

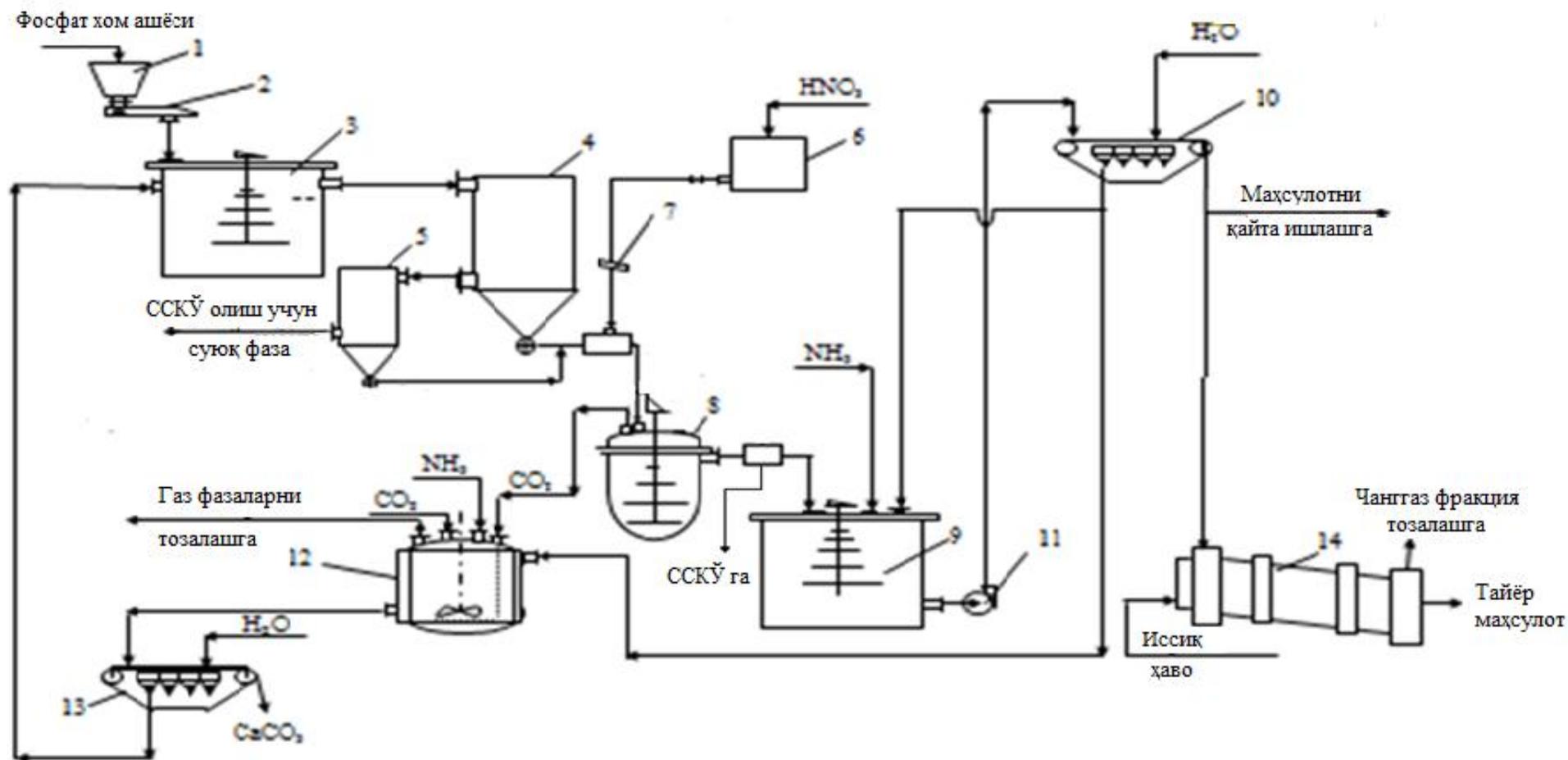
Ишлаб чиқилган технологиянинг асосий босқичлари қуйидагилардан иборат:

1. Фосфат хом ашёсини АКН айланма эритмалари билан карбонатсизлантириш;
2. Нитрокальцийфосфат суспензиясидан ишлов берилган нам фосфорит чўкмасини фильтрация йўли орқали ажратиш ва уни нитрат кислотаси билан парчалаш;
3. Нитраткислотали экстрактни аммоний ва кальций нитратлари айланма эритмаси (АКНАЭ) билан суюлтириш ва аммонийлаштириш;
4. Аммонийлаштирилган экстрактдан қаттиқ фосфат чўкмани ажратиш, сўнгра сув билан ювиб бирламчи фосфорли ўғит олиш;
5. Нам преципитатни қуриштириш ва қадоқлаш;
6. Аммонийлашган экстрактнинг суяқ қисмини суяқ азоткальцийли ўғитларга қайта ишлаш; кальций нитрати эритмасини CO_2 ва NH_3 ёрдамида аммиакли селитра ва кальций карбонатига конверсиялаш;

Ушбу қайта ишлашнинг маҳсулотлари: бойитилган фосфорит, фаоллаштирилган фосфорит, преципитат типидagi фосфорли ўғит, суяқ азотнокальцийли ўғит, аммоний нитрати эритмаси, чўктирилган кальций карбонати ҳисобланади.



3-расм. Паст навли фосфоритларга қайта ишлов бериш жараёнининг асосий параметрларини аниқлаш учун номограмма.



4-расм. Юқори карбонатли Марказий Қизилқум фосфоритларини қайта ишлашнинг принципиал технологик тизими:

1-фосфорит учун бункер; 2-таксимлагич; 3-репульпатор; 4-1-босқичли тиндиргич; 5-2-босқичли тиндиргич; 6-азот кислотаси учун напор бак; 7-тирқичли таксимлагич; 8-реактор; 9-репульпатор-аммонизатор; 10, 13-лентали вакуум-фильтр; 11-насос; 12-конверсиялаш учун реактор; 14-барабанли куритгич.

1000 кг Марказий Қизилқум оддий фосфорит унини азот кислотали қайта ишлашда фосфорли ва суюқ азоткальцийли ўғитлар олишнинг техник-иктисодий ҳисоблари ўтказилиб, уларнинг таннархи ишлаб чиқарилаётган ўғит – нитрофосга солиштирганда 1,5-2 баробар арзондир.

ХУЛОСА

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

1. Марказий Қизилқум фосфоритларини нитрат кислотаси билан парчалаш жараёни $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ системасининг диаграммаси бўйича назарий асосланган. Фосфоритнинг тўлиқ парчалашга нитрат кислотасининг стехиометриядан оширилган меъёрларида эришиш мумкинлиги аниқланган.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ эрувчанлиги политермик диаграммасини қуриш мақсадида еттита ички кесимлар ўрганилган. Бинар системалар политермалари ва $(-27,2)$ дан 50°C гача бўлган ҳароратларда ички кесимлар маълумотлари бўйича ушбу системанинг эрувчанлик диаграммаси қурилди, бунда муз, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва CaCO_3 ларнинг кристалланиш майдонлари чегараланди. Кальций карбонати $(-27,2)$ дан 42°C гача ҳароратлар оралиғида $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $42,0\div 48,3^\circ\text{C}$ ҳароратлар оралиғида эса $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ билан биргаликда кристалланади. Ўрганилган системада дастлабки компонентларнинг ўзаро таъсирлашувида янги кимёвий бирикмалар ҳосил бўлмайди, ва у оддий эвтоник типига мансубдир.

Назарий таҳлил ва экспериментал маълумотлар асосида биринчи мартаба 30 ва 60°C да $\text{Ca}^{2+}/2\text{NH}_4^+//2\text{NO}_3^-$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ўзаро системларининг эрувчанлик диаграммаси қурилиб, бу кальций нитратининг аммоний карбонати билан CaCO_3 ва NH_4NO_3 га конверсиясининг мақбул шароитларини топишга имкон берди. $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_2}{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \leq 1-1,1$ нисбатда Ca^{2+} ва NH_4^+

сарф даражаси 99,0% га етади. Мақбул ҳарорат $30\text{-}60^\circ\text{C}$ оралиқларида бўлади. Бунда CaCO_3 нинг максимал чиқими 99,8% га эришилади.

2. Бойитилмаган фосфорит унини АКН айланма эритмалари билан ишлов бериш жараёни АЭ:ФХ = 3:1 дан 6:1 гача ва $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}} = 0,2\div 0,8$ нисбатларда жараён давомийлиги 60 дақиқа ва 30°C ҳароратда олиб борилди. фосфорит унининг нитрат тузларининг эритмалари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида фосфат хом ашёси фаолланиши (ўзлашмайдиган P_2O_5 шаклининг ўзлашувчан шаклга ўтиши) содир бўлади. Қаттиқ фазанинг қурилган намуналарида $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ўзл.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{мум.}}$ нисбати 44,97-48,32% ни ташкил этади, бу эса ушбу кўрсаткични дастлабки фосфорит унида – 18,49% бир неча баробар ошириб беради. АЭ:ФХ = 3:1 кичик нисбатда ва қолган бир хил шароитларда бўтқанинг қаттиқ қисмида $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ўзл.}}$ ва $\text{CaO}_{\text{ўзл.}}$ АЭ:ФХ = 6:1 га қараганда 2-3% га юқоридир. Бу АЭ:ФХ нисбатнинг ошиши билан суюқ фазага P_2O_5 ва CaO ўтишлар улушининг ортиши билан боғлиқдир. Айланма эритмаларда $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}}$ нисбатнинг ортиши билан P_2O_5 умумий

концентрацияси 19,6% гача ортади, кальций модули эса 2,3 гача камаяди (дастлабки 2,7 дан).

Сууюқ фазанинг кимёвий таркиби таҳлили кўрсатдики, АЭ:ФХ дастлабки нисбатининг оширилиши (3:1 дан 6:1 гача) билан $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}} = 0,8$ ва 0,2 нисбатда суспензияда азот миқдори мос равишда 14,7-14,74% ва 8,96-9,31% оралиғида ўзгаради, $P_2O_{5\text{умум}}$ миқдори эса 2,26 дан 0,95%гача ва 2,14 дан 0,72% гача камаяди. Мазкур жараёни амалга оширишда сууюқ фазанинг бир қисми дастлабки фосфат хом ашёни ишлов бериш босқичига қайтарилади, қолган қисми эса таркибида $22,1 \div 29,77\%$ озуқа компонентлари ($N+P_2O_5+CaO$) тутган сууюқ суспендирланган ўғит сифатида ишлатилади.

