

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ҚУРИЛИШ ИНСТИТУТИ**

**ТУРАЕВ ЗОКИРЖОН**

**МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИ АСОСИДА  
МИКРОЭЛЕМЕНТЛИ ОДДИЙ ФОСФОРЛИ ВА МУРАККАБ  
ЎҒИТЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

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

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)**  
**Content of the abstract of dissertation doctor of science (DSc)**

**Тураев Зокиржон**

Марказий Қизилкум фосфоритлари асосида микроэлементли оддий  
фосфорли ва мураккаб ўғитлар олиш технологиясини яратиш ..... 3

**Тураев Зокиржон**

Разработка технологии одинарных фосфорных и сложных  
удобрений с микроэлементами на основе фосфоритов  
Центральных Кызылкумов ..... 29

**Turayev Zokirjon**

Development of technology for single phosphorus and complex  
fertilizers with microelements based on phosphorites of the Central  
Kyzylkum ..... 55

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works ..... 59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ҚУРИЛИШ ИНСТИТУТИ**

**ТУРАЕВ ЗОКИРЖОН**

**МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИ АСОСИДА  
МИКРОЭЛЕМЕНТЛИ ОДДИЙ ФОСФОРЛИ ВА МУРАККАБ  
ЎҒИТЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

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

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАН ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.2.DSc/T336 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация иши Наманган муҳандислик-қурилиш институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) ва «Ziyonet» Ахборот таълим порталида ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:** **Шамшидинов Исраилжон Тургунович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:** **Намазов Шафоат Саттарович**  
техника фанлари доктори, профессор,  
академик

**Реймов Аҳмед Мамбеткаримович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Нурмуродов Тулкин Исамуродович**  
техника фанлари доктори, доцент

**Етакчи ташкилот:** **Фарғона политехника институти**

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «6» сентябрь 2021 йил соат 10:00 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](mailto:ionxanruz@mail.ru)).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (4 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60).

Диссертация автореферати 2021 йил «22 июнь» куни тарқатилди.  
(2021 йил «22» июнь даги 4 — рақамли реестр баённомаси).



**Б.С. Закиров**

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

**Д.С. Салиханова**

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

**С.А. Абдурахимов**

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

## КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда деҳқончиликка яроқли ерларнинг камаяётгани ва сайёра аҳолисининг тобора кўпаяётгани туфайли озиқ-овқат маҳсулотлари таъминоти биринчи даражали вазифа бўлиб бормоқда. Бунда қишлоқ хўжалиги амалиётига жадал технологияларни татбиқ этиш ва қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари сифатини яхшилаш ҳосилдорликни оширишнинг бош йўналиши ҳисобланади. Агросаноат ишлаб чиқаришини самарали минерал ўғитлар, ўсимликларни ҳимоялаш воситалари, ўсимликларнинг ўсиши ва ривожланиши стимуляторлари, микроэлементлар билан таъминлаш ҳам шулар қаторига кирилади. Қишлоқ хўжалиги экинлари ҳосилдорлигини янада оширишни нафақат азот, фосфор ва калий меъёрини ошириш орқали, балки бир қатор микроэлементли ўғитларни қўллаш катта аҳамиятга эга.

Дунёда микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқаришни тобора ошириш ва қўлланилаётган микроэлементлар турлари ассортиментини кенгайтириш, қишлоқ хўжалигини микроэлементли ўғитлар билан таъминлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада микроэлементли оддий фосфорли ва мураккаб ўғитлар олишнинг самарали усуллари ишлаб чиқиш; микроэлемент тузлари, ишлатилган катализаторлар, рангли металлургиянинг оралиқ маҳсулотлари ва чиқиндиларини ўғитлар ишлаб чиқариш шароитида кузатилган ҳолатларини ҳамда уларни тайёр маҳсулотнинг физик-кимёвий хусусиятларига таъсирини асослашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда Марказий Қизилқум фосфоритларидан оддий ва мураккаб фосфорли ўғитлар олиш соҳасида бир қатор инновацион ишланмаларни амалиётга татбиқ этишда яхши илмий-амалий натижаларга эришилмоқда. 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида “юқори технологик қайта ишлаш тармоқларини, биринчи навбатда, маҳаллий хомашё ва йирик саноат чиқиндиларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматга эга тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни жадал ривожлантириш”га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган<sup>1</sup>. Бу борада, жумладан ишлаб чиқаришда ишлатилган саноат катализаторларини, рангли металлургия оралиқ маҳсулотлари ва чиқиндиларини қамраб олган ҳолда микроэлементли оддий ва мураккаб ўғитлар олиш технологияларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармон

ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4256-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга мазкур диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи<sup>2</sup>.** Фосфорли хом ашёлардан турли хил фосфорли ва мураккаб ўғитларни олишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан Florida Industrial and Phosphate Research Institute (АҚШ), Engineering Dobersek GmbH (Германия), Fertilizer Research Center (Польша), University of Science and Technology (Хитой), The Chemical Society of Japan (Япония), Department of Mining & Metallurgical Engineering (Эрон), Department of Chemistry (Ҳиндистон), Department of Chemical Engineering (Иордания), «ФосАгро-Череповец» АЖ қошидаги «Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот институти» АЖ (Россия), Санкт-Петербург давлат технология университети (Россия), Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Умумий ва ноорганик кимё институти (Ўзбекистон), Тошкент кимё-технология институти (Ўзбекистон), Наманган муҳандислик-қурилиш институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Микроэлементли минерал ўғитлар олишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида бир қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: минерал ўғитлар таркибидаги микроэлементлар миқдорининг меъёрини аниқлаш, микроэлемент тузлари эритмасини доначаларга чанглатиш, уларни суюқ комплекс ўғитларда эритиш орқали амалга ошириш технологияси ишлаб чиқилган (Florida Industrial and Phosphate Research Institute, АҚШ); рухли ўғитлар, асосан, донадорлаш босқичида рухли суспензия ёки эритма билан киритиш орқали олиш технологияси яратилган (University of Science and Technology, Хитой); мис, рух, марганец, борат кислотасининг тоза тузлари ўрнига таркибида микроэлементлар бўлган турли хил шлаклардан фойдаланиш технологияси яратилган («ФосАгро-Череповец» АЖ қошидаги «Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот институти» АЖ, Россия); Германияда таркибига металл кукуни ҳолатидаги мис, латунь ёки бодроксимон мис (98% Cu) киритилган мураккаб НРК-

---

<sup>2</sup> Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <http://www.fipr.state.fl.us>; <https://www.dobersek.com/ru>; <http://www.ins.pulawy.pl>; <http://en.ustc.edu.cn>; <http://www.chemistry.or.jp/en>; <http://dmpe.aut.ac.ir>; <http://www.chemistry.iitkgp.ac.in>; <http://www.just.edu.jo>; <http://www.niuif.ru>; <https://spb.ucheba.ru>; <https://www.ionx.uz> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

ўғитлар олинган (Engineering Dobersek GmbH, Германия).

Дунёда эрийдиган хелатлар кўринишидаги турли хил микроэлементлар аралашмасини олиш бўйича бир қатор, жумладан, куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан NPK-ўғитларни хелат тарзидаги микроэлементлар комплекси билан бойитиш усулларини яратиш; ўсимликларни илдизидан ташқари озиклантириш, уруғларга экиш олдидан ишлов бериш учун, сувда эрийдиган ва секин таъсир кўрсатадиган шаклдаги зичланган таблетка тарзидаги сувда эрувчан шаклдаги турли хил микроэлементлар аралашмасини яратиш; фосфорли оддий ва мураккаб ўғитлар олишда ҳосил бўладиган микроэлементлар бирикмаларини физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Турли хил тузлар ва таркибида микроэлементлар бўлган саноат чиқиндиларидан микроэлементли ўғитлар олиш бўйича тадқиқотлар билан Набиев М.Н, Федюшкин Б.Ф., Тўхтаев С., Осичкина Р.Г., Маннанова Р.А., Адилова М.Р., Усманов И.И., Таджиев С.М., Шамшидинов И.Т., Гумбатов М.О. ва бошқалар шуғулланишган.

Каталымов М. В., Пейве Я.В., Анспок П. И., Bortels H., Viets E. G, Потатуева Ю.А., Шегров Л.Н. лар томонидан ўтказилган тақиқотлар, асосан микроэлементларнинг турли хил бирикмаларини олиш, уларнинг тавсифларини ўрганиш, асосий кўллаш учун тупроққа микроэлементлар киритиш меъёрларини белгилаш, экишдан олдин уруғларга ишлов бериш, ўсимликларни илдиздан ташқари озиклантириш, улардан турли хил экинлар ва тупроқ турларидан фойдаланиш бўйича илмий асосланган тавсиялар ишлаб чиқиш, микроэлементларнинг хомашё базаси ва улар классификациясини кенгайтиришга йўналтирилгандир.

Микроэлемент тузлари эритмаларини донадор заррачаларга пуркаш орқали микроэлементлардан фойдаланиш бўйича ишлаб чиқилган усуллар агрокимёвий нуқтаи назардан самарали бўлмайди, бунда микроэлементлар тупроқда бир текисда тақсимланмайди, улар сувда эрийдиган шаклда бўлиб, суғориш суви билан ювилиши натижасида сув ҳавзаларини ифлослантиради. Бу борада минерал ўғитларнинг компонентларини қамраб олган мураккаб тизимларда турли хил микроэлементлар ҳолатини, уларнинг комплекс ўғитлар таркибида ўзлашувчанлигини ўрганиш, микроэлементли янги турдаги ўғитлар олиш бўйича фундаментал ва амалий тадқиқотларни кенгайтириш зарур бўлади.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Наманган муҳандислик-қурилиш институти илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №ИТД-12-15 «Кўшалок суперфосфат туридаги ўғитлар олишда паст навлардаги маҳаллий фосфоритлар ва микроэлементли саноат чиқиндиларидан фойдаланиш» мавзусидаги амалий лойиха доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** Марказий Қизилкум фосфоритлари асосида микроэлементли оддий фосфорли ва мураккаб ўғитлар олиш технологиясини яратишдан иборат.

### **Тадқиқотнинг вазифалари:**

сульфат кислота эритмалари, термик ва экстракцион фосфат кислоталар, нитрат-фосфатли эритмалар билан рангли металлургиянинг иккиламчи хомашёларидан (мисли чанг, рух буғланмалари) ҳамда ишлатилган (НТК-4, ГИАП-10 ва рух ацетат) катализаторлардан мис ва рухни ажратиб олишга турли хил омилларнинг (Қ:С нисбати, жараён давомийлиги, ҳарорат, концентрация) таъсирини ўрганиш;

ҳисоблашнинг қиёсий термодинамик усуллари ёрдамида мис, рух, кобальт, никель ва марганец фосфатларининг стандарт энтальпияси, энтропияси ва иссиқлик сиғими қийматларини аниқлаш ва микроэлементларнинг сульфатли тузлари ва фосфорли ўғитлар компонентлари орасида содир бўладиган реакцияларнинг бориш шарт-шароитларини тадқиқ қилиш;

аммофос ва нитроаммофос олиш шароитида аммонийланган фосфат кислотали ва нитрат-фосфатли эритмалар рН қийматининг микроэлементлар ҳолатига таъсирини тадқиқ қилиш;

микроэлементларнинг сульфатли тузларининг нитроаммофос таркибий қисмлари билан ўзаро таъсирини ўрганиш;

фосфат кислота ва монокальцийфосфат эритмаларида микроэлементлар сульфатларининг эрувчанлиги ва ўзаро таъсирини ўрганиш;

фосфорли оддий ва мураккаб ўғитлар олишда ҳосил бўладиган микроэлементлар бирикмаларини физик-кимёвий тадқиқ қилиш;

фосфатли Марказий Қизилқум фосфатли хомашёсини фосфат кислотали парчалаш жараёнига микроэлементлар сульфатли тузларининг таъсирини тадқиқ қилиш;

аммонийланган кўшалок суперфосфат олиш шароитида микроэлементларнинг ҳолатларини ўрганиш;

микроэлементли азот-фосфорли мураккаб ўғитлар ва кўшалок суперфосфат олишнинг технологик схемаларини ишлаб чиқиш;

тажриба-саноат ва саноат ишлаб чиқариши шароитида азот-фосфорли мураккаб ўғитлар олишнинг яратилган технологияларини синовдан ўтказиш;

таркибида микроэлементлар бўлган фосфорли оддий ва мураккаб ўғитлар ишлаб чиқариш ва улардан фойдаланишнинг иқтисодий ва агрокимёвий самарадорлигини баҳолаш.

**Тадқиқотнинг объекти** – Марказий Қизилқум фосфоритлари, термик фосфат кислотаси, экстракцион фосфат ва сульфат кислоталар, нитрат-фосфатли эритмалар, газсимон аммиак, микроэлементларнинг бирикмалари, ишлатилган саноат катализаторлари, рангли металлургия оралик маҳсулотлари.

**Тадқиқотнинг предмети**ни микроэлементли концентранган оддий ва мураккаб азот-фосфорли ўғитлар технологияси, ишлатилган саноат катализаторларидан, рангли металлургия саноати оралик маҳсулотлари ва чиқиндиларидан микроэлементларни ажратиб олиш ташкил этади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишида кимёвий, физик-кимёвий (рентгенофаза таҳлили, ИҚ спектроскопия, термогравиметрия,



нурланишнинг электрон спектрлари) ҳамда тажриба маълумотларини статистик қайта ишлаш усулларидадан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

сульфат кислота эритмалари, термик ва экстракцион фосфат кислоталари ҳамда нитрофосфат эритмалари билан ишлатилган саноат катализаторлари (НТК-4, ГИАП-10, рух ацетатли), рангли металлургия оралиқ маҳсулотлари (мисли чанг, рух буғланмаси) ва чиқиндиларидан микроэлементларни ажратиш олиш жараёнларининг энг мақбул шароитлари аниқланган;

илк бор турли усуллар билан мис, рух, кобальт, никель ва марганец фосфатларининг термодинамик тавсифлари ҳисоблаб чиқилган ва улар сульфатли тузларининг аммофос ҳамда қўшалок суперфосфат таркибий қисмлари билан ўзаро таъсирлашишдан микроэлементлар дигидро- ва гидрофосфатларининг ҳосил бўлиши мумкинлиги аниқланган;

фосфат кислотали ва нитрофосфат эритмаларидаги микроэлементлар ҳолатларига аммонийлаш даражаси (рН) нинг таъсири аниқланган, рН муҳитига боғлиқ ҳолда микроэлементларнинг  $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{MeHPO}_4$  ва  $[\text{Me}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$  тарзида мавжуд бўлиши исботланган;

микроэлементларнинг сульфатли тузлари нитроаммофос таркибий қисмлари билан ўзаро таъсирлашиши натижасида  $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  бирикмаларини ҳосил қилиши асосланган;

илк бор таркибида микроэлементлар бўлган фосфат кислотасини, нитрат ва фосфат кислоталари аралашмасини аммонийлаш жараёнида ҳосил бўладиган  $\text{Me}(\text{NH}_3)\text{HPO}_4$  ва  $[\text{Me}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$  умумий формулани микроэлементли бирикмалар амингидрофосфатлар ва моноакваамингидрофосфатлар қоришмасининг тузилиши аниқланган, уларнинг ҳосил бўлиши инфрақизил ва диффузион нурланишнинг электрон спектрлари асосида исботланган;

илк бор мис сульфатнинг фосфат кислотали эритмаларидан янги  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  бирикмаси ажратиш олиш ва физик-кимёвий усуллар ёрдамида унинг мавжудлиги аниқланган;

илк бор  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  системасини ўрганилганда  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  таркибли янги бирикма ҳосил бўлади, у ажратиш олиш ва физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан аниқланган;

сувли эритмаларда микроэлементлар сульфатли тузларининг монокальцийфосфат билан ўзаро таъсири монокальцийфосфатнинг гидролизланиши ва кальций сульфатнинг дигидрати ҳамда микроэлементли гидрофосфатларнинг ҳосил бўлиши билан бирга кечиши исботланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари:**

азот-фосфорли ўғитлар – микроэлементли аммофос, нитроаммофос ва аммонийлашган қўшалок суперфосфат олишнинг технологик схемалари ишлаб чиқилган;

МҚ фосфоритлари асосида таркибида мис бўлган аммонийланган қўшалок суперфосфат олиш технологияси яратилган;

микроэлементлар ва аммоний нитрат билан фаоллаштирилган 35%  $P_2O_5$  гача буғлатилган ЭФКда МК фосфоритларини парчалаш йўли билан микроэлементли азот-фосфорли ўғитларнинг олиш технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Кимёвий ва физик-кимёвий тадқиқотлар натижалари ишлаб чиқилган технологияларни саноат ишлаб чиқариши шароитидаги қурилмаларда синовдан ўтказилганлиги билан тасдиқланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти унинг мамлакат иқтисодиёти учун муҳим бўлган маҳсулотлар – ишлатилган саноат катализаторлари рангли металлургия оралиқ маҳсулотлари ва чиқиндиларидан фойдаланиб таркибида мис, рух, кобальт, никель ва марганец микроэлементлари бўлган фосфорли оддий ва азот-фосфорли мураккаб ўғитлар олиш учун илмий асос яратганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ишлатилган саноат катализаторлари, рангли металлургия оралиқ маҳсулотлари ва чиқиндиларидан микроэлементларни ажратиб олиш технологиясини ҳамда таркибида микроэлементлар бўлган фосфорли оддий ва азот-фосфорли мураккаб ўғитлар ишлаб чиқариш технологияларини ишлаб чиқилганлиги, ишлаб чиқарилган технологияларни ўғитларнинг тажриба намуналарини яратиш орқали саноат ишлаб чиқаришга асос бўлиб хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Марказий Қизилқум фосфоритлари асосида микроэлементли оддий фосфорли ва мураккаб ўғитлар олиш технологиясини яратиш аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

мураккаб азот-фосфорли ўғит олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№ IAP 05912, 2019 й.). Натижада, ЭФК ва аммоний нитрат билан фаолланган ЭФКни карбонатли хомашёлар билан нейтраллаш, суспензияни буғлатиш, донадорлаш ва қуриштириш орқали концентрацияланган кальций ва магнийфосфатли ўғитлар олиш имконини берган;

ишлатилган саноат катализаторларидан, рангли металлургия саноат ишлаб чиқаришининг оралиқ маҳсулотларидан ва чиқиндиларидан микроэлементларни ажратиб олиш ва таркибида микроэлементлар бўлган азот-фосфорли ўғитлар ишлаб чиқариш технологияси “Qo‘qon superfosfat zavodi” АЖнинг «2021-2030 йиллар амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган (Ўзкимёсаноат АЖнинг 2020 йил 28 декабрдаги 14-6031-сон маълумотномаси). Натижада, пахта ўсимлигини ҳосилдорлигини 2-3 центнерга ошириш имконини беради;

минерал ўғитлар ишлаб чиқариш технологиясига оид маълумотлар ва хулосалар бакалавр ва магистрлари учун “Мураккаб ўғитлар ишлаб чиқариш назарияси ва технологик ҳисоблар” фанидан ўқув қўлланма тайёрлашда фойдаланилган (Нашр рухсатномаси, 13.03.2013 й.; № 82-089). Натижада, мазкур ўқув қўлланмаси микроэлементли минерал ўғитлар олиш

технологияси соҳасида талабалар билимларини бойитишга ва мустаҳкамлашга хизмат қилган.