3. АКНАЭ билан дастлабки ишлов берилган фосфоритни парчалашда олинган нитраткислотали экстрактни аммонийлаштириш жараёни ўрганилди, шунингдек Марказий Қизилқум фосфоритларини нитраткислотали экстрактни аммонийлаштириш маҳсулотларидан фосфорли қаттиқ ва сууюқ суспендирланган ўғитлар олиш жараёнининг технологик тадқиқотлари ўтказилди. Аммонийлаштирилган нитрокальцийфосфат бўтқаларидан олинган сууюқ ва қуритилган қаттиқ фазалар кимёвий таҳлили кўрсатдики, рН нинг 2,6 гача ошиши билан сууюқ фазада $P_2O_{5\text{умум}}$ миқдори 1,04% гача камаяди, бўтқанинг намлиги 54,18% га етади, рН нинг 3,2 дан янада оширилганида сууюқ фазада P_2O_5 тўлиқ чўқади ва чўкманинг намлиги 48,52% гача камаяди. Қаттиқ фосфорли ўғитда ўзашувчан P_2O_5 шаклининг нисбий миқдори трилон Б бўйича 79,14 дан 90,94% гача ва 2 %-ли лимон кислотаси бўйича 86,34 дан 94,64% гача ортади. Ўзлашувчан кальцийнинг нисбий миқдори 93,6-96,29% оралиғида ўзгаради. $N:P_2O_5$ нисбати 0,79-1,57, озуқа компонентлари йиғиндисиди эса 30,63-37,16% оралиқларида бўлади.

Кўрсатдики, қаттиқ чўкмани сув билан 1:2 нисбатда ювиш қуритилган маҳсулотларда $P_2O_{5\text{умум}}$ миқдори 27,13-30,11% гача ортади. Бунда 0,2М трилон Б бўйича P_2O_5 нинг ўзлашувчан шакли 21,8-23,47%, 2 %-ли лимон кислотаси бўйича эса - 22,75-25,23% ни ташкил этади. Ювилган чўкмаларда кальций модули ювилмаган чўкмаларга нисбатан 0,5-0,7 га кам пастдир ва рН кўтарилиши билан 1,29 дан 1,45 гача ортади.

4. Ca^{2+} , $2NH_4^+/(2NO_3^-)$, CO_2-H_2O ўзаро системалари назарий таҳлили билан аниқланган мақбул шароитларда $\left(\frac{(NH_4)_2CO_3}{Ca(NO_3)_2}\right)$ нисбати ва ҳарорат)

аммоний нитрати эритмаларидаги кальций нитратни аммоний карбонати билан конверсия қилиш жараёнининг амалий тадқиқотлари ўтказилди. Жараённинг техноаналитик кўрсаткичларига $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}}$ нисбати ва АКН эритмаларининг концентрацияси таъсири ўрганилди. Аниқландики, $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}}$ нисбатининг 0,4:0,6 дан 0,8-0,2 гача ошиши ва АКН эритмалари концентрациясининг камайиши билан кальций нитрати конверсияси ҳамда нам кальций карбонатининг филтрланиш унуми мос равишда 80,0 дан 99,9% гача ва 0,6 дан 2 т/м²·соатгача ортади.

5. Дастлабки ишлов берилган фосфоритни нитрат кислотаси билан парчалашда ҳосил бўлган нитраткислотали экстрактнинг нордон ва аммонийлаштирилган айланма эритмаси билан паст навли фосфоритларга

дастлабки ишлов бериш, АКН эритмаларини аммоний карбонати билан ишлов беришда ҳосил бўлган суспензия ва эритмаларнинг реологик хоссалари $C:K = 2-1$; $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}} = 0,8-0,4; 0,2-0,6$ ва ҳароратга ($20-80^{\circ}\text{C}$) боғлиқ равишда ўрганилди. Олинган маълумотлар номограмма кўринишида умумийлаштирилди, бу графоаналитик усуллар билан жараённинг мақбул технологик параметрларини тез ва аниқ аниқлашга имкон беради. Эритма : CaCO_3 , $N_{\text{аммиак}} : N_{\text{нитрат}}$ ва ҳароратнинг ошиши билан суспензияларнинг зичлиги тўғри чизик буйича, қовушқоқлик эса эгри чизик буйича камаяди. Санаб ўтилган параметрлар ўзгариши билан тузларнинг йиғиндиси 30-50% бўлганда суспензияларнинг зичлиги мос равишда 1,272-1,465 ва 1,368-1,502 г/см³, қовушқоқлик эса 1,3-3,78 ва 1,49-7,09 сПз оралиғида ўзгаради.

6. Паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини қайта ишлаш асосида олинган азотфосфорли ва фосфорли ўғитларнинг рентгенографик ва ИК-спектроскопик тадқиқотлари кўрсатдики, NP-ўғитларнинг компонентлари дикальцийфосфат, парчаланмаган фтор- ва гидроксилпатитлари; аммоний ва кальций нитратлари, фосфорли ўғитлар эса дикальцийфосфат, парчаланмаган фтор- ва гидроксилпатитлар, шунингдек кам миқдорда АНК тузларидан ташкил топган.

7. Лаборатория модел қурилмасида бирламчи фосфорли ва суяқ азоткальцийли ўғитлар олиш жараёнининг мақбул технологик параметрлари аниқланди. Жараённинг топилган мақбул параметрлари йириклаштирилган қурилмада ва «Самарқандкимё» АЖ нитрофос цехининг амалдаги ускунасида синовдан ўтказилди, натижада маҳсулотнинг 1000 кг ҳажмдаги тажриба партияси ишлаб чиқарилди. Юқори карбонатли фосфат хом ашёсини нитраткислотали қайта ишлаш жараёнининг принципиал технологик тизими тавсия этилди ва моддий баланси ҳисобланди. Техник-иқтисодий ҳисоблар кўрсатдики, фосфорли ўғитларнинг таннархи ишлаб чиқарилаётган ўғит – нитрофосга солиштирганда 1,5-2 баробар арзондир.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 27.06.2017.К/Т35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

АЛЛАМУРАТОВА АЙЖАМАЛ ЖУМАМУРАТОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНЫХ И
АЗОТНОКАЛЬЦИЕВЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ
АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КЫЗЫЛКУМСКИХ
ФОСФОРИТОВ**

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 под номером B2017.2.PhD/T166.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

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

Научный руководитель:

Эркаев Ақтам Улашевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Намазов Шафоат Саттарович
доктор технических наук, профессор,
академик

Шамшидинов Исраилжон Тургунович
доктор технических наук, доцент

Ведущая организация:

Навоийский Государственный горный институт

Защита состоится «28» февраля 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

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии (зарегистрирован №3). (Адрес: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «17» февраля 2018 года
(реестр протокола рассылки № 3 от «17» февраля 2018 года)

Закиров Б.С.

Председатель научного совета по присуждению
ученых степеней, д.х.н.

Салиханова Д.С.

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

Тухтаев С.

Председатель Научного семинара при научном совете
по присуждению ученых степеней, д.х.н., проф., академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Главная перспектива развития сельского хозяйства связана с повышением урожайности за счет внедрения новейших технологий обработки почвы, применения высокоурожайных сортов культур, и, конечно, комплексного применения минеральных удобрений и средств защиты растений. Одним из основных факторов, определяющих урожайность растений, является применение фосфорных удобрений.

В мире особое внимание уделяется разработкам технологий концентрированных фосфорных удобрений с вовлечением в их производство низкосортных фосфоритов в связи с дефицитом качественного фосфатного сырья. В этом плане наиболее перспективными являются методы азотнокислотной переработки. Преимущество азотной кислоты заключается в том, что практически исключается образование как твердых, так и жидких отходов, так как HNO_3 используется двусторонне: как источник активного иона водорода для разложения фосфатного сырья, так и в качестве носителя азота – полезной составной части жидких и твердых удобрений.

В настоящее время в результате реализации конкретных широкомасштабных мер были достигнуты определенные результаты в области развития технологий производства минеральных удобрений, в частности азотных, фосфорных и калийных. В этой связи следует особо отметить исследования по расширению ассортимента фосфорных и жидких удобрений, как для внесения под зяблевую вспашку, так и для внесения в подкормки. Исходя из третьего направления стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, направленной на «подъем химической промышленности на качественно новый уровень, дальнейшую интенсификацию производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение выпуска принципиально новых видов технологий и продукции» особое значение приобретает дальнейшее увеличение мощности по добыче и обогащению Кызылкумских фосфоритов и их переработка на концентрированные фосфорсодержащие и жидкие комплексные удобрения.

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», от 7 февраля 2017 УП-4947 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлении 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 имеется определенный объем научных материалов по азотнокислотной переработке Центрально-Кызылкумских фосфоритов с получением комплексных азотнофосфорных удобрений (Набиев М.Н., Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Амирова А.М., Таджиев С.М., Реймов А.М., Шеркузиев Д.Ш.). Подробно исследован процесс получения нитрокальцийфосфатного удобрения на основе разложения Кызылкумских фосфоритов неполной нормой азотной кислоты (Реймов А.М., Намазов Ш.С.). Показана возможность получения твердого азотнофосфорнокальциевого и жидких азотнокальциевых удобрений на основе разложения фосфоритовой муки при пониженной норме азотной кислоты (Шеркузиев Д.Ш.). Изучен также процесс получения азот-, фосфор- и калийных сложных суспендированных удобрений с инсектицидной активностью на основе переработки Кызылкумских фосфоритов при неполной норме азотной кислоты в присутствии серы (Собиров М.М.).

В мире Позин М.Е., Гольдинов А.Л., Малявин А.С., Эрайзер Л.Н., Савенков А.С., Lamberger M.J., Flatt R. и другие провели ряд научно-исследовательских работ по азотнокислотной переработке природных фосфатов и разработке технологий получения комплексных азотнофосфорнокалийных и жидких удобрений.

Однако процессы получения одиарных фосфорных удобрений типа преципитата и жидких азотнокальциевых удобрений путем декарбонизации высококарбонатного фосфатного сырья оборотными растворами нитратных солей аммония и кальция с последующим разложением предварительно обработанного и обогащенного фосфорита азотной кислотой в присутствии циркулирующего раствора нитрата кальция и аммония, аммонизации нитрокальцийфосфатной пульпы и разделения аммонизированной пульпы на жидкую и твердую фазы, конверсии раствора нитрата кальция аммиаком и углекислоты с получением карбоната кальция и раствора нитрата аммония с дальнейшим возвратом раствора нитрата аммония в первоначальный цикл до сих пор не исследованы.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнено в рамках прикладных проектов Ташкентского химико-технологического института в соответствии с темой №6-118 «Разработка ресурсосберегающей технологии получения кормовых фосфатов из нитрата кальция и монофосфатов аммония» (2009-2011гг.) и №12-37 «Разработка новой технологии производства концентрированного азотнофосфорно-кальциевого удобрения на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов» (2012-2014гг.).