**Тадқиқот натижалари апробацияси.** Ушбу тадқиқот натижалари 10 та халқаро ва 13 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 34 та илмий иш чоп этилган, шулардан, 1 та монография чоп этирилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 9 та илмий мақола, жумладан, 3 таси республика ва 6 таси хорижий журналларда нашр этилган ҳамда 1 та ихтирога патент олинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 186 бетни ташкил қилади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида мавзу бўйича тадқиқотлар ўтказишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари белгиланган, тадқиқотнинг республикада фан ва технология ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги, илмий янгилик ва амалий натижалар баён этилган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Таркибида микроэлемент бўлган фосфорли оддий ва мураккаб ўғитлар ишлаб чиқаришнинг ҳозирги замон ҳолати”** деб номланган биринчи бобида микроэлементларнинг ўсимликлар ҳаётидаги ўрни, тупроқ таркибида мавжудлиги, оддий фосфорли ва мураккаб азот-фосфорли ўғитлар таркибидаги ҳолати, микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқаришнинг ҳозирги даражаси, уларни олиш усуллари баён қилинган. Адабиёт манбаларини танқидий таҳлил қилиш асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган.

**“Рангли металлургия иккиламчи маҳсулотлари, ишлатиб бўлинган катализаторлар ва саноат чиқиндиларидан микроэлементларни ажратиб олиш жараёнини тадқиқ қилиш”** деб номланган иккинчи боб микроэлементларни кислородли алангали эритиш печи чангидан, рух буғланмаларидан, ГИАП, НТК-4 туркумидаги ишлатилган саноат катализаторларидан ва рух ацетатли катализатордан ажратиб олиш жараёнини ўрганишга бағишланган.

Микроэлементли ўғитлар ишлаб чиқаришнинг ҳозирги даражаси қишлоқ хўжалигининг уларга бўлган эҳтиёжини қондирмайди. Қишлоқ хўжалигининг микроўғитлар билан етарли даражада таъминланмаслигининг сабаби, асосан, талаб қилинадиган миқдор ва арзон микроэлементли хом ашёларнинг етишмаслигидан иборатдир.

Шу муносабат билан мазкур иш микроэлементлар хомашё базасини

кенгайтириш, уларнинг арзон ва ишлатилиши қулай хом ашё манбаларини излаб топиш имкониятларини ўрганишга қаратилган. Рангли металлургия, кимё ва бошқа соҳалардаги саноат чиқиндилари, шунингдек ишлатилган саноат катализаторлари шундай манбалардан ҳисобланади.

Мис, рух микроэлементларини нитрат (10, 40%), сульфат (7, 12, 15, 23, 65, 92%), термик (10, 19, 25, 32%  $P_2O_5$ ) ва экстракцион фосфат кислота эритмалари билан турли омилларга боғлиқ ҳолда ишлатилган саноат катализаторлари, рангли металлургия чиқиндилари ва оралик саноат маҳсулотларидан ажратиб олиш даражаси ўрганилди.

ТФК концентрациясининг КФПнинг электро филтрлари чангидан мис ажратиб олиш даражасига таъсирини ўрганиш натижалари кислота концентрациясининг  $P_2O_5$  бўйича 8,86% дан 43,3 гача кўтарилиши билан уни эритмадаги ажралиш даражасининг 48,9% дан 99,8% гача ўсишини кўрсатди. Бунда, Қ:С=1:10 да таркибида 18,1%  $P_2O_5$  бўлган ТФК дан фойдаланилганда, ҳарорат  $90^{\circ}C$  ва жараённинг давомийлиги 30 минут бўлганда, ажралиш даражаси 68,5% ни, бу шароитда ЭФКда 82,3% ни ташкил қилади.

$20^{\circ}C$  ҳароратда ва жараённинг давомийлиги 60 минут бўлганида Қ: С нинг 1:5 дан 1:20 гача ўсишида, ТФК да мисни ажралиш даражаси 50,4% дан 61,4%гача, ЭФК да 60,3% дан 71,4% гача гача кўтарилади. Ҳароратнинг ошиши ТФКга ажралиш даражасига деярли таъсир қилмайди ва  $50-90^{\circ}C$  ҳароратда 67,1-68,5% ни ташкил қилади.

Сульфат кислота концентрациясининг 7 дан 15% гача кўтарилиши мисни ажратиб олиш даражасини 50,7% дан 53,3% гача оширишга ёрдам беради. Концентрацияни янада ошириш ажралиш даражасининг пасайишига олиб келади. Қ:С нисбати ва жараённинг давомийлиги ажралиш даражасига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Қ:С ортиши билан сульфат кислотасини (8%)  $20^{\circ}C$  ҳароратда ва жараён давомийлиги 30 минут бўлганда рух буғланмасидан рухни ажралиш даражаси Қ:С=1:5 да 72,0% дан Қ:С=1:10да 99,8% гача ошади. Қ:С=1:5да ва ҳароратнинг  $20^{\circ}C$  дан  $90^{\circ}C$  гача кўтарилишида, рухни ажралиш даражаси 99,7% гача кўтарилади. Рух буғланмасидан 18,1%  $P_2O_5$  ли ТФК га рухни ажралишда Қ:С кўпайиши Қ:С=1:5 да 21,9% дан Қ:С=1:20 да ажралиш даражасини 88,4% гача оширади.

Жараённинг дастлабки 30 ва 60 дақиқа давомийлиги сезиларли даражада таъсир кўрсатиб, ажралиш даражасини мос равишда 80,3% ва 85,2% гача оширади. Ушбу шароитда ЭФКга ажралиш даражаси 96,0% ва 97,3% ни ташкил қилади.

Қ:С=1:10 да ишлатилган ГИАП-10 катализаторидан рухни ажралиш жараёни давомийлиги 15 минутда ва  $25^{\circ}C$  ҳароратда, ЭФК эритмасига 71,7%, рух ацетатидан 88,7% рух ва НТК-катализаторидан 39,3% мис ўтади. ГИАП-10 катализаторидан рухнинг асосий қисми дастлабки 15 дақиқада ажралади, бунда НТК-4 катализаторидан мис учун эса у сезиларли таъсир кўрсатади.

Қаттиқ ва суюқ фазаларнинг нисбати эритмадаги микроэлементларнинг концентрациясига сезиларли таъсир кўрсатади. ЭФК нормасининг тўрт баробар кўпайиши ГИАП-10 катализаторидан эритмадаги рух

концентрациясини 101,4 г/л дан 29,6 г/л гача ва шу ҳолатда НТК-4 катализаторидан мисни 47,9 г/л дан 15,6 г/л гача камайтиради.

ЭФК нинг НФР билан алмаштирилиши рух ацетат катализаторидан рухнинг ўтиш даражасини 6-12% га оширишга имкон беради, шу билан бирга сарфланган ГИАП-10 ва НТК-4 катализаторларидан мис ва рухни ажралишиш даражаси кескин пасаяди ва 20% дан ошмайди.

**“Микроэлементлар сульфатли тузларининг фосфорли ва комплекс ўғитлар таркибий қисмлари билан ўзаро таъсирини физик-кимёвий тадқиқ қилиш”** деб номланган учинчи боб мис, рух, кобальт, никель ва марганец фосфатларининг термодинамик хусусиятларини, оддий ва мураккаб азот-фосфорли ўғитларни олиш шароитида уларнинг ҳолатларини, ўғит ишлаб чиқариш жараёнининг технологик параметрларининг микроэлементли бирикмалар таркибига таъсирини ўрганишга бағишланган.

Мис, рух, кобальт, никель ва марганец фосфатларнинг термодинамик хусусиятларини баҳолашда кальций фосфатларининг ҳосил бўлиш стандарт иссиқлиги ва энтропиясининг экспериментал йўл билан топилган қийматлари асос қилиб олиниб, қиёсий ҳисоблаш усуллари қўлланилди. Мис, рух, кобальт, никель ва марганец бирикмаларининг ҳосил бўлишининг стандарт иссиқлиги М.Х. Карапетьянц ва "фарқларнинг доимийлиги" усули билан аниқланди.

Микроэлементлар фосфатларининг стандарт энтропиясини ҳисоблаш учун реакция иссиқлиги кимёвий мойиллик ўлчови ҳисобланган Бертло принципига асосланиб Н.Н. Дрозин усулини, шунингдек М.Х. Карапетьянц ва Келлининг ионли қўшимчалар (инкриментлар) тизими қўлланилди. Турли усуллар билан олинган термодинамик константалар бир-бирига мос тушади. Микроэлементлар фосфатларининг иссиқлик сиғими, моддаларнинг юқори ҳароратли иссиқлик сиғимларини уларнинг стандарт энтропиясининг қиймати бўйича ҳисоблаш имконини берадиган Н.А. Ландия усули билан аниқланди (1-жадвал).

Микроэлементлар фосфатларининг энтальпиялари, энтропиялари ва иссиқлик сиғимларини аниқлаб, мис, рух, кобальтнинг сульфатли тузларини фосфат кислотаси ва кальций дигидрофосфати билан ўзаро таъсири эҳтимоллиги бўйича термодинамик ҳисоблашларни ўтказилди.

Ҳисоблашлар натижалари шуни кўрсатдики, 25°C ҳароратда микроэлементларнинг сульфатлари фосфат кислотаси ва кальций дигидрофосфати билан мис, рух, кобальт гидрофосфатларини ҳосил қилади.

Кальций гидрофосфати билан ўзаро таъсирда микроэлементларнинг дигидрофосфатлари ҳосил бўлиши мумкин, аммо микроэлементлар гидрофосфатларининг ҳосил бўлиши  $\Delta G$ , дигидрофосфатларининг ҳосил бўлиши  $\Delta G$  дан кичиклигидан гидрофосфатларнинг шаклланиш эҳтимоли юқорироқдир.

Фосфат кислотаси ва нитрофосфат эритмаларидаги сульфат тузлари ва микроэлементлар оксидларини газсимон аммиак билан нейтраллаш даражасига қараб ҳолатини ўрганиш орқали мисли эритмани  $pH = 1,2-1,7$  гача аммонийланганда фаза таркибини ўзгармаслиги аниқланди.

## Микроэлементлар фосфатларининг ҳосил бўлиши термодинамик характеристикалари

№	Реакциялар	$\Delta H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{298}$ Дж /моль·град	$\Delta G^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{353}$ кДж/моль
1.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	18,98	26,21	11,17	9,67
2.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CuHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	19,76	42,52	1,45	-0,88
3.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,43	38,89	-12,02	-14,94
4.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{CuHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	10,34	55,20	-6,11	-10,26
5.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	22,66	37,99	11,34	9,25
6.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{ZnHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	25,12	54,28	9,08	6,09
7.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	3,25	50,67	-11,85	-14,64
8.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{ZnHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	15,84	66,96	-4,11	-7,80
9.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	23,66	40,36	11,63	9,431
10.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CoHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	5,46	56,67	8,57	5,46
11.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	4,25	53,04	-11,56	-14,47
12.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{CoHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	16,05	69,35	-4,62	-8,43

Нитрофосфат эритмасида (НФЭ) рН=1,2 да ва фосфат кислотасида рН =1,7-2,0 да мис моноаквагидрофосфатининг мовий рангли каттик фазасининг шаклланиши кузатилади (2-жадвал).

2 жадвал

**Микроэлементли фосфат ва нитро-фосфат эритмаларини аммонизациялашда ҳосил бўладиган бирикмаларнинг таркиби**

№	рН		Бирикмалар
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	НФР	
1.	1,7-2,0	1,2-4,1	Cu(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
2.	2,7-5,8	5,2-7,0	Cu(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> +Cu(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
3.	6,3-7,1	7,0	Cu(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
4.	3,6-6,0	2,5-7,0	Zn(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
5.	2,24-3,51	3,51-3,62	Co(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
6.	3,90-4,12	4,79-4,99	Co(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> + Co(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
7.	4,55-5,9	6,41-6,76	Co(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
8.	2,94-3,87	3,30-4,76	Ni(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
9.	4,36-4,46	4,89-5,99	Ni(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> + Ni(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
10.	5,28-7,12	6,48-6,86	Ni(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)PO <sub>4</sub>
11.	3,4-3,8	3,40-4,86	Mn(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
12.	4,2-4,5	5,89-5,99	Mn(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> + n(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
13.	5,0-6,4	6,48-6,86	Mn(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>

НФЭ учун рН 4,1-7,0 ва фосфат кислота эритмалари учун рН 2,0-5,8 оралиғида каттик фазани кимёвий таҳлил қилиш унда мис ва P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> билан бирга азот мавжудлигини кўрсатди, бу эса мис моноаквагидрофосфат ва мис моноакваамингидрофосфатларнинг биргаликда чўкишини кўрсатади.

Мисли фосфат кислотаси эритмасининг рН миқдорининг янада ошиши билан чўкма тўқ кўк рангга эга бўлади. Чўкманинг кимёвий таҳлили таркибий қисмларнинг қуйидаги (% ҳисобида): Cu – 32,0-32,5; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -36,46-36,83; Н -7,16-7,41 миқдорини кўрсатади.

Моляр нисбатда бу 1: 0,5 : 1 билан ифодаланади, бу юқори даражада аммонийланганда мис моноакваамингидрофосфати шаклланишини кўрсатади. Рухли фосфат ва нитрофосфат эритмаларини газсимон аммиак билан нейтраллашда, НФЭи учун рН 2,5 ва фосфат кислота эритмалари учун рН 3,6 дан рух моноамингидрофосфат бирикмасига мос келадиган ок чўкма қайд этилади.

Кобальт, никель ва марганецли эритмаларни аммонийлашда эритмаларнинг нейтраллашиш даражаси ошиши билан, микроэлементли моноаквагидрофосфат ва моноакваамингидрофосфатлар аралашмалари ва тоза моноакваамингидрофосфатлари кетма-кет ҳосил бўлади.

Микроэлементларни аммофос ва нитроаммофос бўтқаларига киритиш имкониятини физик-кимёвий асослаш учун, мураккаб ўғитларнинг асосий таркибий қисмлари – микроэлементларнинг сульфатли тузлари ва рух

ацетатни аммонийнинг нитратли (45%), сульфатли (12%), дигидрофосфатли (35%), гидрофосфатли (10%) эритмалари ва уларнинг шундай таркибий қисмларга эга аралашмалари билан ўзаро таъсири ўрганилди.

Микроэлементлар тайёр эритма таркибига 3, 5 ва 10% миқдориди тўйинган эритмалар шаклида киритилди, аралаштирилди ва 25 ёки 80°C ҳароратда бир кун сақланди.

Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, аммоний нитрат ва сульфатлар ҳамда уларнинг аралашмалари, мис, рух, кобальт, никель, марганецнинг сульфатли тузлари ва рух ацетати билан ўзаро таъсирлашиб, эритмадан кристалланадиган умумий формуласи  $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  бўлган бирикмалар ҳосил қилади.

Мис ва рух сульфати  $\text{MeSO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  системасида аммоний дигидрофосфат билан ўзаро таъсирлашиб, иккита туз – моноаквагидрофосфат ва моноакваамингидрофосфат аралашмасини ҳосил қилади.

Микроэлементларнинг тузлари 80°Cда  $\text{MeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  системасида аммонийгидрофосфат билан ўзаро таъсирлашиб, моноакваамингидрофосфатларни ҳосил қилади. 25°C да шундай миснинг моноакваамингидрофосфати, рух амингидрофосфати ҳам ҳосил бўлади.

25°C ҳароратда  $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  системасида, кимёвий таркиби бўйича миснинг моноаквагидрофосфат ва моноакваамингидрофосфатлари аралашмасига мос кристаллар пастки фазага тушади. Бу бирикмалар системада аммоний сульфат бор бўлганда ҳам ҳосил бўлади.

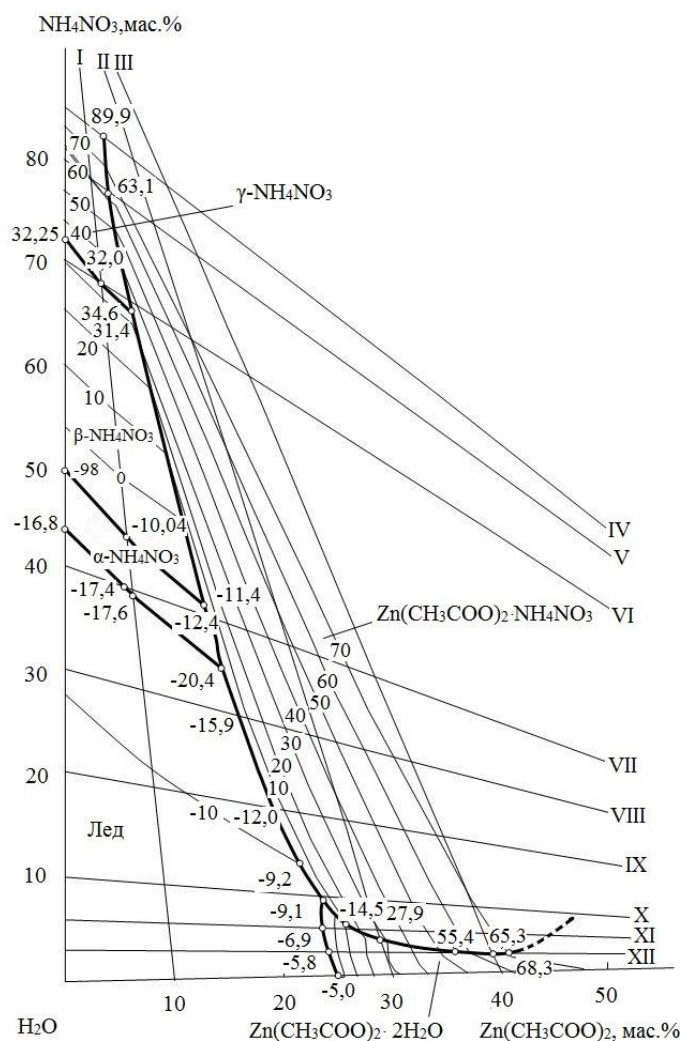
Мис сульфатли системадан фарқли равишда  $\text{ZnSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  системасида қаттиқ фазанинг таркиби рух тетрагидрат фосфат  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  га тўғри келади. Рух фосфатнинг тетрагидрати ушбу системага аммоний сульфат киритилганда ҳам ҳосил бўлади.

Мис аммофос ва нитроаммофосда мис моноаквагидрофосфат, ҳамда моноакваамингидрофосфат билан аралашган шаклда бўлади. Рухни, киритиш жойига қараб мураккаб ўғитлар таркибида моноаквагидрофосфат, амингидрофосфат ва рух тетрагидрофосфат шаклида мавжуд бўлади.

Олинган маълумотлар микроэлементларнинг фосфатли тузларини ҳосил бўлиши билан борадиган микроэлементларнинг сульфатли тузлари ва аммоний фосфатларнинг ўзаро таъсирлашуви бўйича термодинамик ҳисобларнинг натижаларини тасдиқлайди. Микроэлементларни ажратиб олинган бирикмаларининг таркиби ва ўзига ҳослиги кимёвий, термогравиметрик, рентгенфаза, ИҚ-спектроскопик таҳлил усуллари ва электрон нурланиш спектрларининг натижалари билан тасдиқланди.

Кўринадиган соҳада ИҚ-спектрлар ва электрон нурланиш спектрларини таққослаш орқали фосфат кислотаси эритмаларининг юқори даражада нейтралланишида аммиак молекуласи микроэлементли моноаквагидрофосфат таркибига илмий адабиётларда келтирилгандек металаммонийфосфат шаклида  $\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  эмас, балки моноакваамингидрофосфат  $[\text{Me}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$  шаклида киради.





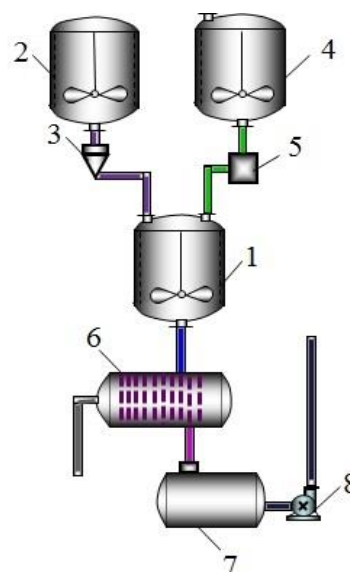
**1-расм. Нитрат–аммоний–рух ацетати–сув тизими эрувчанлиги политермаси.**

$Zn(CH_3COO)_2 - NH_4NO_3 - H_2O$  системанинг политермик эрувчанлик диаграммасида дастлабки таркибий қисмларнинг – муз, аммоний нитрат, рух ацетати, шунингдек кимёвий таҳлил натижаларига мос келадиган янги қаттиқ фаза  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$  кристалланиш майдончалари чегараланган.

Янги бирикманинг кристалланиш майдони политермик диаграмманинг катта қисми эгаллайди, бундай ҳол тизимнинг бошқа таркибий қисмларга нисбатан мазкур бирикманинг паст эрувчан эканлигини кўрсатади. Микроэлементли аммофос ва

Аммиак молекуласининг моноаквагидрофосфатлар микроэлементлари таркибига киришини, моноакваамингидрофосфатларнинг ИҚ-спектрида  $3100-2900 \text{ см}^{-1}$  аммоний катиони учун характерли интенсив йўлакнинг йўқлиги, шунингдек аммиакнинг  $Cu(II)$  ва  $Zn(II)$  ларга координацияланишидаги боғ параметрларининг ҳисоби,  $N-H$  боғланиш куч константалари  $f_{NH_3}$  билан солиштирилганда мос равишда 6,31 дан 5,98 ва 5,50 н/см гача камайганлиги, атомлар орасидаги масофа 1,006 дан 1,017 ва 1,038 Å гача ортганлиги билан тасдиқланади.

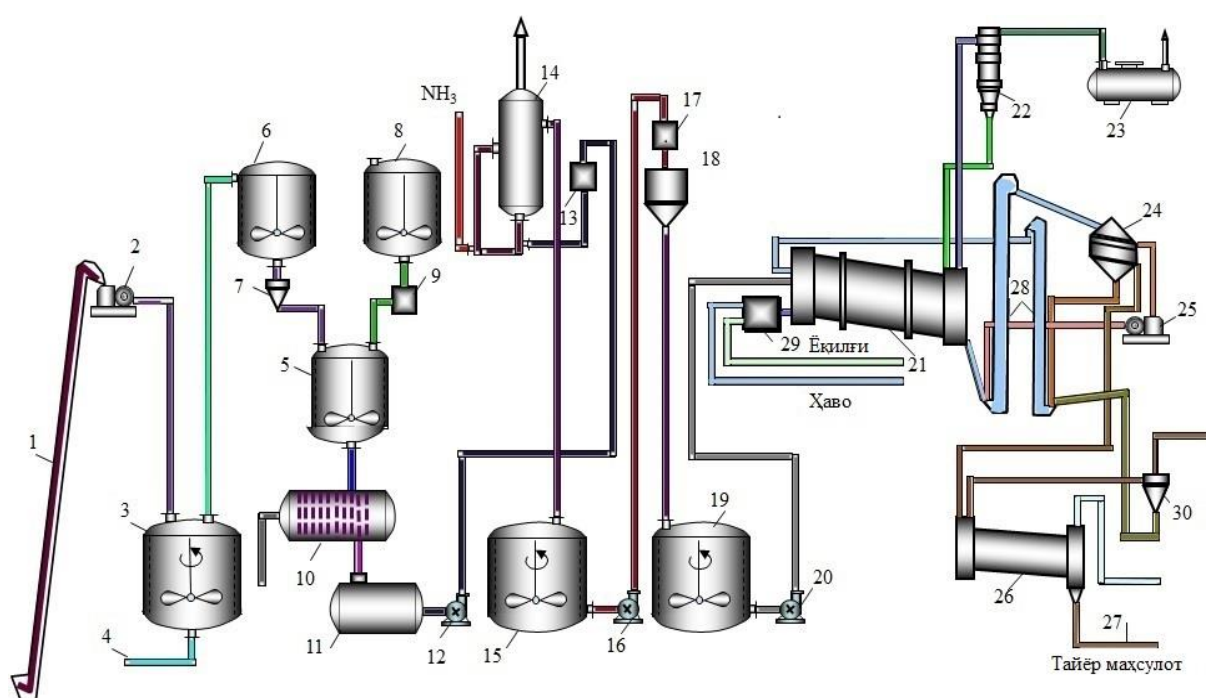
Рух ацетат ва аммоний нитратнинг сувли муҳитда ўзаро таъсирла- шуви XII ички кесимлари ёрдамида  $-20,4^\circ\text{C}$  дан  $+70^\circ\text{C}$  гача ҳароратда визуал-политермик усулда ўрганилди (1-расм).



**2-расм. Микроэлементларни Сульфат кислота билан ажратиб олиш қурилма схемаси.**

нитроаммофос олиш учун ўғитлар таркибига микроэлементларни учта: фосфат хом ашёсининг сульфат кислотаси билан парчаланиш босқичига, дастлабки ЭФК ёки НФЭга, аммонизацияланган ва буғлатилган бўтқага киритиш варианты ишлаб чиқилган. Кислород алангали печининг чангидан ва рух буғланмасидан микроэлементларни ажратиб олиш учун ОКМК нинг сульфат кислота ишлаб чиқариши (чиқиндилари) сульфат кислота (8-10%  $H_2SO_4$ )сидан фойдаланиш мосламасининг технологик схемаси ишлаб чиқилган (2-расм). Ушбу схемадан фойдаланган ҳолда "Аммофос-Максам" АЖ саноат ишлаб чиқариши шароитида ОКМК иккиламчи хом ашёларидан фойдаланган ҳолда таркибида мис ва рух бўлган аммофоснинг синов тажриба намунаси чиқарилган.

3-расмда ишлатилган саноат катализаторларидан фойдаланиб, аммофос олиш технологик тизим кўрсатилган.

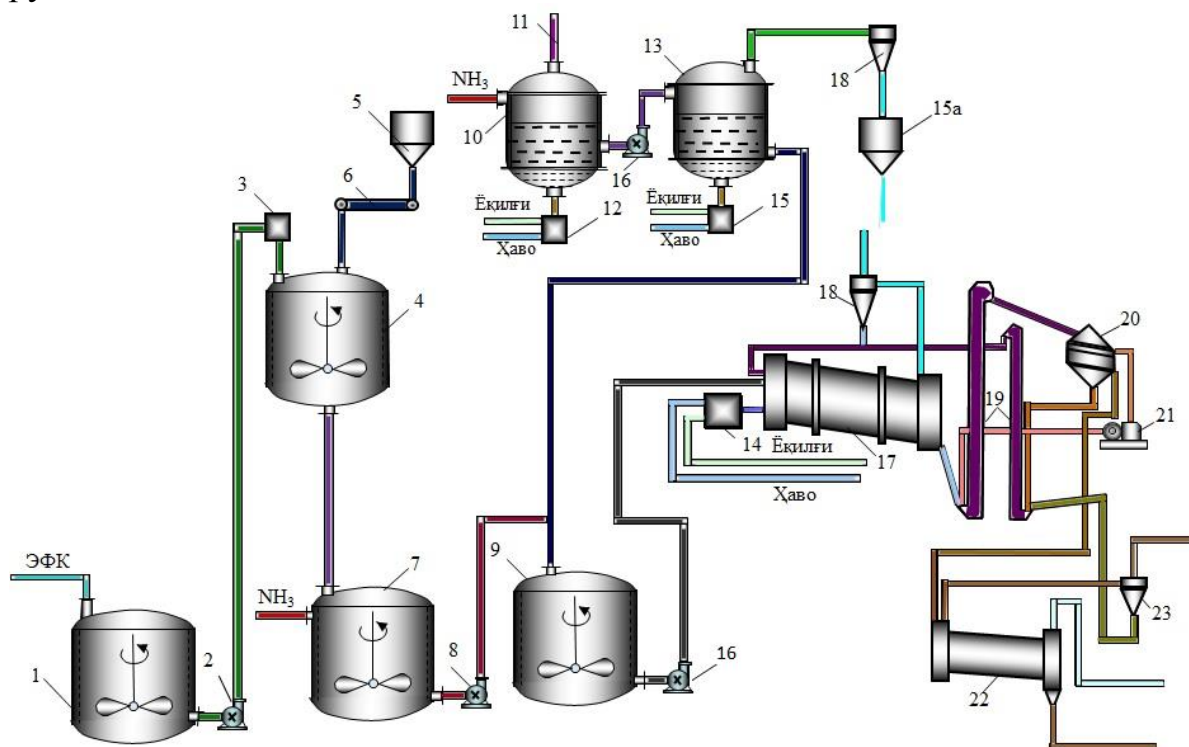


**Расм. 3. Микроэлементли аммофос олишнинг технологик схемаси:** 1-транспортёр; 2-майдалагич; 3,6,8-сиғимлар; 4-кувур; 5-реактор; 9,13,17-меъёрлагичлар; 7-сарфлагич; 10-фильтр; 11-оралиқ сиғим; 12,16,20-насослар; 14-ТАБ – тезкор аммонийлаштирувчи буғлатгич; 15,19-коллекторлар; 18-буғлатгич; 21-БДК; 22,30-циклонлар; 23-скруббер; 24-элак; 25-тегирмон; 26-совутгич; 27-конвейер; 28-элеватор; 29-ёндиргич қутиси.

Аммонизацияланган ва буғлатилган бўтқага, микроэлементларнинг нитрат-фосфатли эритмасини ва рН 2-2,5 гача аммонийланган эритмани киритиш орқали нитроаммофос ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқилган бўлиб, у муаллифлик гувоҳномаси билан ҳимояланган (4-расм).

Микроэлементларини аммофос ва нитроаммофос таркибига киритиш уларнинг физик-кимёвий, тижорат ва агрокимёвий хусусиятларини яхшилади. 3-жадвалда апатит ва МК фосфоритлари ЭФКси асосидаги микроэлементли аммофоснинг техник тавсифи келтирилган.

Мисли аммофос таъсирида пахта ҳосилдорлигини ортиши 2,3-4,3 ц/га, рухли билан 2,1-4,2 ц/га, мисли нитроаммофос билан 2,5-3,1 ц/га ва рухли 3,1-3,3 ц/га ни ташкил қилади.



**Расм. 4. Микроэлементли нитроаммофос олишнинг технологик схемаси:** 1-ЭФК омбори; 2,8,16-насослар; 3-меъёрлагич; 5-бункер; 6-транспортер; 7-аммонизатор; 9-сиғим; 10-13-буғлатгич жиҳозлари; 11-НФЭ; 12,14,15-ёндиргич қутиси; 15а-барометрик сиғим; 17-БДҚ; 18,23-циклонлар; 19-элеватор; 20-элак; 21 - тегирмон; 22- совутгич.

### 3-жадвал

#### Ўғитларнинг техник характеристикаси

Техник кўрсаткичлар	МҚ фосфорити асосидаги	Апатит асосидаги ЭФК
Ўзлашадиган $P_2O_5$ масса улуши, %	$47 \pm 1$	51,9-52,3
Сувда эрийдиган $P_2O_5$ масса улуши %	$35 \pm 1$	49,5-50,9
Азотнинг масса улуши, %	$10 \pm 1$	12,1
Сувнинг масса улуши, %	0,6-0,8	0,61-0,70
Миснинг масса улуши, %	0,3-0,5	0,34
Рухнинг масса улуши, %	0,7-1	0,71
Доначалар масса улуши диаметри бўйича:		
1 мм дан кичик, %	4-5	2-3
1 дан 4 мм гача, %	93 – 94	95-96
Доначаларнинг статик мустаҳкамлиги, МПа	5-6	5-6
Сочилувчанлик, %	100	100

1 тонна пахта хом ашёси нархи 4 035 381 сўм бўлганда, аммофосни микроэлементлар билан қўллашнинг иқтисодий самараси 1 614 152,4 сўмни ва нитроаммофосдан фойдаланганда ўртача ҳар гектар ердан 1 210 614,3 сўмни ташкил қилади.

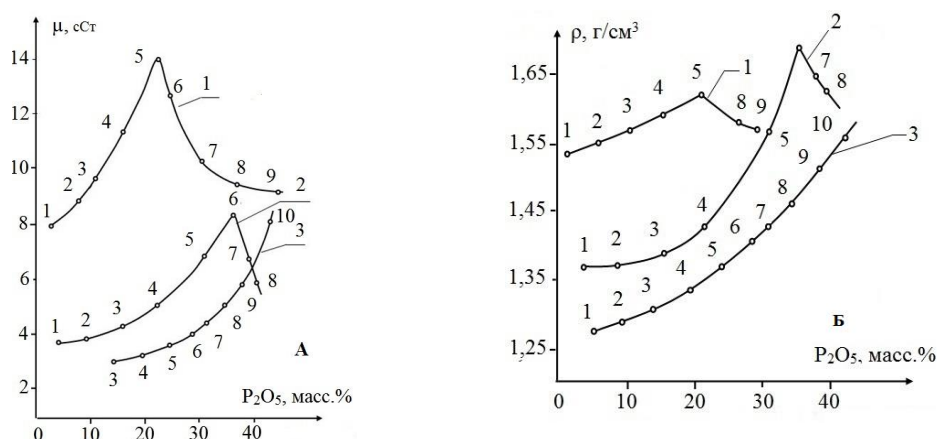
Диссертациянинг “**Фосфорли оддий ўғитлар олиш шароитида микроэлементлар ҳолатини тадқиқ қилиш**” деб номланган тўртинчи бобида мис, рух ва кобальт сульфат тузларини ўғитларнинг таркиби ва хусусиятларига таъсири, оддий фосфорли ўғит таркибидаги микроэлементларнинг ҳолатлари тадқиқ натижалари келтирилган.