Целью исследования является разработка безотходной эффективной технологии получения концентрированных фосфорных, жидких азотнокальциевых удобрений и химически осажденного карбоната кальция

на основе азотнокислотной переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Задачи исследования:

проведение теоретического анализа процесса разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой на основе изучения диаграмм растворимости системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$;

изучение растворимости систем $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и Ca^{2+} , $2\text{NH}_4^+ // 2\text{NO}_3^-$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$;

исследование предварительной обработки низкосортных фосфоритов циркулирующими растворами нитрата аммония и кальция (НАК);

изучение реологических свойств суспензии, образующейся при предварительной обработке низкосортных фосфоритов;

изучение процесса разложения предварительно обработанного фосфорита азотной кислотой;

исследование процесса отделения твердой фазы (фосфатов кальция и аммония) из суспензии, образующейся при азотнокислотном разложении предварительно обработанного фосфорита и её реологическая характеристика;

исследование процесса конверсии нитрата кальция с углекислым аммонием;

исследование процесса отделения карбоната кальция из суспензии конверсии и её реологические свойства;

отработка оптимальных параметров разработанной технологии на модельной лабораторной установке и её технико-экономическая оценка;

на АО «Самаркандкимё» проведение опытно-промышленных испытаний разработанной технологии получения одинарных фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений.

Объектом исследования являются низкосортные фосфориты Центральных Кызылкумов, нитраты кальция и аммония, азотная кислота, газообразный аммиак, фосфорные и жидкие азотнокальциевые удобрения.

Предметом исследования являются процессы получения фосфоконцентрата и жидких удобрений путем промывки фосфоритов нитратными солями, а также синтез концентрированных одинарных фосфорных удобрений на основе разложения фосфоконцентрата азотной кислотой.

Методы исследований. Визуально-политермический, химический, рентгенографический и ИК-спектроскопические методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлены концентрационные и температурные пределы существования равновесных твердых фаз в гетерогенных фазовых равновесиях в водных системах с участием нитратов, карбонатов и фосфатов аммония и кальция;

разработан способ снижения кальциевого модуля карбонатных фосфоритов циркулирующими растворами НАК с одновременным получением суспендированных удобрений;

определены оптимальные условия конверсии нитрата кальция углеаммонийными солями с получением оборотного раствора нитрата аммония и химически активированного карбоната кальция;

установлено влияние технологических параметров на процесс разложения предварительно обработанного фосфатного сырья азотной кислотой, проведена аммонизация азотнокислотной вытяжки в присутствии НАК, в результате чего разработана технология получения одинарных фосфорных удобрений.

Практические результаты исследования определяются тем, что:

разработаны научно-обоснованный способ и технологии азотнокислотной переработки низкосортных карбонатных фосфоритов в присутствии циркулирующего раствора НАК. Это даст сельскому хозяйству необходимое одинарное фосфорное удобрение для внесения под зябь;

раствор НАК, являющийся побочным продуктом процесса получения одинарного фосфорного удобрения используется в качестве жидкого азотнокальциевого удобрения для внесения в подкормки или же перерабатывается в активированный карбонат кальция путем конверсии с помощью углеаммонийных солей;

освоение технологии получения одинарного фосфорного и азотнокальциевого удобрения позволит вовлечь в промышленное производство низкосортные фосфориты, тем самым увеличить объем и ассортимент одинарных и комплексных удобрений и обеспечить потребность сельского хозяйства.

Достоверность результатов исследования. Результаты химических и физико-химических анализов подтверждены опытно-промышленным испытанием.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что впервые заложены научные основы получения новых видов одинарных фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений путем азотнокислотной переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Практическая значимость результатов исследования определяется тем, что разработана эффективная технология производства одинарных фосфорных, жидких азотнокальциевых удобрений, а также химически активированного карбоната кальция путем азотнокислотной переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологий азотнокислотной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов:

на способ комплексной переработки небогатых фосфоритов в фосфорсодержащие и жидкие азотнокальциевые удобрения выдан патент Агентством интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№IAP 05335 «Способ переработки высококарбонизированных фосфоритов»). В результате созданы возможности получения концентрированных

фосфорсодержащих удобрений, себестоимость которых в 1,5-2 раза дешевле по сравнению с выпускаемым удобрением – нитрофосом.

технология получения одинарных фосфорных удобрений типа преципитата и жидких азотнокальциевых удобрений внедрена в практику на АО «Самаркандкимё» (справка АО «Узкимёсаноат» от 29 января 2018 года №01/3-401/П). Внедрение данной технологии позволило перерабатывать любой вид низкосортных карбонатных фосфоритов с большим экономическим эффектом и даст возможность производства концентрированных фосфорных и жидких удобрений.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены, в том числе, на 3 международных и 13 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы всего 28 научных работ, из них 11 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций и получен 1 патент РУз.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 122 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, раскрыты научная и практическая значимость исследования, приведены степень внедрения результатов исследования в практику, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Физико-химическая характеристика Кызылкумских фосфоритов и методы их переработки**» дана физико-химическая характеристика фосфоритов Центральных Кызылкумов, рассмотрены различные способы их обогащения. Проанализировано состояние изученности физико-химических систем, состоящих из фосфата, нитрата и карбоната кальция и аммония, классические и нетрадиционные способы переработки низкосортного фосфатного сырья в фосфорсодержащие и сложные комплексные удобрения. На основе анализа результатов проделанных ранее работ обоснована возможность переработки низкосортных фосфоритов на фосфорсодержащие и жидкие комплексные удобрения, сформулированы цели и задачи собственных исследований.

Во второй главе диссертации «**Химические и физико-химические методы исследования**» приведены характеристика объектов исследования и методики проведения экспериментов. Для физико-химического обоснования

процесса получения фосфорсодержащих и жидких азотнокальциевых удобрений из карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов теоретически анализированы фазовые равновесия в сложной водносолевой системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ и определено интервал варьирования основных технологических параметров исследования.

Для получения фосфорсодержащих и жидких азотнокальциевых удобрений в экспериментах в качестве сырья бралась фосфоритовая мука из Кызылкумского фосфоритового комбината состава (вес. %): 17,10 P_2O_5 ; 46,30 CaO ; 1,78 MgO ; 1,09 Fe_2O_3 ; 1,33 Al_2O_3 ; 15,90 CO_2 ; 1,87 F; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,71$; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}} = 18,49$. Для её разложения использовались растворы HNO_3 различных концентраций, а в качестве нейтрализатора – газообразный NH_3 .

Для этого сначала рядовую фосмуку обрабатывали циркулирующими растворами НАК (50%-ный раствор нитратных солей), возвращаемой со стадии обработки фосфатного сырья азотной кислотой в реакторе объёмом 200 мл, снабженном лопастной мешалкой в течение 60 мин при 30°C . После чего полученную суспензию отстаивали в течение 4-6 мин и отделяли верхнюю часть суспензии от сгущенной массы. Сгущенную массу фильтровали и осадок высушивали при температуре 100°C . Сухая и твердая фаза сгущенной массы – это не что иное, как мытый сушеный фосфоконцентрат состава: $\text{P}_2\text{O}_5 - 19,10\%$; $\text{CaO} - 46,96\%$; $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,46$.

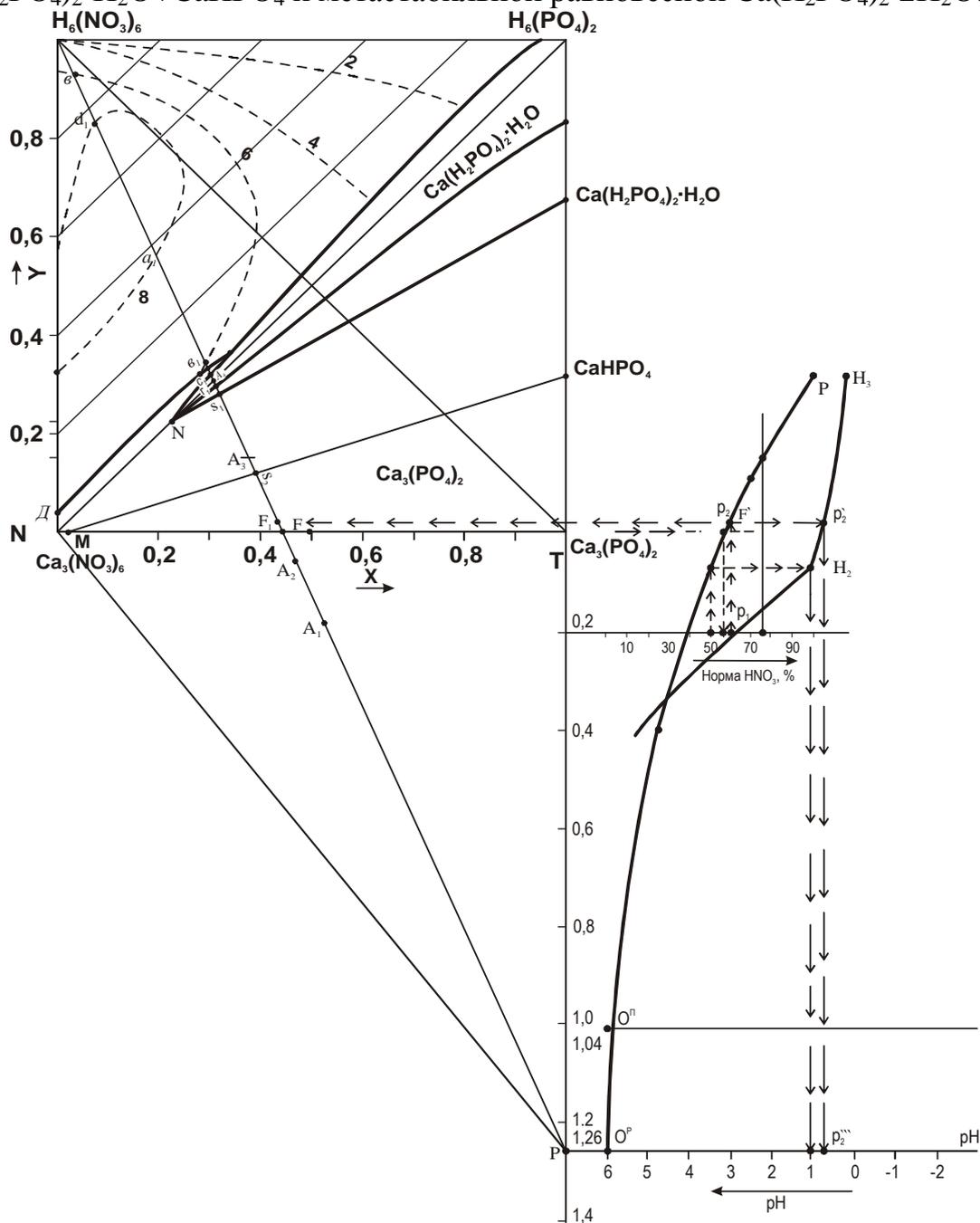
С целью получения готовых удобрений этот фосфоконцентрат разлагали азотной кислотой из расчета разложения карбонатной и фосфатной составляющей. Азотная кислота использовалась 56 %-ной концентрации. Продолжительность взаимодействия компонентов реакционной массы составляла 30 мин при 40°C . Полученную густую азотнокислотную пульпу репульпировали заранее подготовленным циркулирующим раствором нитрата аммония и кальция (ЦРНАК) при Т:Ж = 1:3. Пульпу аммонизировали газообразным аммиаком и жидкую фазу отделяли от твердой, последнюю промывали водой, высушивали при $95\text{-}100^\circ\text{C}$ и анализировали. А жидкую фазу, представляющую из себя раствор НАК подвергли конверсии карбонатом аммония в карбонат кальция.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 на отфильтрованном кобальтовом излучении. ИК-спектры исследуемых проб снимали на спектрометре SPECORD-75 IR в области частот $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$.