Қўшалок суперфосфат таркибига микроэлементларнинг киритилиши уларни фосфат кислотасида эритиш орқали жуда осон амалга оширилади. Мис, рух, кобальтнинг сульфат тузлари фосфат кислотасига киритилганда микроэлементлар фосфат кислотаси ва кальций дигидрофосфат билан ўзаро таъсирлашиши мумкин.

Шу сабабли, қўшалок суперфосфат олиш шароитида микроэлементлар сульфатларининг шакли, уларнинг фосфат кислотасида эрувчанлиги, монокальцийфосфати иштирокида микроэлементлар ҳолатларини аниқлаш муҳим ҳисобланади. Шу мақсадда мис сульфат, рух сульфат, кобальт сульфат - фосфорат кислота - сув системалари ва мис, рух ва кобальтнинг сульфатли тузларининг 30 ва 80°C ҳароратда монокальций фосфат билан ўзаро таъсирлашуви ўрганилди.

Мис сульфат - фосфат кислота- сув системаси 30 ва 80°C ҳароратда изотермик эритувчанлик усули билан текширилди. Системанинг 30°C да эрувчанлиги диаграммасида мис сульфат пентагидратининг мувозанат қаттиқ фазасига ажралишига мос келадиган битта тармоқ бор.

Мис сульфат - фосфат кислота – сув системасида 30°C ҳароратдаги тўйинган эритмаларнинг қовушқоқлиги ва зичлигини ўрганиш шуни кўрсатдики, фосфат кислотаси концентрациясининг ошиши билан эритмаларнинг юқоридаги хусусиятлари ошади (5-расм).



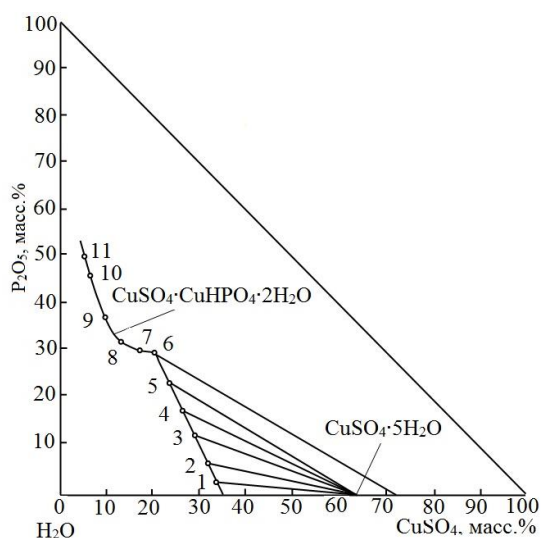
**5-расм. 30°C да  $ZnSO_4-H_3PO_4-H_2O$  (1),  $CoSO_4-H_3PO_4-H_2O$  (2) ва  $CuSO_4-H_3PO_4-H_2O$  (3) лар тўйинган эритмалари қовушқоқлиги(А) ва зичлигининг(Б) ўзгариши.**

$CuSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$  ситемаси 80°C ҳароратда эрувчанлик изотермаси иккита тармоқдан иборат (6-расм).

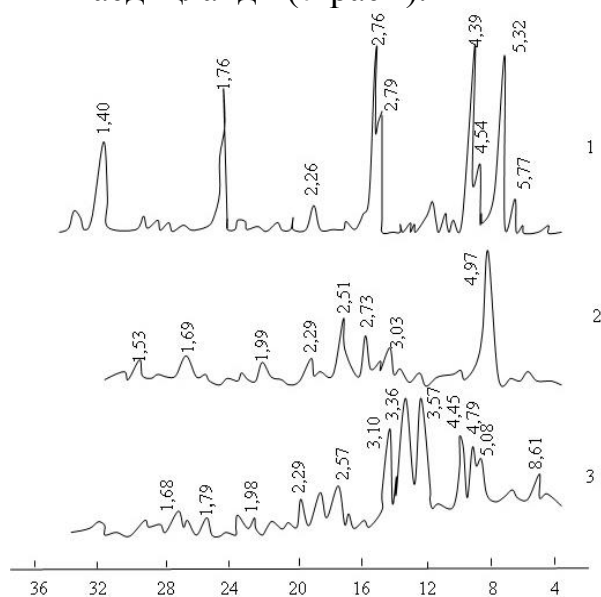


Эрувчанлик эгри чизигининг биринчи тармоғи тўйинган эритмаларга тўғри келади, ундан мис сульфат пентагидрат қаттиқ фазага кристалланади. Фосфат кислотаси концентрациясининг ортиши билан тузнинг эрувчанлиги 34,94 оғирлик % дан 20,38 оғирлик % гача камаяди. Иккинчи тармоқ системада  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  таркибдаги бирикмага тўғри келади. Ушбу бирикма 30,42% дан юқори фосфат ангидридидан иборат фосфат кислотадаги мис сульфатнинг тўйинган эритмасидан ҳосил бўлади.

Рентгенограмма таҳлили шуни кўрсатадики,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  қўшалок бирикмаси аниқ белгиланган индивидуал кристалл панжарага эга. Ушбу бирикманинг рентген диаграммасида янги текисликлараро масофаларнинг пайдо бўлиши  $d = 3,57; 3,36; 3,10; 4,45; 4,79; 5,08 \text{ \AA}$  ва уларнинг бошланғич таркибий қисмларнинг текисликлараро масофадан фарқи бу аралашманинг ўзига хослигини тасдиқлайди (7-расм).



**6-расм. 80°C да  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  тизимининг эрувчанлик изотермаси.**



**7-расм.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) ва  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) ларнинг рентгенограммалари**

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  бирикмасининг дериватограммасида 120, 240 ва 295°C ҳароратда учта эндотермик эффектлар мавжуд. Қиздириш эгри чизигидаги барча эффектлар дегидратация жараёни боғлиқдир.

Рух сульфат - фосфат кислота - сув ва кобальт сульфат - фосфат кислота - сув 30°C ҳароратда учлик системаси эрувчанлик диаграммасида туз кристалланишининг иккита тармоғига эга. Биринчи тармоқ сульфат гексагидратларнинг кристалланишига мос келади, иккинчи тармоқ рух ва кобальт сульфат моногидратларининг қаттиқ фазага ажралиш даражасига тўғри келади.

Рух сульфатининг тўйинган эритмасига фосфат кислотаси қўшилса, қаттиқ фазада рух сульфат гептагидрати гексагидратга айланади. Рух сульфатнинг эрувчанлиги фосфат кислотаси концентрациясининг ортиши

билан камаяди. 22,39%  $P_2O_5$  ва 26,60%  $ZnSO_4$  таркибига мос келадиган нуқтада рух сульфат гексагидрати моногидратга айланади.

Рух сульфат-фосфат кислота-сув системасидаги тўйинган эритмаларнинг қовушқоқлиги ва зичлиги  $30^\circ C$  да фосфат кислотасининг концентрацияси ортиши билан ўтиш нуқтасида максимал даражага етиб кўтарилади. Учлик система кобальт сульфат - фосфат кислота - сув изотермаси  $80^\circ C$  ҳароратда,  $ZnSO_4-H_3PO_4-H_2O$  системаси каби иккита кристалланиш тармоқларига эга. Биринчи тармоқ кобальт сульфат гексагидратининг қаттиқ фазага ажралишига мос келади. Иккинчи тармоқ қаттиқ фазага кобальт сульфат моногидратининг кристалланишига тўғри келади. Фосфат кислотасининг концентрацияси ошгани сайин кобальт сульфатнинг эрувчанлиги пасаяди. 36,24%  $P_2O_5$  ва 12,50%  $CoSO_4$  таркибига мос келадиган нуқтада моногидрат билан кобальт сульфат гексагидрат суюқлик фазаси билан мувозанатда бўлади.

Кобальт сульфат - фосфат кислотаси- сув системасида  $30^\circ C$  ҳароратда тўйинган эритмаларнинг қовушқоқлиги ва зичлиги рух фосфат - фосфат кислота - сув системасидаги каби кислота концентрацияси фосфат ангидрид бўйича 36,24% га тенг бўлганда максимумга эга бўлади.

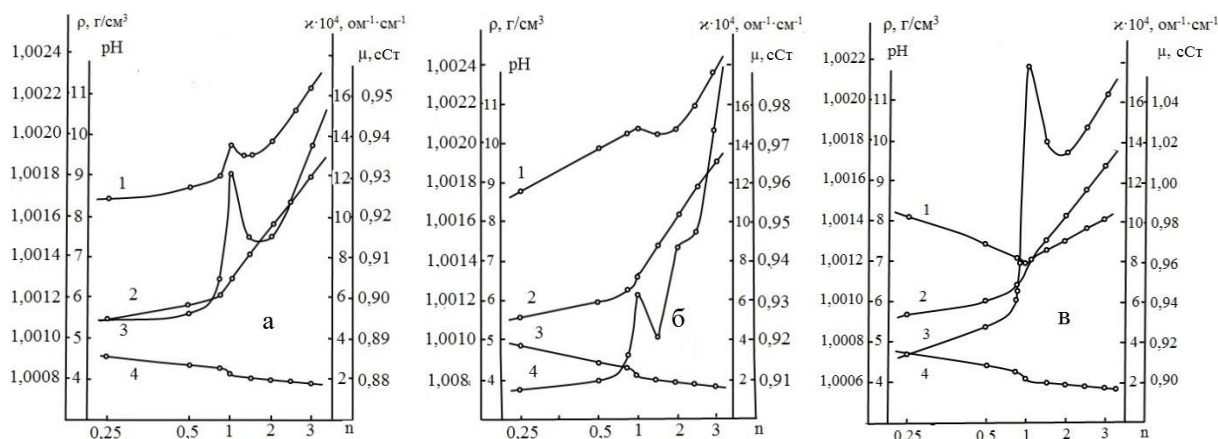
Кобальт сульфат - фосфат кислотаси-сув системаси  $80^\circ C$  ҳароратда эрувчанлиги диаграммаларида рух ва кобальт сульфатлар моногидратларининг қаттиқ фазага ажралишига тўғри келадиган туз кристалланишининг битта тармоғи мавжуд.

Рух сульфат – фосфат кислота – сув ва кобальт сульфат – фосфат кислота – сув системалари  $80^\circ C$  ҳароратда эрувчанлиги диаграммаларида рух ва кобальт сульфатлар моногидратларининг қаттиқ фазага ажралишига тўғри келадиган туз кристалланишининг битта тармоғи мавжуд.

Мис, рух ва кобальт сульфат тузларининг монокальций фосфат билан ўзаро таъсирини ўрганиш уларнинг суюлтирилган эритмаларини аралаштирилганда водород ионлари концентрациясини, солиштирма электр ўтказувчанлигини, қовушқоқлигини ва зичлигини ўлчаш орқали ўтказилди.  $Ca(H_2PO_4)_2$  (Me - Cu, Zn, Co) системасидаги суюқ фаза таркибидаги тузларнинг ўзаро таъсирини ўрганиш натижалари 8-расмда келтирилган, бу эрда  $n =$  монокальций фосфатининг микроэлементли сульфатга нисбати кўрсатади. Ушбу системалар  $n = 0,25$  дан  $n = 3,5$  гача ўрганилди.

Монокальций фосфатининг микроэлементли сульфатга нисбатини ошиши билан эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги аста-секин ўсиб боради, эритмаларнинг pH эса, аксинча, аста-секин пасаяди. Эгри чизиқларда  $n = 1$  даражасида характерли синишлар кузатилади.

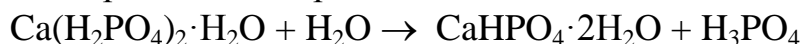
Монокальций фосфатнинг микроэлементлари сульфатлари нисбатига қараб, қовушқоқлик ва зичликнинг ўзгариши  $n = 1$  да энг юқори қийматларни олади. Буларнинг барчаси эритма таркибидаги ўзгаришларни кўрсатади.



**Расм. 8. Эритмалар қовушқоқлиги (1), зичлиги (2), солиштирма электр ўтказувчанлиги (3) ва рН (4)ни монокальцийфосфатни мис сульфатга (а), рух сульфатга (б) ва кобальт сульфатга (в) нисбатига боғлиқ равишда ўзгариши.**

Мис, рух ва кобальтнинг сульфат тузларининг 30°C ҳароратда монокальций фосфат билан ўзаро таъсири маҳсулотлари кальций сульфат ва микроэлементларнинг гидрофосфатларидир.  $\text{MeSO}_4$  (Me-Cu, Zn, Co) кўринишда ацетонда ювилиши осон бўлган ацетонли экстрактда микроэлементлар ва сульфат ионларининг йўқлиги ушбу тузларнинг монокальций фосфат билан ўзаро таъсирлашиб фосфатларга айланишини кўрсатади. Ацетонни ювгандан кейин олинган сувли экстракцияда фосфат ионлари мавжуд эмас.

Бу қаттиқ фаза таркибида дигидрофосфатларнинг йўқлигини кўрсатади. Олинган маълумотларга асосланиб, тахмин қилиш мумкинки, мис, рух ва кобальт сульфат тузларининг, монокальций фосфат билан ўзаро таъсирида монокальций фосфат сувли муҳитда гидролизга учрайди, сўнг микроэлементлар сульфатлари ва кальций гидрофосфати орасида алмашилиш реакцияси боради:

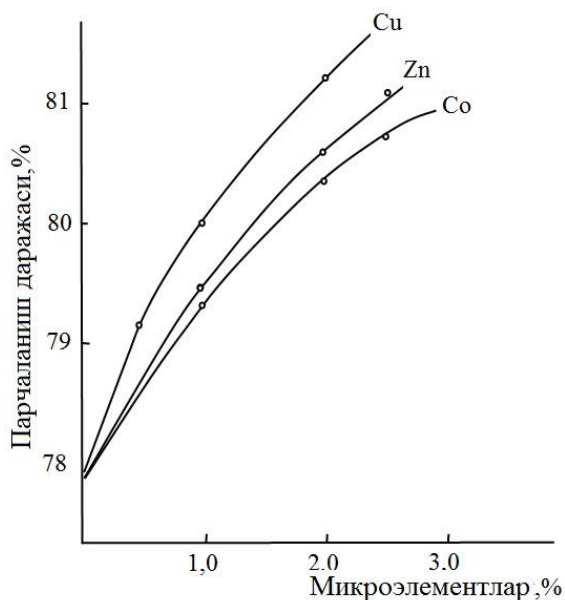


Кўшалок суперфосфат ишлаб чиқаришнинг камерали усулига яқин бўлган шароитда микроэлементларнинг сульфатли тузларини Марказий Қизилқум фосфоритларини парчалаш жараёнига таъсири ўрганилди. Бунда буғлатилган бошланғич фосфат кислотасининг концентрацияси  $\text{P}_2\text{O}_5$  бўйича 44,6%, фосфат кислотанинг стехиометрияга нисбатан меъёри 105%, ҳарорат 80°C, тайёр маҳсулот ҳисобидан келиб чиқиб қўшилган қўшимчанинг миқдори: мис 1%, рух 2,5% ва кобальт 0,5% ни ташкил қилади.

Микроэлементлар олдиндан фосфат кислотада эритилди, сўнг 80°C га қадар қиздирилган кислотада МҚ ювиб қуритилган концентрат (ЮҚК)ни парчалаш ўтказилди. Мис, рух ва кобальт сульфат тузларининг қўшилиши таркибий қисмларнинг ўзаро таъсири давомида фосфоритларнинг парчаланиш даражасини оширади. Шундай қилиб, 90

дақиқадан сўнг фосфоритларнинг қўшимчалар билан парчаланиш даражаси мис учун 80,02%, рух учун 81,13% ва кобальт учун 79,31%, қўшимчаларсиз фақат 77,77% ни ташкил қилади.

Микроэлементлари тузлари микдорининг фосфоритларнинг парчаланиш даражасига таъсирини ўрганиш орқали олинган натижалар мис, рух ва кобальтнинг сульфатли тузлари қўшилиши билан фосфоритларнинг парчаланиш даражаси ошишини кўрсатади (9-расм).



**Расм. 9. τ - 90 минут бўлганда микроэлементлар микдорининг Марказий Қизилқум фосфоритларини парчаланиш даражасига таъсири.**

Камерали қўшалок суперфосфатнинг микроэлементларнинг сульфатли тузлари қўшилиши билан етилиши одатдаги қўшалок суперфосфатдан анча тезроқ содир бўлади. Масалан, беш кундан кейин парчаланиш даражаси 84,34% дан 88,15-90,04% гача кўтарилди.

Микроэлементларнинг сульфат тузлари қўшилиши билан қўшалок суперфосфатнинг етилиши асосан 15 кунда тугайди, қўшимчаларсиз етилиши эса 25-30 кун давом этади. Олинган маҳсулот таркибида ўзлашувчан  $P_2O_5$  тахминан 44,5-47% бўлади, унинг 98% сувда эрийдиган шаклда бўлади. Эркин фосфат кислота микдори 6% атрофида, намлик эса 10-15% атрофида бўлади.

Қўшалок суперфосфат олиш жараёнининг бошланғич босқичига мис, рух ва кобальт сульфатларнинг киритилиши кальций ионларини ёмон эрийдиган бирикма - кальций сульфатга айлантиради, яъни эритмадаги кальций ионлари микдорини камайтиради, бу фазалар чегарасидаги диффузия қатламида кальций иони учун концентрация градиентининг кўпайишига, ион алмашилиш диффузиясининг ва шунга боғлиқ равишда, парчаланиш жараёни тезлигининг кўпайишига олиб келади.

Мис, рух ва кобальт микроэлементлари бутунлай сувда эрийдиган шаклда бўлади. Микроэлементлар - мис, рух ва кобальтни нейтраллаш мукамаллигига қараб, қўшалок суперфосфатда ҳолатлари ўрганилди. рН 3,3-3,5 га қадар нейтраллашланганда микроэлементлар ва фосфорнинг сувда эрувчан шакллари деярли ўзгармайди, эркин фосфат кислотаси бўлмайди (4-жадвал).

Нейтралланиш даражасининг рН 4,2 га кўпайиши фосфорни сувда эрувчан шакллари 98,9% дан 84-86% гача ва микроэлементларни: мис 0,96% дан 0,25% гача, рух 2,47% дан 1,82% гача ва кобальт 0,47% дан 0,35% гача пасайишига олиб келади.

Микроэлементли нордон қўшалок суперфосфат рН 4,6 га нейтралланганда фосфорнинг сувда эрувчан шакллари 98,9% дан 78-80%



## 4-жадвал

## Нейтралланиш даражасига боғлиқ равишда кўшалок суперфосфатнинг кимёвий таркиби

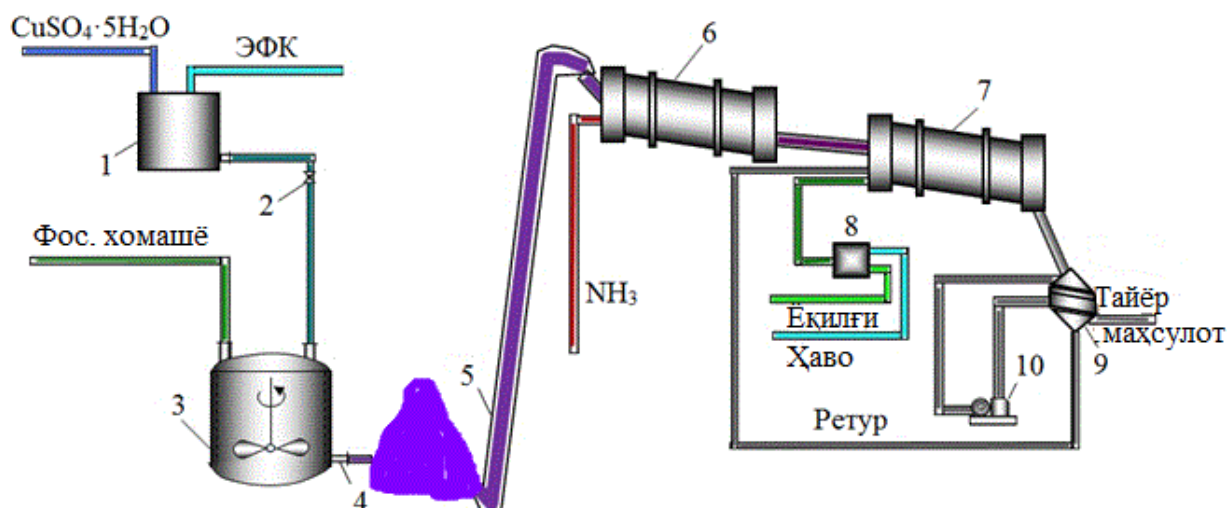
№ т/р	рН	Н, %	Микроэлементлар, %			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %			$\frac{P_2O_5_{\text{ўзл.}}}{P_2O_5_{\text{умум.}}} \times 100,$	$\frac{P_2O_5_{\text{с.эр}}}{P_2O_5_{\text{умум}}} \times 100,$	H <sub>2</sub> O, %
			Умум.	Ўзл.	Сув.эрув.	Умум.	Ўзл.	Сув.эрув.			
Микроэлементсиз кўшалок суперфосфат											
1.	2,45	-	-	-	-	48,68	48,68	48,05	110,0	98,71	10,61
2.	3,45	1,11	-	-	-	49,91	49,74	44,45	99,66	92,51	7,24
3.	4,14	3,03	-	-	-	49,51	49,34	41,35	99,65	83,52	6,06
4.	4,60	4,06	-	-	-	49,54	48,85	38,34	98,61	77,39	4,96
1% мисли кўшалок суперфосфат											
5.	2,45	-	0,92	0,92	0,92	45,69	45,69	45,19	100,0	98,91	14,87
6.	3,30	1,03	0,95	0,95	0,94	47,22	46,85	44,25	99,22	93,71	10,54
7.	3,95	2,21	0,96	0,96	0,25	46,26	46,71	40,13	98,83	84,91	8,81
8.	4,60	3,85	0,97	0,97	-	48,14	47,34	37,58	98,33	78,06	6,46
2,5% рухли кўшалок суперфосфат											
9.	2,45	-	2,30	2,30	2,30	43,22	43,22	42,74	100,0	98,89	19,48
10.	3,52	1,18	2,43	2,43	2,41	45,60	45,41	43,33	99,58	95,02	13,86
11.	4,20	2,47	2,47	2,47	1,82	45,98	45,44	39,58	98,82	86,88	11,86
12.	4,60	3,68	2,48	2,48	1,34	46,59	45,97	37,41	98,67	80,29	9,51
0,5% кобальтли суперфосфат											
13.	2,45	-	0,43	0,43	0,42	44,83	44,83	44,32	100,0	98,87	16,38
14.	3,41	1,11	0,46	0,46	0,44	46,29	46,05	43,19	99,49	93,31	12,03
15.	4,18	2,40	0,47	0,46	0,35	46,68	46,26	39,56	99,10	84,75	9,92
16.	4,60	3,50	0,48	0,48	0,18	47,30	46,60	37,12	98,52	78,48	7,57

гача, рухники 1,34% гача ва кобальтники 0,18% гача пасаяди. Мис бутунлай цитратда эрийдиган шаклга айланади.

Аммонийланган қўшалок суперфосфат таркибидаги микроэлементларнинг мавжудлиги аммонийлаш жараёнида фосфорнинг ўзлашадиган шаклларини камайтирмайди, яъни ретроградацияга олиб келмайди.

Газ ҳолидаги аммиак билан микроэлементли қўшалок суперфосфатни рН 4,2-4,6 гача аммонийлаш натижасида нейтраллаш мукамаллигига қараб, таркибида 1-4% азот, 45-47%  $P_2O_5$  ва 0,5-2,5% ўзлашадиган микроэлементли мураккаб концентрланган ўғитлар олинади. Қуритишнинг оптимал ҳарорати 80-105°C ҳисобланади. Бунда  $P_2O_5$  ва микроэлементларнинг ўзлашувчан шаклларининг ретроградацияси кузатилмайди.

Олинган натижалар асосида микроэлементлар билан микроэлементли аммонийланган қўшалок суперфосфат олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган (10-расм).



**Расм 10. Микроэлементли қўшалок суперфосфатни олиш технологик схемаси: 1-сиғим; 2,8,16-насослар; 2-меъёрлагич; 3-бункер; 4-омбор; 5-транспортер; 6-аммонизатор; 7-қуритиш барабани; 8-ёндиргич қутиси; 9-элак.**

## ХУЛОСА

1. Ишлатилган НТК-4, ГИАП туркумидаги катализаторлар, рух ацетати, рангли металлургия оралиқ маҳсулотлари ва чиқиндиларидан сульфат кислотаси, экстракцион фосфат кислоталар ва нитрат-фосфат эритмаларига микроэлементларнинг ажралиб чиқиш даражасига турли хил омилларнинг таъсири ўрганилди. Жараён ҳарорати ажралиш жараёнига сезиларли таъсир кўрсатиши аниқланди. Микроэлементларнинг максимал ажралиш даражаси учун мақбул шароитлар аниқланди.

2. Илк бор тахминий ҳисоблаш усулларидадан фойдаланиб, мис, рух, кобальт фосфатларининг стандарт энтальпия, энтропия ва иссиқлик

сиғими қийматлари аниқланди ва термодинамик ҳисоблашлар орқали аммофос, кўшалок суперфосфат олиш шароитида реакциялар микроэлементларнинг дигидрофосфатлари ҳосил бўлиш эҳтимоли юқори эканлиги аниқланди.

3. Аммофос, нитроаммофос олиш шароитида микроэлементлар сульфатли тузларининг ҳолати ўрганилди ва мис ионларини ўз ичига олган фосфат кислотаси ва нитрат-фосфат эритмаларини газсимон аммиак билан нейтралланганда рН 1,2-4,1 да мис моноаквагидрофосфат ҳосил бўлиши аниқланди. рН 4,1 дан юқори бўлганида моноакваамингидрофосфат ҳосил бўлади ва рН даражаси ошиши билан мис моноакваамингидрофосфатнинг улуши ортади. рН 2,5 ва ундан юқори бўлган рухли эритмалар рухнинг моноамингидрофосфатини ҳосил қилади.

4. 25 ва 80°C ҳароратда мис, рух ва рух ацетатининг сульфат тузларининг нитроаммофос бўтқасининг асосий таркибий қисмлари билан ўзаро таъсири ўрганилиб, нитрат, аммоний сульфат, шунингдек уларнинг аралашмалари билан умумий формуласи  $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  бўлган бирикмалар ҳосил қилиши кўрсатилди. Аммоний дигидрофосфати микроэлементлар билан ўзаро таъсирлашиб мис ва рухнинг моноаквагидрофосфат ва моноакваамингидрофосфатларининг аралашмасини ҳосил қилади. Аммоний фосфат билан рух сульфати, аммоний нитрат ва сульфат иштирокида  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  рух фосфатини ҳосил қилади.

5.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$  системасида -20,4°C дан +70°C гача ҳароратда визуал политермик усул билан ўрганилди ва янги  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  бирикмаси ҳосил бўлиши аниқланди, унинг индивидуаллиги кимёвий, рентгенографик, термогравиметрик ва ИҚ-спектроскопик таҳлил усуллари билан тасдиқланди.

6. ИҚ-спектроскопик ва электрон нурланиш спектрлари шуни кўрсатадики, аммофос ва нитрофосфат пульпаларини аммонизация қилиш жараёнида  $\text{MeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  моноаквгидрофосфатлар ҳосил бўлади, шундан кейин аммиак молекуласи моноакваамингидрофосфатлар  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]\text{HPO}_4$  ҳосил қилиб бирикмалар таркибига киради, буни ИҚ-спектр ва электрон нурланиш спектрлари маълумотлари, ҳамда аммиакнинг  $\text{Cu}(\text{II})$  ва  $\text{Zn}(\text{II})$  ларга координацияланишидаги боғ параметрларининг ҳисоби N–H боғланиш куч константалари  $f \text{NH}_3$  билан солиштирилганда мос равишда 6,31 дан 5,98 ва 5,50 н/см гача камайганлиги, атомлар орасидаги масофа эса 1,006 дан 1,017 ва 1,038 Å гача ортганлиги тасдиқлайди.

7. Мис сульфат (ёки рух сульфат ёхуд кобальт сульфат) -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - сув системаларидаги ўзаро таъсирни ўрганиш натижасида рух ва кобальт сульфатлар 80°C ҳароратда моноаквагидрат ҳосил қилиш учун кристалланиш сувини йўқотиши аниқланди ва бу шароитда мис сульфат янги  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ҳосил қилади. 30°C да рух ва кобальт сульфатлар гексагидрат, мис сульфат эса пентагидрат шаклида бўлади.

8. Мис ва рух, кобальт сульфатларнинг монокальций фосфат билан сувли эритмаларида 30 ва 80°C ҳароратда ўзаро таъсири ўрганилди ва монокальций фосфат гидролизланиб, кальций сульфатнинг дигидрати ва микроэлементларнинг гидрофосфатлари ҳосил бўлди. Системага фосфат кислотасининг киритилиши монокальций фосфатнинг гидролизланишига тўсқинлик қилади ва реакция маҳсулотлари кальций сульфатнинг дигидрати ва мис, рух ва кобальтнинг дигидрофосфатлари ҳисобланади.

9. Рангли металлургия иккиламчи хом ашёлари ва ишлатилган саноат катализаторлардан фойдаланиб микроэлементли аммофос, нитроаммофос ва кўшалок суперфосфат олиш усуллари ишлаб чиқилди. Микроэлементларнинг ўғитларнинг физик-кимёвий ва механик хусусиятларига таъсири аниқланди. Мисли КАЭП электрофилтрлари чанги, рух буғланмаси ва ишлатилган саноат катализаторларидан фойдаланганда, ўғитларнинг хусусиятлари яхшиланади: аммофос гранулаларининг мустаҳкамлиги 1,5 баравар ортади, гигроскопиклиги 65-75% дан, 50- 60% гача камаяди.

10. Микроэлементли билан мураккаб ўғитларни ишлаб чиқариш технологик схемаси ишлаб чиқилган. «Аммофос-Махам» АЖда Олмалик кон-металлургия комбинатининг иккиламчи хом ашёсидан фойдаланган ҳолда МҚ фосфоритлари асосидаги ЭФК дан мис ва рухли аммофоснинг саноат намуналари ишлаб чиқарилди, “Qo’qon superfosfat zavodi” АЖ да кимё-технология лабораториясида синов-саноат қурилмасида аммоний-нитрат билан фаоллаштирилган микроэлементли ЭФКдан фойдаланган ҳолда таркибида микроэлемент тутган азот-фосфорли ўғит олиш технологияси синовдан ўтказилди. Ўғитлар гигроскопик эмас, гранулаларнинг статик кучи 5-6 МПа, сочилувчанлиги 100%.

11. Ўтказилган агрокимёвий синовлар мис ва рухли ўғитлар - аммофос ва нитроаммофослар пахтанинг вильт билан касалланишини 15-16% га пасайтиришда ва пахта ҳосилдорлигини оширишда юқори самарадорлигини кўрсатди.

12. Мисли аммофос таъсирида пахта хомашёси ҳосилдорлиги 2,3-4,3 ц/га, рухлида 2,1-4,2 ц /га, мисли нитроаммофосда 2,5-3,1 ц /га ва рухлида 2, 1-3,3 центнер/га ортади. Микроэлементли аммофосни ишлатишдан олинган иқтисодий самарадорлик 1614152,4 сўмни, нитроаммофос ишлатилганда эса ҳар гектаридан 1 210 614,3 сўмни ташкил этади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ  
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ**

---

**НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ**

**ТУРАЕВ ЗОКИРЖОН**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОДИНАРНЫХ ФОСФОРНЫХ И  
СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ  
ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

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

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
ДОКТОРА НАУК (DSc) ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2021**

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером В2021.2.DSc/Т336 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Наманганском инженерно-строительном институте. Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного семинара ([www.ionx.uz](http://www.ionx.uz)) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

**Научный консультант:** Шамшидинов Исраилжон Тургунович  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Намазов Шафоат Саттарович  
доктор технических наук, профессор,  
академик

Реймов Ахмед Мамбеткаримович  
доктор технических наук, профессор

Нурмуродов Тулкин Исамуродович  
доктор технических наук, доцент

**Ведущая организация:** Ферганский политехнический институт

Защита состоится «6» сентября 2021 г. в «10<sup>00</sup>» часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии 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](mailto:ionxanruz@mail.ru)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за №4, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «22» сентября 2021 года.  
(реестр протокола рассылки № 4 от «22» сентября 2021 года).



**Б.С. Закиров**

Председатель научного совета по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., профессор

**Д.С. Салиханова**

Учёный секретарь научного совета по присуждению  
учёных степеней, д.т.н., профессор

**С.А.Абдурахимов**

Председатель научного семинара при научном совете  
по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** С сокращением пригодных для земледелия почв во всем мире и возрастанием населения планеты, обеспечение его продуктами питания становится первостепенной задачей. При этом внедрение в сельскохозяйственную практику интенсивных технологий и необходимость улучшения качества сельскохозяйственной продукции являются основным направлением повышения урожайности. К этому числу относится и обеспечение агропромышленного производства эффективными минеральными удобрениями, средствами защиты растений, стимуляторами роста и развития растений, микроэлементами. Повышения количество применяемых азотных, фосфорных и калийных удобрений недостаточно для дальнейшего повышения урожайности сельскохозяйственных культур, но и необходимо внесения ряда удобрений с микроэлементами, что имеет большое значение.

В мире проводится научные исследования по увеличению производства микроэлементных удобрений и расширению ассортимента используемых видов микроэлементов, обеспечению сельского хозяйства микроэлементными удобрениями. В связи с этим особое внимание уделяется на обоснование разработке эффективных способов получения одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами, изучение поведения солей микроэлементов, отработанных катализаторов, промпродуктов и отходов цветной металлургии в условиях получения удобрений и их влияние на физико-химические свойства готовой продукции.

В Республике достигнуты хорошие научно-практические результаты в реализации инновационных разработок в области получения одинарных и сложных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Центральных Кызылкумов. В третьем направлении стратегии развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы отмечены важные задачи, направленные на опережающее «развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов и крупнотоннажных промышленных отходов»<sup>1</sup>. В этом аспекте, вовлечение промпродуктов и отходов цветной металлургии, в том числе отработанных промышленных катализаторов в производство одинарных и сложных удобрений с микроэлементами, приобретает очень важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», Постановлений Президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах



промышленности на 2017-2021 годы», № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по усиленному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», № ПП-4256 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

**Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации<sup>2</sup>.** Научные исследования, направленные на получение фосфорных и сложных удобрений из различных видов фосфатного сырья осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе в Florida Industrial and Phosphate Research Institute (США), Engineering Dobersek GmbH (Германия), Fertilizer Research Center (Польша), University of Science and Technology (Китай), The Chemical Society of Japan (Япония), Department of Mining & Metallurgical Engineering (Иран), Department of Chemistry (Индия), Department of Chemical Engineering (Иордания), АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам» при АО «ФосАгро-Череповец»(Россия), Санкт-Петербургский Государственный технологический университет (Россия), Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан (Узбекистан), Ташкентский химико-технологический институт (Узбекистан), Наманганский инженерно-строительный институт (Узбекистан).