В третьей главе диссертации **«Физико-химические основы ресурсосберегающей технологии переработки низкосортных фосфоритов»** для нахождения оптимальных условий азотнокислотной переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов были изучены растворимости твердых и жидких фаз, образующихся в системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, а также взаимной системе $\text{Ca}^{2+}/2$, $\text{NH}_4^+//\text{NO}_3^-$, $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

На рис. 1 показано сечение изотермы растворимости в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ при 50°C плоскостью, перпендикулярной квадрату $\text{H}_6(\text{NO}_3)_6\text{-H}_6(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_3(\text{NO}_3)_6$, проходящей через луч растворения фосфатного сырья в азотной кислоте. Эта плоскость пересекает поверхность

кристаллизации нитрата кальция и по линии e_1 , d_1 , a_1 , b_1 , c_1 , z_1 и z_1 , $ж_1$, соответствующему раствору, насыщенному указанными солями. Точки z_1 и $ж_1$ отображают растворы, насыщенные одновременно двумя солями: метастабильной равновесной $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$. Линии $ж_1$, b_1 и z_1 , b_1 отвечают границам с объемами кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$ и метастабильной равновесной $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



**Рис. 1. Изотерма растворимости в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C .
P – фигуративная точка состава фосфоритовой муки.**

Из положения фигуративных точек состава азотнокислотных вытяжек следует, что при разложении фосфорита 105%-ной стехиометрической нормой азотной кислоты концентрацией более 59%, образуется раствор, насыщенный монокальцийфосфатом (A_4'' и A_4'''), а уменьшение нормы ниже стехиометрической сдвигает фигуративную точку на линию $SЖ$, где жидкая

фаза насыщается моно- и дикальцийфосфатом. А полное разложение фосфорита может быть достигнуто при нормах азотной кислоты, превышающих стехиометрическую.

Одним из возможных путей использования раствора нитрата кальция, образующегося при азотнокислотной переработке низкосортных фосфоритов Кызылкумов является его конверсия углекислыми солями аммония:



Её технологическая основа базируется на физико-химических свойствах четверной взаимной водной системы из нитрата и карбоната кальция и аммония и её составляющих тройных систем. Для характеристики состояния равновесия и определения условий конверсии нитрата кальция, несмотря в литературе имеются ряд данных (имеются разноречивые данные) с целью уточнения и обобщения диаграммы взаимной системы Ca^{2+} , $2\text{NH}_4^+//2\text{NO}_3^-$, CO_3^{2-} - H_2O предварительно определены растворимости четырех солей: CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 и совместная растворимость солей в воде.

Для этого изучена система NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O в интервалах температур от 0 до 40°C, на которой разграничены поля кристаллизации, льда, α , β и γ – модификаций NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Анализ диаграммы растворимости системы NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - H_2O показывает, что она относится к простому эвтоническому типу и её компоненты оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга, а в изученном интервале температур $-(20)$ -50°C образование новых соединений не наблюдается. С повышением температуры меняется качественный и количественный состав двойных и тройных точек, которые являются результатом исчезновения в качестве твердой фазы: α , β и γ – модификации NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ менее стабильных в условиях высоких температур.

С целью построения политермической диаграммы растворимости $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - CaCO_3 - H_2O исследовано семь внутренних разрезов. По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов при температурах от $(-27,2)$ до 50°C построена диаграмма растворимости этой системы, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 . Карбонат кальция в интервале температур от $(-27,2)$ до 42°C совместно кристаллизуется с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а в интервале температур 42,0÷48,3°C с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В исследуемой системе не происходит образования новых химических соединений при взаимодействии исходных компонентов, и она относится к простому эвтоническому типу.

На основании теоретического анализа и экспериментальных данных впервые построены диаграммы растворимости взаимных систем $\text{Ca}^{2+}/2\text{NH}_4^+//2\text{NO}_3^-$, CO_2 - H_2O при 30 и 60°C, которые позволили определить оптимальные условия конверсии нитрата кальция карбонатом аммония в CaCO_3 и NH_4NO_3 . Эта диаграмма представляет собой горизонтальную проекцию политермы системы (рис. 2.). На изотерме при 30°C имеется четыре поля кристаллизации состоящих из CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а при 60°C $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ кристаллизуется в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

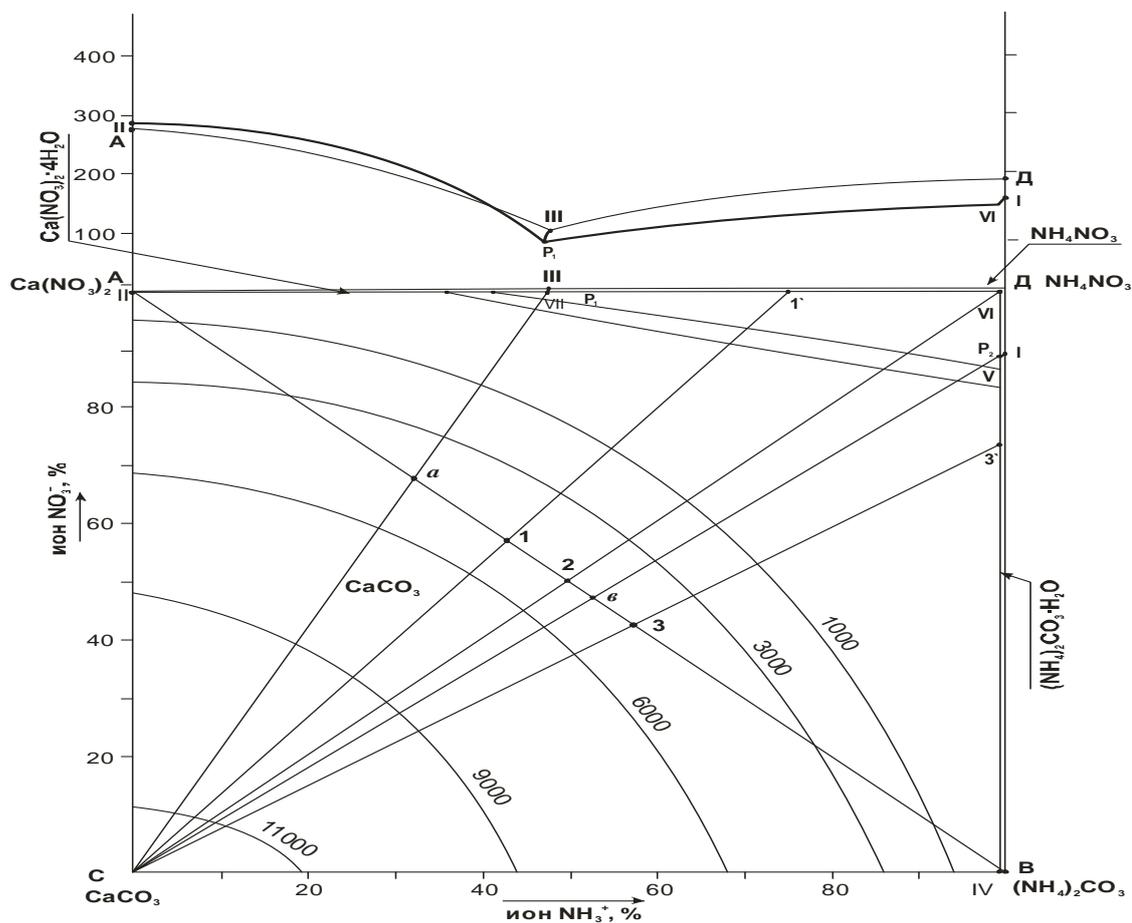


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}^{2+}, 2\text{NH}_4^+ // \text{CO}_3^{2-}, 2\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C .

Сравнивая произведения растворимостей пар солей этой системы следует, что произведение растворимости пары $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ больше чем пары $\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, поэтому исходная пара солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ является неустойчивой, следовательно, эти соли не могут совместно находиться в твердой фазе (таблица 1).

Таблица 1

Определение стабильной пары солей системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость, моль/1000 моль воды				Произведение растворимости	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	CaCO_3	NH_4NO_3	$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$	$[\text{CaCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3]$
30	179,06	177,17	0,0414	540,31	$31,794 \cdot 10^3$	7,618
60	513,82	258,89	0,0198	959,26	$133,023 \cdot 10^3$	18,993

Следовательно, из неравенств $31,794 \cdot 10^3 > 7,618$; $133,023 \cdot 10^3 > 18,993$ при 30 и 60°C устойчивой парой солей является пара $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; пара солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ является неустойчивой парой, т.е. эти соли не могут совместно существовать в твердой фазе в присутствии раствора.

Процесс обменного разложения нитрата кальция и карбоната аммония с образованием CaCO_3 и NH_4NO_3 может быть охарактеризован с практической

точки зрения двойко: по коэффициентам использования $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При снижении отношения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ к $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в исходном растворе выход по NH_4^+ снижается, а по Ca^{2+} увеличивается.