В результате научных исследований, проведенных в мировых ведущих центрах по получению минеральных удобрений с микроэлементами, получен ряд научных результатов, в том числе: определенные нормы содержания микроэлементов в минеральных удобрениях, опудривания раствора солей микроэлементов в гранулах, разработана технология их реализации путем растворения в жидких комплексных удобрениях (Florida Industrial and Phosphate Research Institute, США); разработаны технологии получения цинковых удобрений, в основном, введением цинка в виде суспензии или раствора на стадии гранулирования (University of Science and Technology, Китай); предложено использовать вместо чистых солей меди, цинка, марганца, борной кислоты различных шлаков, содержащих микроэлементы (АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам при АО «ФосАгро-Череповец», Россия), в Германии получены сложные НРК удобрения, в состав которых вводят порошок металлической меди, латуни или хлопьевидную медь (98% Cu) Engineering Dobersek GmbH, Германия).

<sup>2</sup>Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации произведен на основе: <http://www.fipr.state.fl.us>; <https://www.dobersek.com/ru>; <http://www.ins.pulawy.pl>; <http://en.ustc.edu.cn>; <http://www.chemistry.or.jp/en>; <http://dmpe.aut.ac.ir>; <http://www.chemistry.iitkgp.ac.in>; <http://www.just.edu.jo>; <http://www.niulf.ru>; <https://spb.ucheba.ru>; <https://www.ionx.uz> и других источников.



В мире по получению смеси различных микроэлементов в виде растворимых хелатов проводится ряд исследований, в том числе в следующих приоритетных направлениях, в том числе разработка способов обогащения НРК удобрений комплексом микроэлементов в хелатной форме; для внекорневой подкормки растений, предпосевной обработки семян, разработка смеси различных микроэлементов в виде прессованных таблеток в водорастворимой и медленнодействующих формах; определение физико-химических свойств соединений микроэлементов, образующихся при производстве одинарных фосфорных и сложных удобрений.

**Степень изученности проблемы.** Исследованиями по производству микроэлементсодержащих удобрений из различных солей и промышленных отходов, содержащих микроэлементы, занимались Набиев М.Н, Федюшкин Б.Ф., Тухтаев С., Осичкина Р.Г., Маннанова Р.А., Адылова М.Р., Усманов И.И., Таджиев С.М., Шамшидинов И.Т., Гумбатов М.О. и др.

Работы Каталымова М. В., Пейве Я.В., Анспок П. И., Vortels H., Viets E. G, Потатуевой Ю.А., Шегрова Л.Н. направлены, в основном, на получение различных соединений микроэлементов, изучению их характеристик, установлению норм внесения микроэлементов для основного внесения в почву, предпосевной обработки семян, некорневой подкормки растений, разработке научно-обоснованных рекомендаций по их применению для различных сельскохозяйственных культур и типов почв, расширению сырьевой базы микроэлементов и их классификации.

Разработанные способы использования микроэлементов путем опрыскивания гранул растворами солей микроэлементов не эффективны с агрохимической точки зрения, микроэлементы распределяются в почве неравномерно, находясь в водорастворимой форме вымываются поливной водой, загрязняя водоемы. В этом отношении необходимо расширение фундаментальных и прикладных исследований по изучению поведения различных видов микроэлементов в сложных системах, включающих компоненты минеральных удобрений, их усвояемости в составе комплексных удобрений, получению новых видов удобрений, содержащих микроэлементы.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана НИР Наманганского инженерно-строительного института и прикладного проекта ППИ-12-15 «Получение удобрений типа двойного суперфосфата с использованием местных низкосортных фосфоритов и микроэлементсодержащих промышленных отходов».

**Целью исследования** является разработка технологии получения одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов.

**Задачи исследования:** исследование влияния различных факторов (соотношения Т:Ж, продолжительности процесса, температуры,

концентрации) на извлечение меди и цинка из вторичного сырья цветной металлургии (медьсодержащей пыли, цинкового возгона) и отработанных промышленных катализаторов (НТК-4, ГИАП-10 и цинкацетатного) растворами серной кислоты, термической и экстракционной фосфорными кислотами, нитратно-фосфатным раствором;

определение стандартных энтальпии, энтропии и теплоемкости фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца с использованием сравнительных методов термодинамических расчетов и изучение условий протекания реакций между сульфатными солями микроэлементов и компонентами фосфорсодержащих удобрений;

изучение влияния рН аммонизированных растворов фосфорной кислоты и нитратно-фосфатных растворов на поведение микроэлементов в условиях получения аммофоса и нитроаммофоса;

изучение взаимодействия сульфатных солей микроэлементов с компонентами нитроаммофоса;

изучение растворимости и взаимодействия сульфатов микроэлементов в растворах фосфорной кислоты и монокальцийфосфата;

физико-химические исследования соединений микроэлементов, образующихся при получении одинарных и сложных фосфорсодержащих удобрений;

исследование влияния сульфатных солей микроэлементов на процесс разложения фосфатного сырья Центральных Кызылкумов фосфорной кислотой;

исследование поведения микроэлементов в условиях получения двойного аммонизированного суперфосфата;

разработка технологических схем получения сложных азотно-фосфорных удобрений и двойного суперфосфата с микроэлементами;

апробация разработанных технологий сложных азотнофосфорных удобрений в опытно-промышленных и промышленных условиях;

оценка экономической и агрохимической эффективности производства и применения фосфорсодержащих одинарных и сложных удобрений с микроэлементами.

**Объект исследования** – фосфориты Центральных Кызылкумов, термическая фосфорная кислота, экстракционная фосфорная и серная кислоты, нитратно-фосфатные растворы, газообразный аммиак, соединения микроэлементов, отработанные промышленные катализаторы, промпродукты и отходы цветной металлургии.

**Предмет исследования** являются технологии концентрированных одинарных и сложных азотно-фосфорных удобрений с микроэлементами, процессы извлечения микроэлементов из отработанных промышленных катализаторов, промпродуктов и отходов цветной металлургии.

**Методы исследования** в диссертационной работе использованы химические, физико-химические (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, спектры электронных отражений), а также статистическая обработка экспериментальных данных.

**Научная новизна** исследования заключается в следующем:

установлены оптимальные условия процессов извлечения микроэлементов растворами серной, термической, экстракционной фосфорной кислот, нитрофосфатными растворами из отработанных промышленных катализаторов (НТК-4, ГИАП-10, цинкацетатного), промпродуктов(медьсодержащей пыли, цинкового возгона);

впервые определены различными методами расчета термодинамические характеристики фосфатов меди, цинка, кобальта и установлена возможность образования дигидро- и гидрофосфатов микроэлементов при взаимодействии сульфатных солей с компонентами аммофоса и двойного суперфосфата;

установлено влияние степени аммонизации (рН) на поведение микроэлементов в фосфорнокислых и нитрофосфатных растворах и доказано, что в зависимости от рН микроэлементы существуют в виде  $Me(HPO_4)_2$ ,  $MeHPO_4$  и  $[Me(NH_3)(H_2O)]HPO_4$ ;

обосновано, что сульфатные соли микроэлементов взаимодействуют с компонентами нитроаммофоса с образованием соединений  $MeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ,  $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ;

впервые установлено строение соединений микроэлементов, образующихся в процессе аммонизации фосфорной кислоты, смеси азотной и фосфорной кислот, содержащих микроэлементы – амингидрофосфатов и моноакваамингидрофосфатов общей формулы  $Me(NH_3)HPO_4$  и  $[Me(NH_3)(H_2O)]HPO_4$ , что подтверждено данными инфракрасного и электронного спектра диффузного отражения;

впервые выделено из фосфорнокислых растворов сульфата меди и идентифицировано с помощью физико-химических методов анализа новое соединение  $CuSO_4 \cdot CuHPO_4 \cdot 2H_2O$ ;

впервые при изучении системы  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O$  установлено образование нового соединения  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$ , которое выделено и идентифицировано физико-химическими методами исследования;

доказано, что взаимодействие сульфатных солей микроэлементов с монокальцийфосфатом в водных растворах протекает с гидролизом монокальцийфосфата и образованием дигидрата сульфата кальция, гидрофосфатов микроэлементов.

#### **Практические результаты исследования:**

разработаны технологические схемы азотно-фосфорных удобрений – аммофоса, нитроаммофоса и двойного аммонизированного суперфосфата с микроэлементами;

на основе фосфоритов ЦК разработана технология производства аммонизированного медьсодержащего двойного суперфосфата;

разработана технология получения микроэлементсодержащего азотно-фосфорного удобрения путем разложения фосфоритов ЦК активированной нитратом аммония, микроэлементами и упаренной до 35%  $P_2O_5$  ЭФК.

**Достоверность результатов исследования.** Результаты химических и физико-химических исследований подтверждаются тем, что разработанные технологии апробированы на устройствах в условиях

промышленного производства.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследования заключается в том, что она заложила научные основы для получения важных для экономики страны продукции – одинарных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений, содержащих микроэлементы – медь, цинк, кобальт, никель, марганец с использованием отработанных промышленных катализаторов, промпродуктов и отходов цветной металлургии.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии извлечения микроэлементов из отработанных промышленных катализаторов, промпродуктов и отходов цветной металлургии, технологии получения одинарных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений с микроэлементами, апробации разработанных технологий в опытно-промышленных условиях с выпуском опытных партий удобрений, что является основой для промышленного производства удобрений.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных результатов исследований по получению одинарных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов:

получен патент Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на «Способ получения сложного азотно-фосфорного удобрения» (№ IAP 05912, 2019 г.). В результате появляется возможность получения концентрированных, кальций и магнийфосфатных удобрений путем нейтрализации ЭФК и ЭФК, активированной нитратом аммония, карбонатным сырьём, упаркой суспензии, грануляции и сушки продукта;

технологии извлечения микроэлементов из отработанных промышленных катализаторов, промпродуктов и отходов цветной металлургии, а технология получения микроэлементсодержащих одинарных и сложных азотно-фосфорных удобрений включены в перечень перспективных разработок, которые планируется реализовать в 2021-2030 годах на АО «Qo‘qon superfosfat zavodi» (Справка АО «Узкимёсаноат» №14-6031 от 28 декабря 2020 г.). В результате можно увеличить урожайность хлопка на 2-3 центнера;

научные результаты и материалы по технологии производства минеральных удобрений использованы при составлении учебного пособия «Теория и технологические расчеты сложных удобрений» для бакалавров и магистров (лицензия на публикацию, 13.03.2013 г., № 82-089). В результате данное учебное пособие послужил для обогащения и укрепления знаний студентов в области технологии микроэлементсодержащих минеральных удобрений.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 10 международных и 13 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме

диссертации опубликовано 34 научных работ. Из них 1 монография, 9 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 6 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, а также получен 1 патент на изобретения.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 186 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведения исследований по теме, сформулированы цель и задачи исследования, показано соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике, излагаются научная новизна и практические результаты исследований, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, приводятся сведения о структуре диссертации и опубликованных работах.

В первой главе диссертации **«Современные состояния производства одинарных и сложных микроэлементсодержащих удобрений»** изложена роль микроэлементов в жизнедеятельности растений, их содержании в почвах, поведении в составе одинарных фосфорных и сложных азотно-фосфорных удобрений, состоянии производств удобрений с микроэлементами, способах их получения. На основе критического анализа литературных источников сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава **«Исследование процесса извлечения микроэлементов из вторичного сырья цветной металлургии, отработанных катализаторов и отходов промышленности»** посвящена изучению процесса извлечения микроэлементов из пыли электрофильтров печи кислородно-факельной плавки, цинкового возгона, из отработанных промышленных катализаторов серии ГИАП, НТК-4 и цинкацетатного катализатора.

Современный уровень производства удобрений с микроэлементами до настоящего времени не удовлетворяет потребность в них сельского хозяйства. Причина неудовлетворительного обеспечения сельского хозяйства микроудобрениями состоит, в основном, в отсутствии доступного и дешевого сырья микроэлементов в необходимом количестве и качестве.

В связи с этим настоящая работа направлена на изучение возможности расширения сырьевой базы, изыскание доступных и дешевых источников сырья микроэлементов. Такими являются промышленные отходы цветной металлургии, химической и других отраслей промышленности, а также отработанные промышленные катализаторы.

Изучена степень извлечения микроэлементов меди, цинка из отработанных промышленных катализаторов, отвальных и промпродуктов

цветной металлургии в зависимости от различных факторов растворами азотной (10, 40%), серной (7, 12, 15, 23, 65, 92%), термической (10, 19, 25, 32%  $P_2O_5$ ), экстракционной фосфорной кислот.

Результаты изучения влияния концентрации ТФК на степень извлечения меди из пыли электрофильтров КФП показали увеличение степени извлечения в раствор с 48,9% до 99,8% при повышении концентрации кислоты с 8,86% до 43,3% по  $P_2O_5$ . Так, при использовании ТФК с содержанием 18,1%  $P_2O_5$  при Т:Ж=1:10, температуре 90°C и продолжительности процесса 30 минут степень извлечения составляет 68,5%, в ЭФК при этих условиях 82,3%.

Повышение Т:Ж с 1:5 до 1:20 при температуре 20°C и продолжительности процесса 60 минут степень извлечения меди в ТФК увеличивается с 50,4% до 61,4%, а в ЭФК с 60,3% до 71,4%. Повышение температуры практически не сказывается на степени извлечения в ТФК и составляет 67,1-68,5% при температуре 50-90°C.

Увеличение концентрации серной кислоты с 7 до 15% способствует повышению степени извлечения меди с 50,7% до 53,3%. Дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению степени извлечения. Т:Ж и продолжительность процесса не оказывают существенного влияния на степень извлечения.

С увеличением Т:Ж степень извлечения цинка из цинкового возгона промывной серной кислотой (8%) при температуре 20°C и продолжительности процесса 30 минут повышается с 72,0% при Т:Ж=1:5 до 99,8% при Т:Ж=1:10. При Т:Ж=1:5 и повышении температуры с 20°C до 90°C степень извлечения цинка увеличивается до 99,7%. Увеличении Т:Ж, при извлечении цинка из цинкового возгона ТФК, содержащей 18,1%  $P_2O_5$ , повышает степень извлечения с 21,9% при Т:Ж=1:5 до 88,4% при Т:Ж=1:20.

Существенное влияние оказывает продолжительность процесса в первые 30 и 60 минут, повышая степень извлечения до 80,3% и 85,2%, соответственно. В ЭФК в этих условиях степень извлечения составляет 96,0% и 97,3%.

При Т:Ж=1:10, продолжительности процесса извлечения цинка из отработанного катализатора ГИАП-10 15 минут и температуре 25°C в раствор ЭФК переходит 71,7% цинка, 88,7% из цинкацетатного и 39,3% меди из катализатора НТК-4. Основная масса цинка из катализатора ГИАП-10 извлекается в первые 15 минут, тогда как для меди из катализатора НТК-4 время оказывает существенное влияние.

Существенное влияние соотношение твердой и жидкой фаз оказывает на концентрацию микроэлементов в растворе. Повышение нормы ЭФК в четыре раза снижает концентрацию цинка в растворе со 101,4 г/л до 29,6 г/л в случае катализатора ГИАП-10 и с 47,9 г/л до 15,6 г/л меди в случае катализатора НТК-4.

Замена ЭФК на НФР позволяет повысить степень перехода цинка из цинкацетатного катализатора на 6-12%, тогда как степень извлечения меди

и цинка из отработанных катализаторов ГИАП-10 и НТК-4 резко падает и не превышает 20%.

Третья глава «**Физико-химические исследования взаимодействия сульфатов микроэлементов с компонентами фосфорных и комплексных удобрений**» посвящена изучению термодинамических характеристик фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца, их поведению в условиях получения одинарных и сложных азотно-фосфорных удобрений, влияния технологических параметров процесса получения удобрений на состав соединений микроэлементов.

При оценке термодинамических свойств фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца применены сравнительные методы расчета, взяв за основу известные, экспериментально найденные значения стандартной теплоты образования и энтропии фосфатов кальция. Стандартные теплоты образования соединений меди, цинка, кобальта, никеля и марганца определяли по методу М.Х. Карапетьянца и "постоянства разностей".

Для расчета стандартной энтропии фосфатов микроэлементов воспользовались методом Н.Н.Дрозина, основанном на принципе Бергло, согласно которому мерой химического сродства является теплота реакции, а также методом М.Х.Карапетьянца и системой ионных инкриментов Келли. Термодинамические константы, полученные различными методами согласуется между собой. Теплоемкость фосфатов микроэлементов определили по методу Н.А.Ландия, позволяющему рассчитывать высокотемпературные теплоемкости веществ по величине их стандартной энтропии (табл. 1).

Определив значения энтальпий, энтропий и теплоемкостей фосфатов микроэлементов провели термодинамические расчеты возможности взаимодействия сульфатных солей меди, цинка и кобальта фосфорной кислотой и дигидрофосфатом кальция.

Результаты расчетов показали, что при температуре 25°C сульфаты микроэлементов взаимодействуют с фосфорной кислотой и дигидрофосфатом кальция с образованием гидрофосфатов меди, цинка, кобальта.