Расчеты показывают, что абсолютный выход CaCO_3 практически одинаков. Показано, что при $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_2}{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \leq 1-1,1$ степень использования Ca^{2+} и

NH_4^+ достигает 99,0%. Оптимальная температура находится в интервале 30-60°C. При этом достигается максимальный выход CaCO_3 – 99,8%.

В четвертой главе «Исследование процесса переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов» изучен процесс получения фосфорсодержащих и жидких азотнокальциевых удобрений путем азотнокислотной переработки бедного фосфатного сырья (ФС).

В начальном этапе работы рядовую фосмуку обрабатывали циркулирующими растворами нитратов аммония и кальция (НАК), возвращаемой со стадии разложения предварительно обогащенного фосфорита азотной кислотой, целью которого являлось снижение в ней кальциевого модуля, тем самым повышение содержания P_2O_5 . Следует отметить, что понижение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в фосфатном сырье на 0,1 позволит сократить расход кислотного реагента на 7-8%.

Процесс декарбонизации небогатенной фосмуки циркулирующими растворами (ЦР) НАК проводили при соотношениях ЦР:ФС, равными от 3:1 до 6:1 и $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}} = 0,2 \div 0,8$ в течение 60 мин и при температуре 30°C. При этом исследовано влияние температуры и состава на реологические свойства ЦРНАК. Результаты показывают, что наиболее заметное влияние на плотность и вязкость циркулирующих растворов оказывает концентрация раствора и соотношение $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}}$. После процесса обработки нитрокальцийфосфатная пульпа отстаивалась в течение 4-6 мин, затем отделялась верхняя часть суспензии от сгущенной массы. Сгущенная масса отфильтровывалась и высушивалась при температуре 95-100°C. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние исходного соотношения ЦР:ФС и $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}}$ на состав мытого сушеного фосфоконцентрата

Исходное соотношение ЦР:ФС	$N_{\text{амм}} : N_{\text{нитр}}$	Химический состав высушенного осадка, вес. %						$\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$
		$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$	$\text{CaO}_{\text{общ}}$	$\text{CaO}_{\text{усв}}$	$\text{CaO}_{\text{вод}}$	N	
3:1	0,8	19,37	9,36	48,42	31,81	3,06	0,64	2,50
	0,5	18,56	8,94	46,77	31,08	3,64	0,69	2,52
	0,2	18,27	8,77	46,58	31,10	4,47	0,80	2,55
4,5:1	0,8	19,41	9,17	47,36	29,55	2,78	0,53	2,44
	0,5	18,67	8,72	46,11	29,01	3,36	0,65	2,47
	0,2	18,27	8,49	45,67	28,98	4,04	0,76	2,50
6:1	0,8	19,60	9,05	46,65	28,37	2,56	0,41	2,38
	0,5	18,84	8,5	45,21	27,6	3,16	0,62	2,40
	0,2	18,30	8,23	44,66	27,36	3,76	0,71	2,44

Из данных таблиц следует, что в результате взаимодействия фосмуки с растворами нитратных солей происходит активация фоссырья (перевод неусвояемых форм P_2O_5 в усвояемые формы). В высушенных образцах твердой фазы соотношение $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$ составляет 44,97-48,32%, что в несколько раз превышает этот показатель в исходной фосмуке –18,49%. При низком соотношении ЦР:ФС = 3:1 и остальных одинаковых условиях в твердой части пульпы содержание $P_2O_{5\text{усв.}}$ и $CaO_{\text{усв.}}$ на 2-3% выше, чем при ЦР:ФС = 6:1. Это связано с тем, что с повышением соотношения ЦР:ФС доля переходов P_2O_5 и CaO в жидкую фазу увеличивается. С увеличением соотношения $N_{\text{аммиач.}} : N_{\text{нитрат.}}$ в ЦР концентрация $P_2O_{5\text{общ.}}$ увеличивается до 19,6%, а кальциевый модуль снижается до 2,38 (при исходном - 2,7).

А в жидкой фазе пульпы при соотношении ЦР:ФС = 3:1 с увеличением $N_{\text{аммиач.}} : N_{\text{нитрат.}}$ от 0,2 до 0,8 содержание азота повышается от 8,96 до 11,74%, при ЦР:ФС = 4,5:1 – от 9,22 до 14,72% и при ЦР:ФС = 6:1 – от 9,31 до 14,74%. При этом содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$ увеличивается от 2,14 до 2,26; от 1,43 до 1,52 и от 0,72 до 0,95% соответственно. При осуществлении данного процесса одна часть жидкой фазы возвращается на стадию обработки фосмуки, а другая рекомендуется в качестве суспендированного удобрения с содержанием питательных компонентов ($N+P_2O_5+CaO$) от 22,1 до 29,77%.

В следующем этапе изучен процесс азотнокислотного разложения предварительно обогащенного фосфорита в присутствии оборотного раствора НАК для получения фосфорсодержащих и жидких азотнокальциевых удобрений.

Разложение мытого концентрата (19,6% P_2O_5) проводили 56%-ной HNO_3 при её нормах 95-105% из расчета на карбонатную и фосфатную составляющие фоссырья. Процесс проводили в течение 30 мин при 40°C. Полученную густую азотнокислотную пульпу репульпировали с ЦРНАК при Т:Ж = 1:3. Текучую пульпу нейтрализовали газообразным аммиаком до различных значений рН (2-7). В результате аммонизации в системе дополнительно образовывался раствор нитрата аммония, а твердая фаза обогащалась фосфатами кальция. Затем твердую фазу отделяли от жидкой, высушивали при 95-100°C.

Анализ жидких и высушенных твердых фаз из аммонизированных нитрокальцийфосфатных пульп показывает, что с повышением рН до 2,6 в жидкой фазе содержание P_2O_5 снижается до 1,04% (таблица 3). С повышением рН более 3,2 весь P_2O_5 полностью выпадает в осадок. В зависимости от рН пульпы в твердой фазе относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 повышается от 79,14 до 90,94% по трилону Б и от 86,34 до 94,64% по 2%-ной лимонной кислоте. Относительное содержание усвояемого кальция колеблется в интервалах 93,6-96,29%. Но следует отметить, что в продукте содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$ составляет всего 12,7-16,36%. Это связано с тем, что в нем содержится от 17,3 до 21,34% азота в виде растворимого НАК.

С целью повышения содержания фосфора в твердом продукте его промывали водой при соотношении 1 : 2, далее отделяли твердые фазы от

Таблица 3

**Химический состав жидких и твердых фаз аммонизированных продуктов азотнокислотного разложения
предварительно обработанного фосфорита**

№	рН пульпы	Химический состав жидкой фазы, %			Химический состав высушенных осадков, вес. %						CaO:P ₂ O ₅	$\frac{D_2\hat{I}_{5\acute{o}\hat{n}\hat{a}}}{D_2\hat{I}_{5\acute{i}\hat{a}\hat{u}}}$ по 0,2М тр Б, %	$\frac{D_2\hat{I}_{5\acute{o}\hat{n}\hat{a}}}{D_2\hat{I}_{5\acute{i}\hat{a}\hat{u}}}$ по %-ной лим. кислоте, %	$\frac{\tilde{N}\hat{a}\hat{I}_{\acute{o}\hat{n}\hat{a}}}{\tilde{N}\hat{a}\hat{I}_{\acute{i}\hat{a}\hat{u}}}$ по 2%-ной лим. кислоте, %
		N	P ₂ O ₅	CaO	P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ у _{св} по 0,2М тр Б	P ₂ O ₅ у _{св} по 2%- ной лим. кислоте	CaOобщ	CaOу _{св}	Nобщ				
1	кислый	9,55	3,24	8,90	6,13	-	-	20,6	-	4,75	3,36	-	-	-
2	2,0	11,75	1,5	7,43	13,33	10,55	11,51	25,15	23,54	17,3	1,89	79,14	86,34	93,6
3	2,6	11,55	1,04	6,7	16,36	13,43	14,56	26,73	25,28	20,8	1,64	82,09	88,99	94,57
4	3,2	11,17	0,08	5,3	14,63	12,16	13,01	27,86	26,44	21,34	1,91	83,11	88,92	94,9
5	4,5	11,2	-	5,25	14,23	12,25	12,9	27,16	25,77	20,9	1,91	86,08	90,65	94,88
6	5,0	11,2	-	5,23	13,23	11,43	12,24	25,48	24,25	19,82	1,93	86,39	92,52	95,17
7	6,1	11,32	-	5,20	13,20	11,97	12,22	25,74	24,58	20,06	1,95	90,68	92,57	95,49
8	7,0	11,6	-	5,13	12,70	11,55	12,02	25,1	24,17	19,9	1,98	90,94	94,64	96,29
Химический состав жидких фаз и промытых высушенных осадков														
2	2,0	7,07	0,54	3,34	29,03	24,44	26,08	37,34	34,05	0,91	1,29	84,2	89,86	91,2
3	2,6	8,90	0,06	2,75	30,61	26,20	27,67	38,4	35,6	1,23	1,25	85,6	90,42	92,7
4	3,2	9,1	-	3,43	28,37	24,34	25,74	38,98	36,56	1,39	1,37	85,82	90,75	93,8
5	4,5	8,77	-	3,27	28,20	24,60	25,68	38,96	36,67	1,59	1,35	87,20	91,08	94,14
6	5,0	8,06	-	2,94	27,71	24,22	25,30	38,96	36,72	2,04	1,41	87,41	91,30	94,24
7	6,1	8,18	-	2,95	27,22	24,41	24,88	39,01	36,79	2,43	1,43	89,68	91,40	94,30
8	7,0	7,99	-	2,87	27,13	24,4	25,4	39,34	37,53	2,70	1,45	89,94	93,60	95,40

жидкой, высушивали при 95-100°C. Из данных анализа видно, что в осадке концентрация P_2O_5 повышается в 2,0-2,2 раза и составляет 27,13-30,61% (таблица 3). Содержание усвояемой формы P_2O_5 по 0,2М трилону Б составляет 21,8-23,47%, а по 2 %-ной лимонной кислоте - 22,75-25,23%. Кальциевый модуль в промытых осадках на 0,5-0,7 ниже, чем в непромытых.

При промывке и отделении твердых фаз образуется слабый раствор НАК, содержащий 7,07-9,1% N и 2,75-3,43% CaO. Одна часть фильтрата циркулируется на стадию репульпации азотнокислотной пульпы в качестве ЦРНАК. Остальная часть раствора НАК можно перерабатывать в целевые продукты. Глубокая упарка раствора с получением гранулированной кальциевой селитры нежелательна, т.к. продукт обладает плохими физико-химическими свойствами. Поэтому представляет практический интерес конверсия нитрата кальция с помощью CO_2 и NH_3 в аммиачную селитру и карбонат кальция.

При оптимальных условиях (соотношение $\frac{(NH_4)_2CO_2}{Ca(NO_3)_2}$ и температура), определенных теоретическим анализом взаимных систем Ca^{2+} , $2NH_4^+/(2NO_3^-$, CO_2-H_2O , проведены прикладные исследования процесса конверсии нитрата кальция карбонатом аммония в растворах нитрата аммония – продуктов азотнокислотного разложения карбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов. Изучено влияние соотношения $N_{аммиач} : N_{нитрат}$ и концентрации растворов НАК на техноаналитические показатели процесса. Установлено, что с повышением соотношения $N_{аммиач} : N_{нитрат}$ от 0,4:0,6 до 0,8-0,2 и снижением концентраций растворов НАК повышается степень конверсии нитрата кальция и производительность фильтрации влажного карбоната кальция от 80,0 до 99,9% и от 0,6 до 2 т/м²·ч соответственно. Состав карбоната кальция вполне соответствует требованиям ГОСТ «Химически осажженный мел» и его можно использовать в качестве наполнителя, строительного материала или средства для известкования почв. А раствор нитрата аммония в качестве циркулирующего раствора либо жидкого азотного удобрения.

Рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования азотно-фосфорных и фосфорсодержащих удобрений на основе переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов показали, что компонентами NP-удобрений являются дикальцийфосфаты, неразложенные фтор- и гидроксилapatиты, нитраты аммония и кальция, а фосфорсодержащие удобрения состоят из дикальцийфосфата, недоразложенных фтор- и гидроксилapatитов, а также незначительного количества солей НАК.

Пятая глава диссертации «**Разработка графоаналитического контроля и принципиальной технологической схемы переработки низкосортных фосфоритов**» посвящена разработке и апробации технологии получения одинарных фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений на базе азотнокислотной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов.

С точки зрения транспортировки продуктов азотнокислотной переработки карбонатных фосфоритов на последующих стадиях важными

являются показатели плотности и вязкости суспензий, образующихся при обработке исходного фосфатного сырья циркулирующими растворами НАК. Определяющими параметрами являются исходное соотношение ЦРНАК:ФС, концентрация ЦРНАК, соотношение аммиачного и нитратного азота ($N_{\text{аммиач}}:N_{\text{нитрат}}$) в ЦРНАК и температура процесса. Было показано, что для поддержания плотности образующихся суспензий ($d=1,35 \text{ г/см}^3$) при обработке низкосортных фосфоритов циркулирующим раствором концентрацией 40% и соотношением $N_{\text{аммиач}}:N_{\text{нитрат}} = 0,2$, соотношение ЦРНАК:ФС и температура должны быть 6:1 и 60°C соответственно.

Для ускорения определения основных параметров процесса обработки низкосортных фосфоритов циркулирующими растворами на основе экспериментальных данных была разработана диаграмма (рис. 3), которая позволяет заранее определить концентрацию и соотношение $N_{\text{аммиач}}:N_{\text{нитрат}}$ в жидкой фазе при соответствующих значениях плотности, Т:Ж и температуры.

На модельной лабораторной установке определены оптимальные технологические параметры процесса получения одинарных фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений. Выпущена опытная партия удобрений для агрохимических испытаний. Найденные оптимальные параметры процесса апробированы на укрупненной установке и действующем оборудовании цеха нитрофоса АО «Самаркандкимё» с выпуском опытной партии продукта в объеме 1000 кг.

На основе проведенных лабораторных исследований и опытов на модельной лабораторной установке предложена принципиальная технологическая схема (рис. 4) и рассчитан материальный баланс процесса азотнокислотной переработки высококарбонатного фосфатного сырья.

Основные стадии разработанной технологии состоят в следующем:

1. Декарбонизация фосфатного сырья обратными растворами НАК;
2. Отделение обработанного влажного фосфоритного осадка из нитрокальцийфосфатной суспензии фильтрацией и разложение его азотной кислотой;
3. Репульпация азотнокислотной вытяжки циркулирующим раствором нитрата аммония и кальция (ЦРНАК) и аммонизация;
4. Отделение твердого фосфатного осадка из аммонизированной вытяжки с последующей промывкой водой с получением одинарного фосфорного удобрения.
5. Сушка влажного преципитата и затаривание.
6. Переработка жидкой части из аммонизированной вытяжки на жидкие азотнокальциевые удобрения; конверсия раствора нитрата кальция с помощью CO_2 и NH_3 в аммиачную селитру и карбонат кальция.

Продуктами такой переработки являются: обогащенный фосфорит, активированный фосфорит, фосфорное удобрение типа преципитата, жидкое азотнокальциевое удобрение, раствор нитрат аммония, осажденный карбонат кальция.

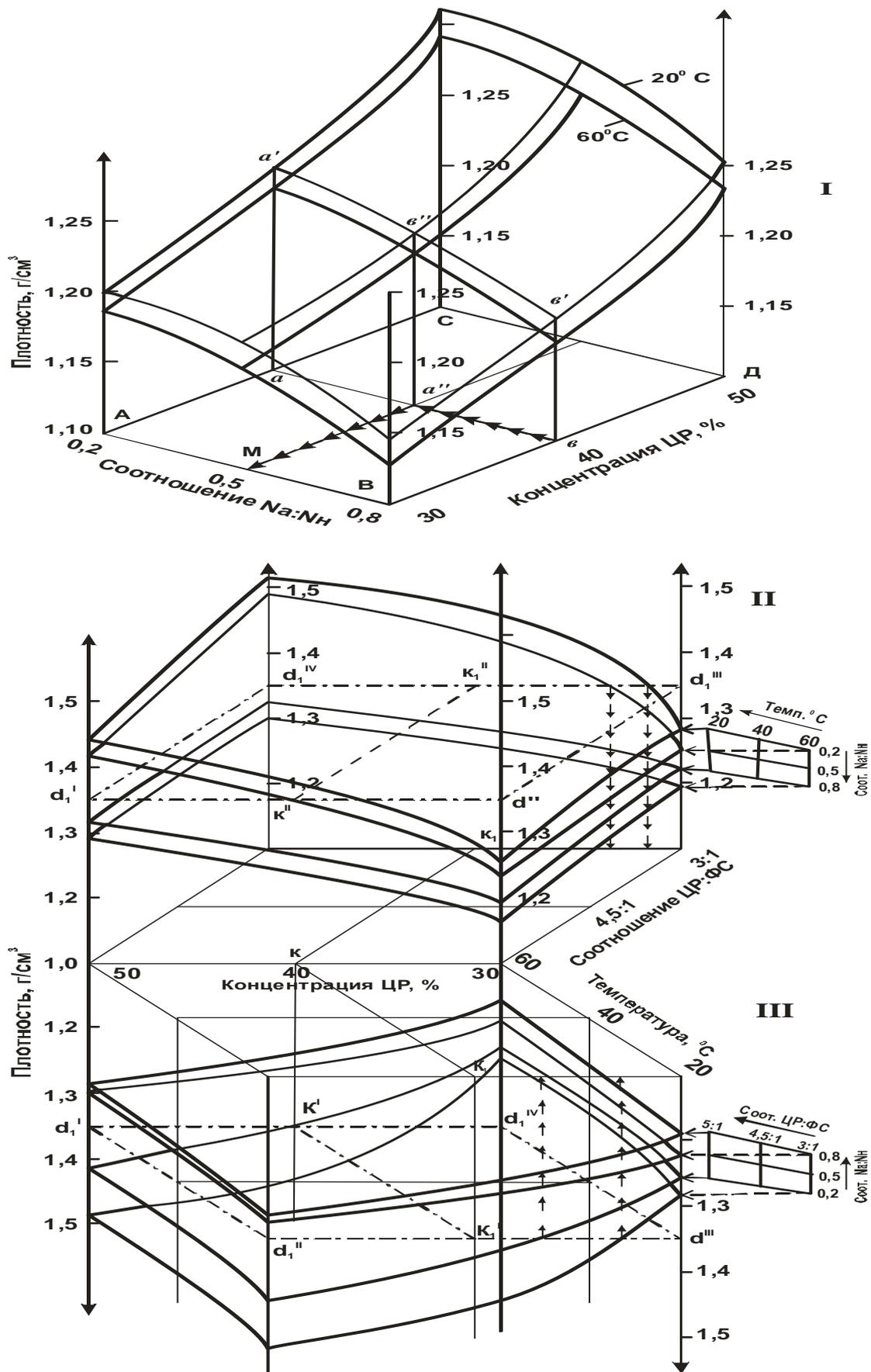
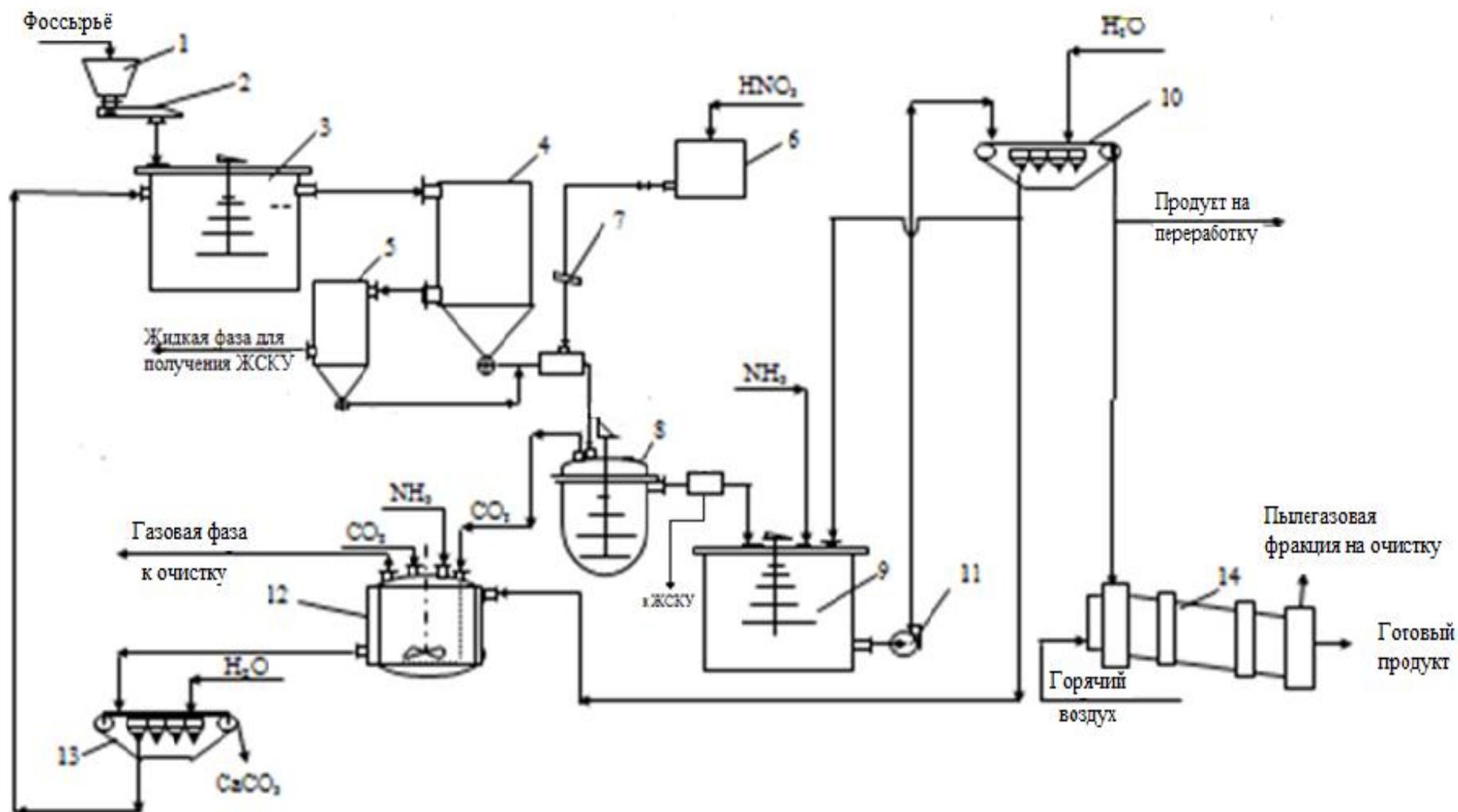