При взаимодействии с гидрофосфатом кальция возможно образование дигидрофосфатов микроэлементов, но вероятность образования гидрофосфатов предпочтительнее, так как  $\Delta G$  образования гидрофосфатов микроэлементов меньше  $\Delta G$  образования дигидрофосфатов.

Изучением поведения сульфатных солей и оксидов микроэлементов в растворах фосфорной кислоты и нитрофосфатных растворах в зависимости от степени нейтрализации их газообразным аммиаком установлено, что при аммонизации медьсодержащего раствора до  $pH = 1,2-1,7$  изменения фазового состава не происходит.

При  $pH = 1,2-4,1$  для нитрофосфатного раствора (НФР) и  $pH = 1,7-2,0$  для фосфорной кислоты наблюдается образование твердой фазы нежно голубого цвета моноаквагидрофосфата меди (табл. 2).

Таблица 1

## Термодинамические характеристики реакций образования фосфатов микроэлементов

№	Реакции	$\Delta H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{298}$ дж /моль·град	$\Delta G^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{353}$ кДж/моль
1.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	18,98	26,21	11,17	9,67
2.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CuHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	19,76	42,52	1,45	-0,88
3.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,43	38,89	-12,02	-14,94
4.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{CuHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	10,34	55,20	-6,11	-10,26
5.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	22,66	37,99	11,34	9,25
6.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{ZnHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	25,12	54,28	9,08	6,09
7.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	3,25	50,67	-11,85	-14,64
8.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{ZnHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	15,84	66,96	-4,11	-7,80
9.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	23,66	40,36	11,63	9,431
10.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CoHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	5,46	56,67	8,57	5,46
11.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	4,25	53,04	-11,56	-14,47
12.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{CoHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	16,05	69,35	-4,62	-8,43



Таблица 2

**Состав соединений, образующихся при аммонизации  
микроэлементсодержащих фосфорнокислых и нитратно-фосфатных  
растворов**

№	рН		Соединение
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	НФР	
1.	1,7-2,0	1,2-4,1	Cu(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
2.	2,7-5,8	5,2-7,0	Cu(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> +Cu(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
3.	6,3-7,1	7,0	Cu(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
4.	3,6-6,0	2,5-7,0	Zn(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
5.	2,24-3,51	3,51-3,62	Co(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
6.	3,90-4,12	4,79-4,99	Co(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> + Co(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
7.	4,55-5,9	6,41-6,76	Co(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
8.	2,94-3,87	3,30-4,76	Ni(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
9.	4,36-4,46	4,89-5,99	Ni(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> + Ni(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
10.	5,28-7,12	6,48-6,86	Ni(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
11.	3,4-3,8	3,40-4,86	Mn(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
12.	4,2-4,5	5,89-5,99	Mn(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub> + n(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>
13.	5,0-6,4	6,48-6,86	Mn(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)HPO <sub>4</sub>

В диапазоне рН 4,1-7,0 для НФР и рН 2,0-5,8 для растворов фосфорной кислоты химический анализ твердой фазы показал наряду с медью и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> наличие азота, что указывает на совместное осаждение моноаквагидрофосфата и моноакваамингидрофосфата меди.

При дальнейшем повышении рН медьсодержащего фосфорнокислого раствора осадок приобретает интенсивную голубую окраску. Химический анализ осадка показывает следующее содержание в нем компонентов (масс.%): Cu – 32,0-32,5; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -36,46-36,83; N -7,16-7,41.

В мольном отношении это выражается как 1:0,5;1, что указывает на образование при высокой степени аммонизации моноакваамингидрофосфата меди. При нейтрализации цинксодержащих фосфорнокислых и нитратнофосфатных растворов газообразным аммиаком начиная с рН 2,5 для НФР и рН 3,6 для растворов фосфорной кислоты отмечается выпадение осадка белого цвета и соответствующего соединению моноамингидрофосфата цинка.

При аммонизации кобальт, никель и марганецсодержащих растворов с повышением степени нейтрализации растворов последовательно образуются моноаквагидрофосфаты микроэлементов и их смеси с моноакваамингидрофосфатами и чистые моноакваамингидрофосфаты.

Для физико-химического обоснования возможности введения микроэлементов в аммофосную и нитроаммофосную пульпы изучено взаимодействие сульфатных солей микроэлементов и ацетата цинка с основными компонентами сложных удобрений – нитратом (45%),

сульфатом (12%), дигидрофосфатом (35%), гидрофосфатом (10%) аммония и их смесями с таким же содержанием компонентов в растворе.

Микроэлементы вводили в готовый раствор в виде насыщенных растворов в количестве 3, 5 и 10 % в пересчете на элемент, перемешивали и выдерживали при температуре 25 или 80°C в течение суток.

Исследования показали, что смесь нитрата и сульфат аммония взаимодействуют с сульфатными солями меди и цинка с образованием соединений с общей формулой  $MeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ , которые кристаллизуются из раствора.

Сульфат меди и цинка взаимодействуют с дигидрофосфатом аммония в системе  $MeSO_4 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$  с образованием смеси двух солей – моноаквагидрофосфата и моноакваамингидрофосфата.

С гидрофосфатом аммония при 80°C в системе  $MeSO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$  соли микроэлементов взаимодействуют с образованием моноакваамингидрофосфатов. При 25°C также образуются моноакваамингидрофосфат меди, амингидрофосфат цинка.

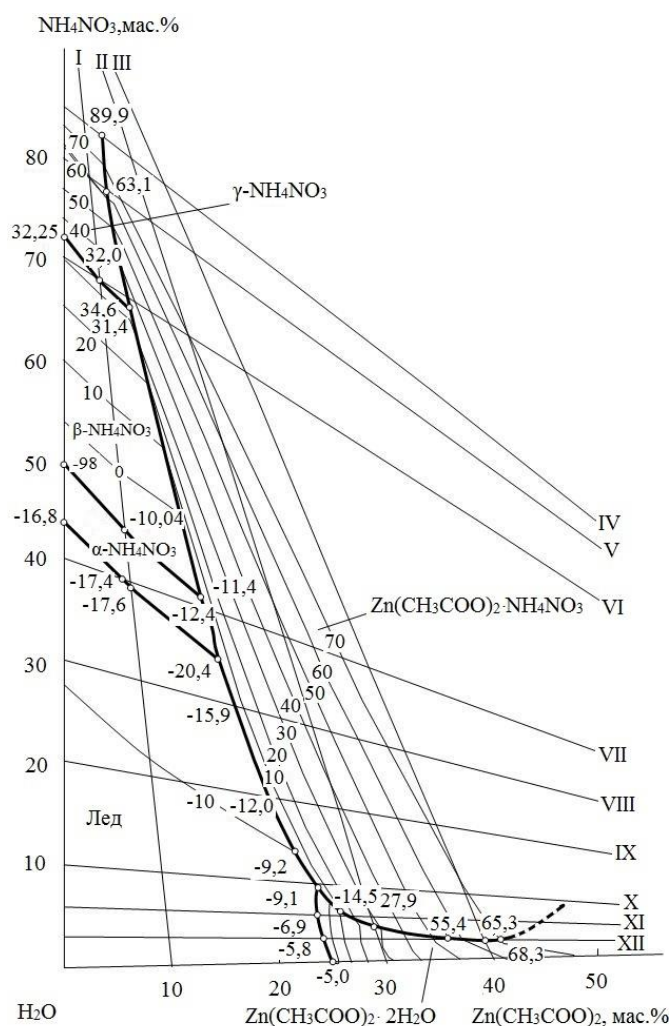
В системе  $CuSO_4 - NH_4NO_3 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$  при 25°C в донную фазу выпадают кристаллы по химическому составу соответствующие смеси моноаквагидрофосфата и моноакваамингидрофосфата меди. Эти же соединения образуются и в присутствии в этой системе сульфата аммония.

В отличие от системы с сульфатом меди в системе  $ZnSO_4 - NH_4NO_3 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$  состав твердой фазы соответствует тетрагидрату фосфата цинка  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Тетрагидрат фосфата цинка образуется и при введении в эту систему сульфата аммония.

Медь в составе аммофоса и нитроаммофоса находится в виде моноаквагидрофосфата меди, а также в виде смеси с моноакваамингидрофосфатом. Цинк, в зависимости от места введения в состав комплексных удобрений, существует в виде моноаквагидрофосфата, амингидрофосфата и тетрагидрофосфата цинка.

Полученные данные подтверждают результаты термодинамических расчетов о протекании взаимодействия между сульфатными солями микроэлементов и фосфатами аммония с образованием фосфорсодержащих солей микроэлементов. Состав и индивидуальность выделенных соединений микроэлементов подтверждены химическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым, ИК-спектроскопическими методами анализа и результатами электронных спектров отражения.

Сравнивая ИК спектры и электронные спектры отражений в видимой области доказано, что при высокой степени нейтрализации фосфорнокислых растворов молекула аммиака входит в состав моноаквагидрофосфата микроэлемента с образованием моноакваамингидрофосфата  $[Me(NH_3)(H_2O)]HPO_4$ , а не металлоаммонийфосфата  $MeNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , как эти соединения преподносятся в научной литературе.



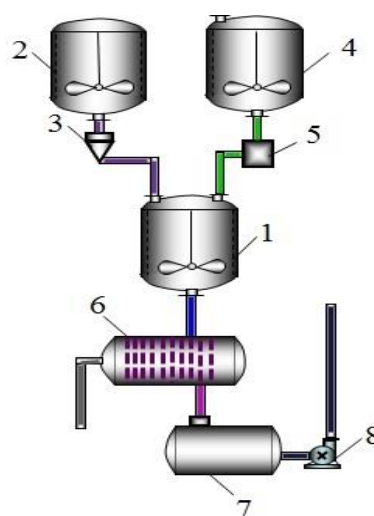
**Рис. 1. Политерма растворимости системы нитрат–аммония–ацетат цинка–вода.**

На политермической диаграмме растворимости системы  $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4NO_3 - H_2O$  ограничены поля кристаллизации исходных компонентов – льда, нитрата аммония, ацетата цинка, а также новой твердой фазы, отвечающей по данным химического анализа соединению  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$ .

Поле кристаллизации нового соединения занимает большую часть политермической диаграммы растворимости, что указывает на низкую растворимость этого соединения по сравнению с другими компонентами системы. Для получения микроэлементсодержащих аммофоса и нитроаммофоса разработано три варианта

О вхождении молекулы аммиака в состав моноаквагидрофосфатов микроэлементов свидетельствуют также отсутствие на ИК-спектрах моноакваамингидрофосфатов интенсивной полосы при  $3100-2900 \text{ см}^{-1}$ , характерной для катиона аммония, а также расчет параметров связи, при координации аммиака к  $Cu(II)$  и  $Zn(II)$  силовая константа  $N-H$  связи по сравнению с  $f_{NH_3}$  уменьшается, соответственно, от 6,31 до 5,98 и 5,50 н/см, а межатомные расстояния увеличиваются от 1,006 до 1,017 и 1,038 Å.

Взаимодействие ацетата цинка с нитратом аммония в водной среде изучено визуально-политермическим методом с помощью XII внутренних разрезов от температуры  $-20,4^\circ C$  до  $+70^\circ C$  (рис. 1).



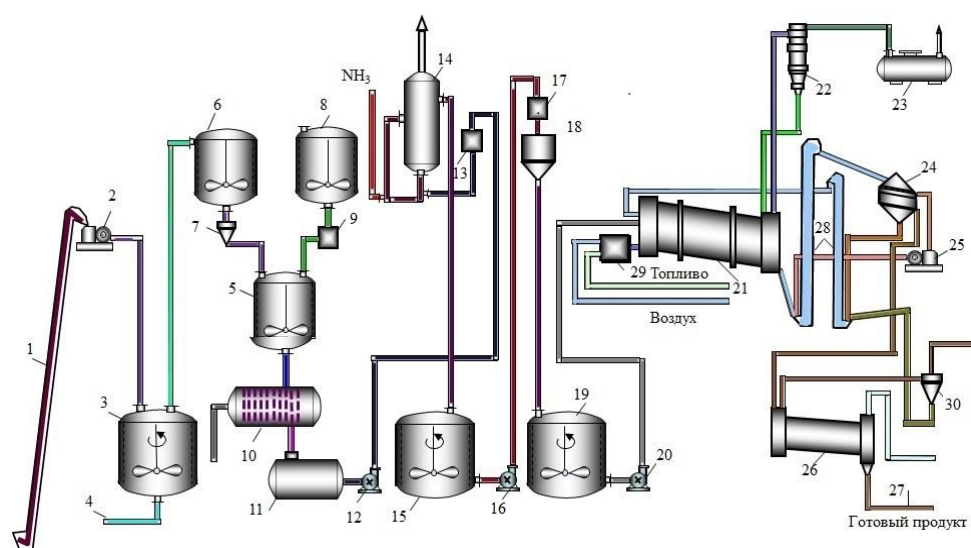
**Рис. 2. Схема установки для сернокислотного извлечения микроэлементов.**

введения микроэлементов в состав удобрений: на стадию сернокислотного разложения фосфатного сырья, в исходную ЭФК или НФР, в аммонизированную и упаренную пульпу.

Разработана технологическая схема установки для использования промывной (сбросной) серной кислоты (8-10%  $H_2SO_4$ ) сернокислотного производства АГМК для извлечения микроэлементов из пыли печи КФП и цинкового возгона (рис. 2).

По этой схеме на АО «Аммофос-Максам» на опытной установке производили медно-цинковый аммофос на основе низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием вторичного сырья Алмалыкского горно-металлургического комбината.

На рисунке 3. приведена технологическая схема получения аммофоса с использованием отработанных промышленных катализаторов.



**Рис. 3. Технологическая схема получения аммофоса, содержащего микроэлементы:** 1-транспортёр; 2-дробилка; 3,8-емкости; 4-труба; 5-реактор; 6, 9,13,17-дозаторы; 7-расходомер; 10-фильтр; 11-промежуточная емкость; 12,16,20-насосы; 14-САИ; 15,19-коллекторы; 18-выпарная установка; 21-БГС; 22,30-циклоны; 23-скруббер; 24-грохот; 25-дробилка; 26- охладитель; 27-конвейер; 28-элеватор; 29-топка.

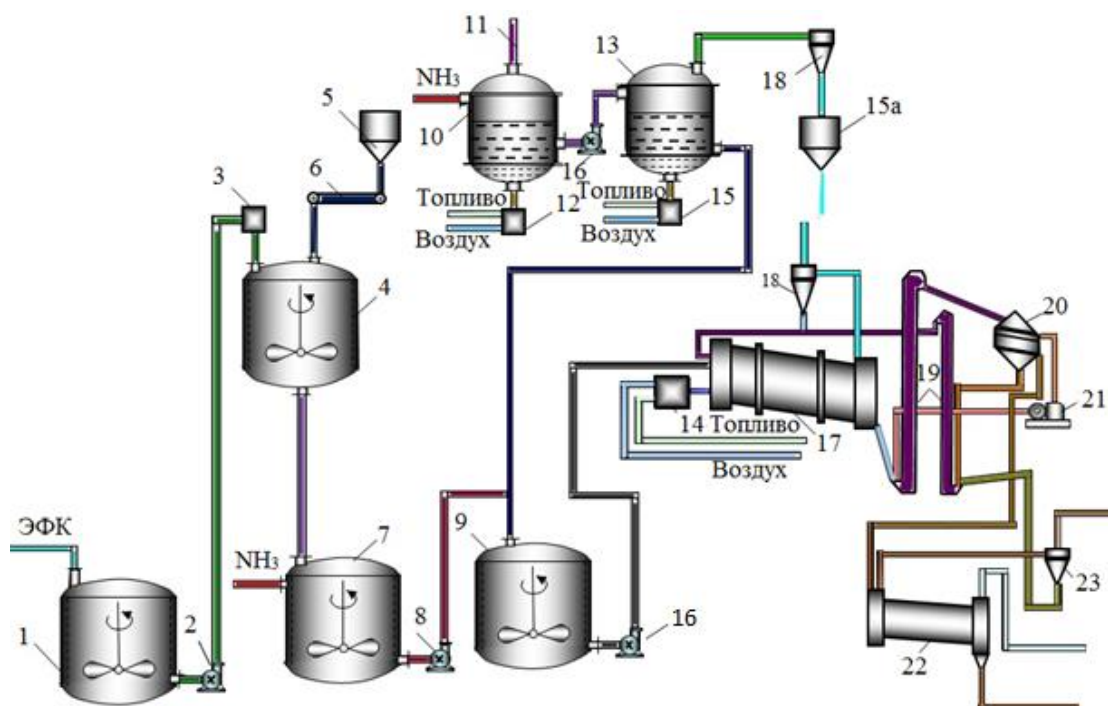
Разработана технология получения нитроаммофоса путем введения в аммонизированную и упаренную пульпу раствора микроэлементов в нитратно-фосфатном растворе и аммонизированного до рН 2-2,5, которая защищена авторским свидетельством (рис. 4).

Введение микроэлементов в состав аммофоса и нитроаммофоса улучшает их физико-химические, товарные и агрохимические свойства.

В таблице 3 приведены технические характеристики аммофоса с микроэлементами на основе ЭФК из апатита и фосфоритов ЦК.

Прибавка урожая хлопка-сырца аммофоса с медью составляет 2,3-4,3 ц/га, с цинком 2,1-4,2 ц/га, нитроаммофоса с медью 2,5-3,1 ц/га и цинком 2,1-3,3 ц/га.

При цене 1 т хлопка сырца 4 035 381 сум, экономический эффект от использования аммофоса с микроэлементами составляет 1 614 152,4 сум, а при применение нитроаммофоса 1 210 614,3 сум с каждого гектара.