Рис. 3. Номограмма для определения основных параметров процесса обработки низкосортных фосфоритов.



**Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки высококарбонизированных фосфоритов
Центральных Кызылкумов:**

1-бункер фосфатного сырья; 2-дозатор; 3-репульгатор; 4-отстойник 1-ой ступени; 5-отстойник 2-ой ступени; 6-напорный бак для азотной кислоты; 7-щелевой дозатор; 8-реактор; 9-репульгатор-аммонизатор; 10, 13-ленточный вакуум-фильтр; 11-насос; 12-реактор конверсии; 14-барabanная-сушилка.

Проведены технико-экономические расчеты получения фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений при азотнокислотной переработке 1000 кг рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов, себестоимость которых в 1,5-2 раза дешевле по сравнению выпускаемым удобрением – нитрофосом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Теоретически обоснован процесс разложения Центрально-Кызылкумских фосфоритов азотной кислотой по диаграмме системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{N}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что полное разложение фосфорита может быть достигнуто при нормах азотной кислоты, превышающих стехиометрическую.

С целью построения политермической диаграммы растворимости $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ исследовано семь внутренних разрезов. По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена диаграмма растворимости этой системы при температурах от $(-27,2)$ до 50°C , на которой разграничены поля кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 . Карбонат кальция в интервале температур от $(-27,2)$ до 42°C совместно кристаллизуется с четырехводным нитратом кальция, а в интервале температур $42,0 \div 48,3^\circ\text{C}$ – с трехводным нитратом кальция. В исследуемой системе не происходит образования новых химических соединений при взаимодействии исходных компонентов, и она относится к простому эвтоническому типу.

На основании теоретического анализа и экспериментальных данных впервые построены диаграммы растворимости взаимных систем Ca^{2+} , $2\text{NH}_4^+ // 2\text{NO}_3^-$, $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 30 и 60°C , которые позволили определить оптимальные условия конверсии нитрата кальция карбонатом аммония. Показано, что при $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \leq 1 \div 1,1$ степень использования Ca^{2+} и NH_4^+ достигает более 99,0%, а повышение температуры приводит к ее незначительному увеличению.

2. Исследован процесс обработки небогащенной фосмуки циркулирующими растворами при соотношениях ЦР : ФС от 3 : 1 до 6 : 1 и $\text{N}_{\text{аммиач}} : \text{N}_{\text{нитрат}} = 0,2 \div 0,8$, продолжительности процесса 60 мин и температуре 30°C . Показано, что в результате взаимодействия фосфоритовой муки с растворами нитратных солей происходит активация (перевод неусвояемых форм P_2O_5 в усвояемые формы) фосфатного сырья. Соотношение $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ по трилону Б и 2%-ной лимонной кислоте в высушенных образцах твердой фазы составляет соответственно 44,97-48,32 и 36,45-41,56% отн., что в несколько раз превышает соотношение $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}} : \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ в исходной фосфоритной муке. При низких значениях ЦР:ФС = 3:1 и одинаковых условиях содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ и $\text{CaO}_{\text{усв}}$ в продуктах на 2-3% выше, чем при

ЦР:ФС=6:1. Это связано с тем, что с уменьшением соотношения ЦР:ФС доля переходов усвояемых P_2O_5 и CaO в жидкую фазу увеличивается. С повышением соотношения $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}}$ в циркулирующих растворах общая концентрация P_2O_5 увеличивается до 18,27÷19,6%, а кальциевый модуль снижается до 2,3 (от 2,7 исходного).

Анализ химического состава жидкой фазы показывает, что с повышением исходного соотношения ЦР:ФС (от 3:1 до 6:1) в суспензии содержание азота колеблется в пределах 14,7-14,74% и 8,96-9,31% соответственно при соотношении $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}} = 0,8$ и 0,2, а содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ уменьшается от 2,26% до 0,95 и от 2,14 до 0,72% соответственно. При осуществлении данного процесса одна часть жидкой фазы возвращается на стадию обработки исходного фосфатного сырья, а остальная часть используется в качестве жидкого суспендированного удобрения с содержанием питательных компонентов (N + P_2O_5 + CaO) – 22,1÷29,77%.

3. Изучен процесс аммонизации азотнокислотной вытяжки, полученной разложением предварительно обработанного фосфорита ЦРНАК, а также проведены технологические исследования процесса получения фосфорсодержащих твердых и жидких суспендированных удобрений из продуктов аммонизации азотнокислотной вытяжки фосфоритов Центральных Кызылкумов. Результаты химического анализа жидких и высушенных твердых фаз аммонизированных нитрофосфатнокальциевых пульп показывают, что с повышением pH до 2,6 в жидкой фазе содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ снижается до 1,04%, а влажность пульпы достигает 54,18%, а при pH более 3,2 в жидкой фазе P_2O_5 полностью осаждается и влажность осадка снижается до 48,52%. Относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 в твердом фосфорсодержащем удобрении повышается от 79,14 до 90,94% по трилону Б и от 86,34 до 94,64% по 2%-ной лимонной кислоте. Относительное содержание усвояемого кальция колеблется в интервалах 93,6-96,29%. Соотношение N: P_2O_5 находится в пределах 0,79-1,57, а сумма питательных компонентов – 30,63-37,16%.

Показано, что при промывке твердого осадка водой с соотношением 1:2 содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ в высушенных продуктах повышается до 27,13-30,11%. При этом содержание усвояемой формы P_2O_5 по 0,2М трилону Б составляет 21,8-23,47%, а по 2%-ной лимонной кислоте 22,75-25,23%. Кальциевый модуль в промытых осадках на 0,5-0,7 ниже, чем в непромытых осадках и с повышением pH увеличивается от 1,29 до 1,45.

4. При оптимальных условиях (соотношение $\frac{(NH_4)_2CO_2}{Ca(NO_3)_2}$ и температура), определенных теоретическим анализом взаимных систем Ca^{2+} , $2NH_4^+/(2NO_3^-)$, CO_2 - H_2O , проведены прикладные исследования процесса конверсий нитрата кальция карбонатом аммония в растворах нитрата аммония. Изучено влияние соотношения $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}}$ и концентраций растворов НАК на техноаналитические показатели процесса. Установлено, что с повышением соотношения $N_{\text{аммиач}} : N_{\text{нитрат}}$ от 0,4:0,6 до 0,8-0,2 и снижением концентраций

растворов НАК повышается степень конверсии нитрата кальция и производительность фильтрации влажного карбоната кальция от 80,0 до 99,9% и от 0,6 до 2 т/м² · ч соответственно.

5. Изучены реологические свойства суспензий и растворов в зависимости от Ж:Т = 2-1; N_{аммиач}: N_{нитрат} = 0,8-0,4; 0,2-0,6 и температуры (20-80 °С), образующихся на стадиях: предварительной обработки низкосортных фосфоритов циркулирующим раствором кислых и аммонизированных азотнокислотных вытяжек, образующихся при разложении предварительно обработанного фосфорита азотной кислотой, обработки растворов НАК карбонатом аммония. Полученные данные обобщены в виде номограммы, которая позволяет быстро и точно определить оптимальные технологические параметры процесса графоаналитическими методами. Установлено, что с повышением соотношения раствор : CaCO₃, N_{аммиач}: N_{нитрат} и температуры плотность суспензий снижается прямолинейно, а вязкость -криволинейно. С колебанием перечисленных параметров плотность суспензий колеблется в интервалах 1,272-1,465 и 1,368-1,502 г/см³, а вязкость 1,3-3,78 и 1,49-7,09 сПз соответственно при сумме солей 30-50%.

6. Результаты рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований фазового состава азотнофосфорных и фосфорсодержащих удобрений на основе переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов показали, что основными компонентами NP-удобрений являются дикальцийфосфаты, неразложенные фтор- и гидроксилapatиты, НАК, а фосфорсодержащие удобрения состоят из различных форм дикальцийфосфатов, недоразложенных фтор- и гидроксилapatитов, а также незначительного количества солей НАК.

7. На модельной лабораторной установке определены оптимальные технологические параметры процесса получения одинарных фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений. Найденные оптимальные параметры процесса апробированы на укрупненной установке и действующем оборудовании цеха нитрофоса АО «Самаркандкимё» с выпуском опытной партии продукта в объеме 1000 кг. Предложена принципиальная технологическая схема и рассчитан материальный баланс азотнокислотной переработки низкосортного фосфорита. Техничко-экономические расчеты показывают, что себестоимость полученных фосфорных удобрений в 1,5-2 раза дешевле по сравнению выпускаемым удобрением – нитрофосом.

**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

ALLAMURATOVA AYJAMAL JUMAMURATOVNA

**DEVELOPMENT OF PHOSPHORIC AND NITROGENCALCIUM
FERTILIZERS TECHNOLOGY BASED ON NITRIC ACID PROCESSING
KYZYLKUM PHOSPHORITES**

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN TECHNICS (PhD)**

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/T166

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 (www.ionx.uz) and Information-educational portal of «ZiyoNet» (www.ziynet.uz)

Scientific adviser:

Erkaev Aktam Ulashevich

doctor of technical sciences, professor

Official opponents:

Namazov Shafolat Sattarovich

doctor of technical sciences, professor,
academician

Shamsidinov Isroiljon Turgunovich

doctor of technical sciences, dotsent

Leading organization:

Navoiy State mining institute

Defense will take place on 28 february 2018 at 14⁰⁰o'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 3). Address: 77-a, Mirzo Ulugbek street, 100170, Tashkent. tel.: (99871) 262-56-60.

Abstract sent out on 17 of february 2018 year
(mailing report No 3 from 17 february 2018 year)

B.S.Zakirov

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

D.S.Salihanova

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

S.Tukhtaev

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is development of wasteless technology for obtaining phosphoric and liquid nitrogencalcium fertilizers and chemical precipitated calcium carbonate based on nitric acid processing low grade Central Kyzylkum phosphorites

The objects of the research: low grade Central Kyzylkum phosphorites, calcium and ammonium nitrate, nitric acid, ammonia gas, phosphoric and liquid nitrogencalcium fertilizers.

The scientific novelty of dissertational research consists in the following:

It was revealed that concentration and temperature ranges of equilibrium solid phases existences in the heterogeneous phases equilibrium in the aqueous systems with concern of ammonium and calcium nitrate, carbonate, and phosphate.

It was found that optimal conditions for reducing calcium module of calcareous phosphorites by CAN solution with simultaneous obtaining suspended fertilizers;

It was determined that optimal conditions of calcium nitrate conversion in carbon and ammonium salts with obtaining recycled solution of ammonium nitrate and chemical activated calcium carbonate.

Implementation of the research results based on obtaining findings on nitric acid processing Central Kyzylkum phosphorite:

it was submitted that patent by Agency of intellectual property of the Republic of Uzbekistan (№IAP 05335 «Method for processing high calcareous phosphorites») for complex processing raw phosphorites on phosphorus containing and liquid nitrogencalcium fertilizers;

technology for obtaining unary phosphoric fertilizers kind of precipitate and liquid nitrogencalcium fertilizers was introduced at JSC «Uzkimyosanoat» Certificate №01/3-401 П by AO «Uzkimyosanoat» on January 29, 2018). Implementation of the technology allowed to process any low grade calcareous phosphorite with large economic efficiency and will give the possibility of concentrated phosphoric and liquid fertilizers production.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, the list of references and applications. The volume of the dissertation is 122 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; scientific articles)

Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)

1. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Тоиров З.К. Фосфоконцентрат из рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2009. - №4. - С. 16-20. (02.00.00; №3);
2. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х. Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2009. - №5. - С. 53-56. (02.00.00; №6);
3. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. Обогащение высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов с помощью растворов нитратных солей // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2010. - №5. - С. 57-60. (02.00.00; №8);
4. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. Технологический контроль основных параметров переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2010. - №6. - С. 19-23. (02.00.00; №10);
5. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Реймов А.М. Технологические исследования получения фосфорсодержащих удобрений из азотнокислотной вытяжки фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2011. - т.88. - №3. - С. 109-114. (02.00.00; №21);
6. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М. Рентгенографические исследование фазового состава фосфорсодержащих удобрений из азотнокислотной вытяжки фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2016. - №3. – С. 9-11. (02.00.00; №3);
7. Allamuratova A.J., Erkaev A.U., Reymov A.M. Conversion of Calcium Nitrate Solution Obtained from Kyzylykum Phosphorite with Ammonium Carbonate // American Chemical Science Journal. – USA, 2016. – Issue 4. – Volume 16. – pp. 1-6. (02.00.00; №2);
8. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М., Бауатдинов С. Применение диаграммы растворимости взаимной системы $\text{Ca}^{2+}/2\text{NH}_4^+ // 2\text{NO}_3^-, \text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при конверсии нитрата кальция // Вестник Каракалпакского отделения АН РУз. – Нукус, 2016. - №4. – С. 26-31. (05.00.00; №19);
9. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М. Изучение растворимости взаимной системы $\text{Ca}^{2+}/2\text{NH}_4^+ // 2\text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2016. - №5. – С. 19-27. (02.00.00; №6);
10. Алламуратова А.Ж. Плотность и вязкость карбонатсодержащих суспензий, образующихся при конверсии нитрата кальция // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – Новосибирск, 2016. - №12 (30). - С. 36-39. (02.00.00; №1);

11. Патент РУз № IAP 05335. Способ переработки высококарбонизированных фосфоритов / Эркаев А.У., Якубов Р.Я., Алламуратова А., Тоиров З.К. // Опубл. 04.01.2017. – Бюллетень №2.

II-бўлим (II-часть; part II)

12. Алламуратова А.Ж., Кучаров Б.Х., Эркаев А.У. Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2010. -№4. - С. 97-100.

13. Эркаев А.У., Алламуратова А.Ж., Тоиров З.К., Усербаева С.К., Нормаматов Ф.Х. Разработка рациональных методов переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов // Тез. докл. региональной Центрально-Азиатской Межд. конф. по химической технологии, Ташкент 6-8 июня 2007г – Москва, ЛЕНАНД, 2007, том. 5. - С. 66-68.

14. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Шарипова Х.Т. Реологические свойства циркулирующих растворов азотнокислотного обогащения высококарбонизированных фосфоритов Центральных Кызылкумов // Сб. мат. Респ. науч.-техн. конф. посвящ. 75-летию ИОНХ АН РУз: «Достижения и перспективы комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана». 7-8 октября 2008. – Ташкент, 2008. - С. 169-172.

15. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. Технология обогащения высококарбонатных фосфоритов с помощью циркулирующих растворов нитратных солей // Мат. Межд. научн.-практ. конф. «Основные проблемы естествознания: пути и перспективы их решения». – Актобе, 2009. – С. 184-185.

16. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. Разработка метода контроля основных технологических параметров азотнокислотного обогащения низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов // Тез. Респ. научн.-практ. конф. «Наука Каракалпакстана: вчера, сегодня, завтра», посвященной 50-летию Каракалпакского отделения АН РУз. Нукус, 2009. – С. 9.

17. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. К вопросу переработки высококарбонатных фосфоритов с помощью растворов нитратных солей // Мат. Межд. научн.-техн. конф.: «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». 12-14 мая 2010. – Навои, 2010. – С. 166-167.

18. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. Исследование процесса аммонизации азотнокислотной вытяжки Кызылкумских фосфоритов // Мат. Респ. научн.-практ. конф.: «Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан». 16-17 марта 2011. – Нукус 2011г. - С. 134.

19. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У. Переработка низкосортных Кызылкумских фосфоритов на фосфорсодержащие удобрения // Сб. мат. Респ. научн.-техн. конф.: «Разработка эффективной технологии получения

минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике». 25-26 ноября 2010. – Ташкент 2010г. – С. 21-22.

20. Алламуратова А.Ж. Получение фосфорсодержащих удобрений на модельной лабораторной установке // Тр. XXI научн.-техн. конф. молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. - Том 1. 1-5 мая 2012. – Ташкент 2012. - С. 11-12.

21. Алламуратова А.Ж. Эркаев А.У., Тоиров З.К., Кучаров Б.Х., Нурмуродов Т.И., Реймов А.М., Сайимова М.Ш. Растворимость взаимных систем $\text{Ca}^{2+}/2$, NH_4^+ // NO_3^- , HCO_3^- - H_2O // Мат. Респ. науч. – техн. конф.: «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли». Навои, 14-15 июня 2012. - С. 345-346.

22. Алламуратова А.Ж. Рентгенографические исследования фазового состава продуктов азотнокислотной переработки низкосортного фосфатного сырья // Материалы Респ. науч.-техн. конф. молодых ученых: «Научный прогресс и инновационное развитие экономики». Ташкент, 5 декабря 2012. - С. 163-164.

23. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М. Исследование фазового состава продуктов азотнокислотной переработки фосфатного сырья ИК-спектроскопическим методом // Материалы Межд. науч.-практ. конф.: «Актуальные проблемы отраслей химической технологии». Бухара, 10-12 ноября 2015. – С. 91-93.

24. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М., Нурмуродов Т.И., Хуррамов Н.И. Изучение теоретических основ азотнокислотной переработки фосфатного сырья Центральных Кызылкумов // Мат. VIII-Межд. научн.-техн. конф.: «Горно-металлургический комплекс: Достижения, проблемы и современные тенденции развития». Навои, 19-21 ноября 2015. – С. 400-401.

25. Алламуратова А.Ж., Эркаев А.У., Реймов А.М., Ахмаджонов А.А. Исследование процесса конверсии нитрат-аммонийно-кальциевых растворов углекислым аммонием // Мат. Межд. научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности проблемы отраслей химической технологии». Ташкент, 15-16 ноября 2016. - С. 279-280.

26. Алламуратова А.Ж. Реологическая характеристика карбонатсодержащих суспензий // Материалы Респ. науч.-техн. конф. «Горно-металлургический комплекс: Достижения, проблемы и перспективы инновационного развития». Навои, 2016. – С. 398.

27. Алламуратова А.Ж., Ахмаджонов А.А., Эркаев А.У., Реймов А.М. Исследование процесса аммонизации азотнокислотной вытяжки фосфорита Центральных Кызылкумов // Сб. тези. респ. научн. конф. молодых ученых «Высокотехнологические разработки в производстве». – Ташкент, 14 декабря 2016. – С. 45-46.

28. Allamuratova A.J., Erkaev A.U., Reymov A.M. Technology for production of phosphorus containing fertilizers from Central Kyzylykum phosphorite // Conference papers of the 14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues: May 25-26, 2017, Kaunas, Lithuania. – pp. 348-353.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида тахрирдан ўтказилди.

**Бичими 84x60 1/16. «Times New Roman» гарнитураси рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи 2,75. Адади 100. Буюртма № 28.**

**«ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилди.
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13-уй**