**Рис. 4. Технологическая схема получения нитроаммофоса с микроэлементами: 1-хранилище ЭФК; 2,8,16-насосы; 3-дозатор; 5-бункер; 6-транспортер; 7-аммонизатор; 9-емкость; 10,13-выпарные аппараты; 11-НФР; 12,14,15-топка; 15а-барометрический бак; 17-БГС; 18,23-циклоны; 19-элеватор; 20-грохот; 21- дробилка; 22-холодильник.**

**Таблица 3**

**Техническая характеристика удобрений**

Технические показатели	ЭФК ЦК	ЭФК апатитовая
Массовая доля усвояемой $P_2O_5$ , %	$47 \pm 1$	51,9-52,3
Массовая доля водорастворимой $P_2O_5$ %	$35 \pm 1$	49,5-50,9
Массовая доля азота, %	$10 \pm 1$	12,1
Массовая доля воды, %	0,6-0,8	0,61-0,70
Массовая доля меди, %	0,3-0,5	0,34
Массовая доля цинка, %	0,7-1	0,71
Массовая доля гранул размером:		
менее 1 мм, %	4-5	2-3
от 1 до 4 мм, %	93 - 94	95-96
Статическая прочность гранул, Мпа	5-6	5-6
Рассыпчатость, %	100	100

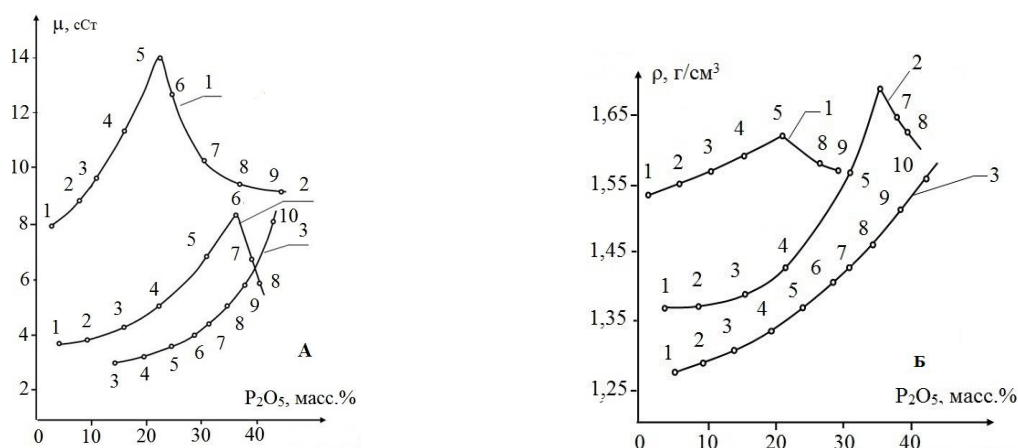
В четвертой главе «Исследования поведения микроэлементов в условиях получения одинарных фосфорных удобрений» приведены результаты исследований влияния сульфатных солей меди, цинка и кобальта на состав и свойства удобрений, поведение микроэлементов в составе одинарного фосфорного удобрения.

Введение микроэлементов в состав двойного суперфосфата наиболее легко осуществимо путем растворения их в фосфорной кислоте. При введении сульфатных солей меди, цинка, кобальта в фосфорную кислоту возможно протекание взаимодействия микроэлементов с фосфорной кислотой и дигидрофосфатом кальция.

Поэтому было интересно выяснить, в каком виде находятся сульфаты микроэлементов в условиях получения двойного суперфосфата, какова их растворимость в фосфорной кислоте, как ведут себя микроэлементы в присутствии монокальцийфосфата. С этой целью были изучены системы сульфат меди, сульфат цинка, сульфат кобальта - фосфорная кислота - вода и взаимодействие сульфатных солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30 и 80°C.

Система сульфат меди – фосфорная кислота – вода исследована изотермическим методом растворимости при 30 и 80°C. Диаграмма растворимости системы при 30°C имеет одну ветвь, соответствующую выделению в равновесную твердую фазу пентагидрата сульфата меди.

Изучение вязкости и плотности насыщенных растворов в системе сульфат меди – фосфорная кислота – вода при 30°C показало, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты вышеуказанные свойства растворов повышаются (рис. 5).



**Рис. 5. Изменение вязкости (А), плотности (Б) насыщенных растворов в системе  $ZnSO_4-H_3PO_4-H_2O$  (1),  $CoSO_4-H_3PO_4-H_2O$  (2) и  $CuSO_4-H_3PO_4-H_2O$  (3) при 30°C**

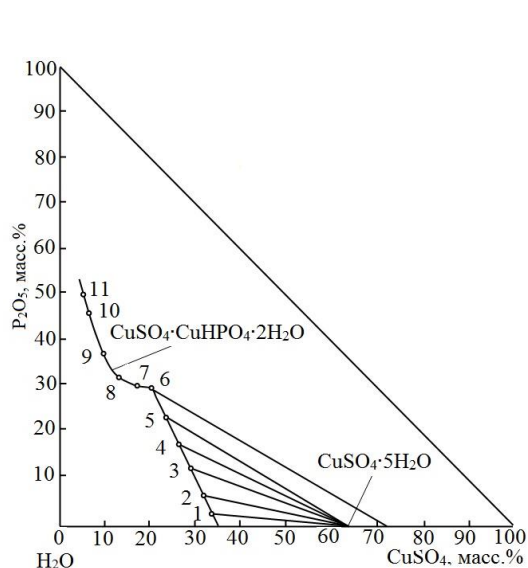
Изотерма растворимости системы  $CuSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$  при 80°C состоит из двух ветвей (рис. 6).

Первая ветвь кривой растворимости отвечает насыщенным растворам, из которых кристаллизуется в твердую фазу пентагидрат сульфата меди. С

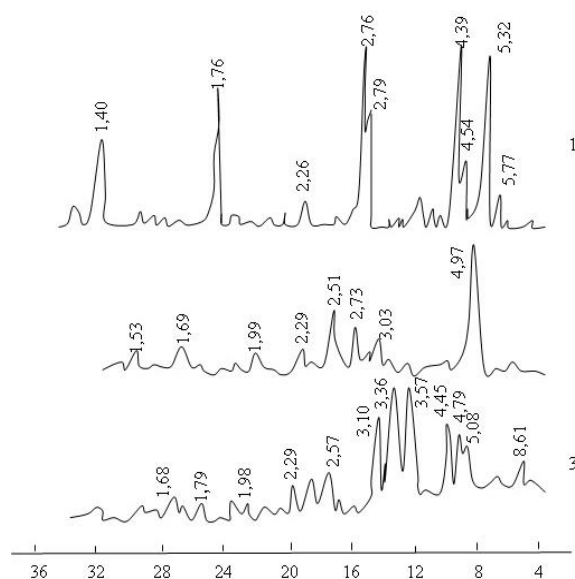


увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость соли понижается от 34,94 масс.% до 20,38 масс.%. Вторая ветвь соответствует образованию в системе соединения состав  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение образуется из насыщенного раствора сульфата меди в фосфорной кислоте с содержанием фосфорного ангидрида выше 30,42%.

Анализ рентгенограмм показывает, что двойное соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеет вполне определенную индивидуальную кристаллическую решетку. Появление на рентгенограмме этого соединения новых межплоскостных расстояний  $d = 3,57; 3,36; 3,10; 4,45; 4,79; 5,08 \text{ \AA}$  и отличие их от межплоскостных расстояний исходных компонентов доказывает индивидуальность данного соединения (рис. 7).



**Рис. 6. Изотерма растворимости системы  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ\text{C}$**



**Рис. 7. Рентгенограммы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) и  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3)**

На дериватограмме двойного соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеются три эндотермических эффекта при температурах 120, 240 и  $295^\circ\text{C}$ . Все эффекты на кривой нагревания обусловлены процессом дегидратации.

Диаграмма растворимости тройных систем сульфат цинка – фосфорная кислота – вода и сульфат кобальта – фосфорная кислота – вода при  $30^\circ\text{C}$  имеют две ветви кристаллизации соли. Первая ветвь соответствует кристаллизации гексагидратов сульфатов, вторая ветвь отвечает выделению в твердую фазу моногидратов сульфатов цинка и кобальта.

При добавлении к насыщенному раствору сульфата цинка фосфорной кислоты в твердой фазе гептагидрат сульфата цинка переходит в гексагидрат. Растворимость сульфата цинка с повышением концентрации фосфорной кислоты уменьшается. В точке соответствующей составу 22,39%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 26,60%  $\text{ZnSO}_4$ , гексагидрат сульфата цинка переходит в моногидрат.

Вязкость и плотность насыщенных растворов в системе сульфат цинка-фосфорная кислота – вода при 30°C повышается с увеличением концентрации фосфорной кислоты, достигая максимума в переходной точке. Изотерма тройной системы сульфат кобальта – фосфорная кислота – вода при 80°C, также как и система  $ZnSO_4-H_3PO_4-H_2O$  имеет две ветви кристаллизации. Первая ветвь отвечает выделению в твердую фазу гексагидрата сульфата кобальта. Вторая ветвь соответствует кристаллизации моногидрата сульфата кобальта. С увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость сульфата кобальта понижается. В точке соответствующей составу 36,24%  $P_2O_5$  и 12,50%  $CoSO_4$  в равновесии с жидкой фазой находится гексагидрат сульфата кобальта с моногидратом.

Вязкость и плотность насыщенных растворов в системе сульфат-кобальта - фосфорная кислота - вода при 30°C изменяется аналогично системе сульфат цинка - фосфорная кислота - вода, имея максимум при концентрации кислоты 36,24% по фосфорному ангидриду.

Диаграммы растворимости систем сульфат кобальта – фосфорная кислота – вода при 80°C имеют одну ветвь кристаллизации соли, соответствующие выделению в твердую фазу моногидратов сульфатов цинка и кобальта.

Диаграммы растворимости систем сульфат цинка – фосфорная кислота – вода и сульфат кобальта – фосфорная кислота – вода при 80°C имеют одну ветвь кристаллизации соли, соответствующие выделению в твердую фазу моногидратов сульфатов цинка и кобальта.

Изучение взаимодействия сернокислых солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом проводили методом измерения концентрации водородных ионов, удельной электропроводности, вязкости и плотности разбавленных растворов при их смешении. Результаты исследования взаимодействия солей в жидкой фазе в системе  $MeSO_4 - Ca(H_2PO_4)_2$  (Me - Cu, Zn, Co) представлены на рисунке 8, где  $n$  = обозначает отношение монокальцийфосфата к сульфату микроэлемента. Указанные системы изучались от  $n = 0,25$  до  $n = 3,5$ .

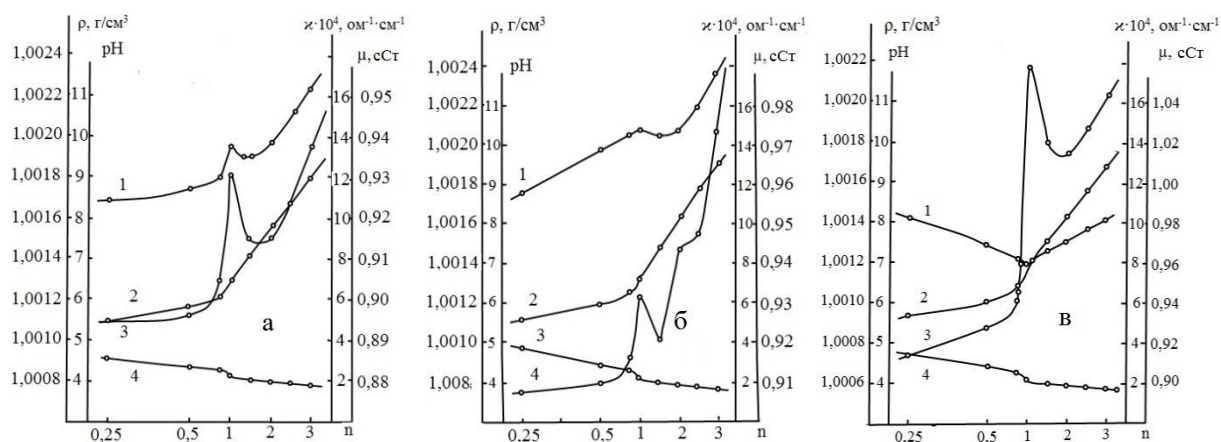
С увеличением соотношения монокальцийфосфата к сульфату микроэлемента удельные электропроводности растворов постепенно увеличиваются, а рН растворов, наоборот, постепенно снижаются. На кривых наблюдаются характерные перегибы при  $n = 1$ .

Изменения вязкости и плотности в зависимости от соотношения монокальцийфосфата к сульфатам микроэлементов принимают также экстремальные значения при  $n = 1$ . Все это указывает на изменение состава раствора.

Продуктами взаимодействия сернокислых солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30°C являются сульфат кальция и двухзамещенные фосфаты микроэлементов. Отсутствие в промывном ацетоновом растворе микроэлементов и сульфат ионов, которые в виде  $MeSO_4$  (Me-Cu, Zn, Co) хорошо растворимы в ацетоне, свидетельствует о



взаимодействии этих солей с монокальцийфосфатом с превращением в фосфаты. В водной вытяжке, полученной после ацетоновой промывки, отсутствуют фосфат ионы.



**Рис. 8.** Изменение вязкости (1), плотности (2), удельной электропроводности (3) и pH (4) растворов в зависимости от соотношения монокальцийфосфата к сульфату меди (а), сульфату цинка (б) и сульфату кобальта (в).

Это указывает на отсутствие однозамещенных фосфатов в твердой фазе. На основании полученных данных можно предположить, что при взаимодействии сульфатных солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом монокальцийфосфат в водной среде подвергается гидролизу, а затем протекает обменная реакция между сульфатами микроэлементов и двузамещенным фосфатом кальция:



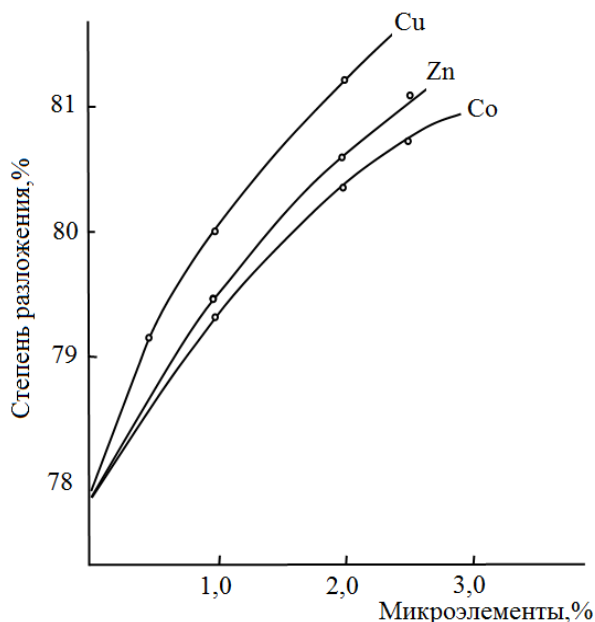
Исследовано влияния сульфатных солей микроэлементов на процесс разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях близких к камерному способу производства двойного суперфосфата. Концентрация исходной упаренной экстракционной фосфорной кислоты составляла 44,6% по  $\text{P}_2\text{O}_5$ , норма фосфорной кислоты 105% от стехиометрии, температура  $80^\circ\text{C}$ , количество вводимой добавки: меди 1%, цинка 2,5%, и кобальта 0,5% из расчета в готовом продукте.

Микроэлементы предварительно растворяли в фосфорной кислоте, а затем нагретой до  $80^\circ\text{C}$  кислоте проводили разложение мытого сушеного концентрата (МСК) ЦК.

Добавление сульфатных солей меди, цинка и кобальта повышает степень разложения фосфоритов на всем протяжении взаимодействия компонентов. Так, через 90 минут степень разложения фосфоритов с добавками составляет 80,02% для меди, 81,13% для цинка и 79,31% для кобальта, а без добавок лишь 77,77%.

Результаты, полученные при исследовании влияния количества солей микроэлементов на степень разложения фосфоритов, показывают, что с увеличением добавки сульфатных солей меди, цинка и кобальта степень разложения фосфоритов повышается (рис. 9).

Вызревание камерного двойного суперфосфата, при добавлении сульфатных солей микроэлементов, протекает гораздо быстрее, чем



**Рис. 9. Влияние количества микроэлементов на степень разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов при  $\tau$  - 90 минут.**

обычного двойного суперфосфата. Так, например, через пять суток степень разложения увеличилась с 84,34% до 88,15-90,04%.

Процесс вызревания двойного суперфосфата с добавлением сульфатных солей микроэлементов в основном завершается через 15 суток, тогда как без добавок вызревание продолжается 25-30 суток. Полученный продукт содержит примерно 44,5-47% усвояемой  $P_2O_5$ , 98% которой находится в водорастворимой форме. Содержание свободной фосфорной кислоты колеблется в пределах 6%, влаги в пределах 10-15%.

Введение сульфатов меди, цинка и кобальта в начальную стадию процесса получения двойного суперфосфата связывает ионы кальция в плохо растворимое соединение - сульфат кальция, т.е. уменьшает количество ионов кальция в растворе, что приводит к возрастанию градиента концентрации по иону кальция в диффузионном слое на поверхности раздела фаз, увеличению ионнообменной диффузии и, следовательно, скорости процесса разложения.

Микроэлементы медь, цинк и кобальт находятся полностью в водорастворимых формах. Изучено поведение микроэлементов - меди, цинка и кобальта в двойном суперфосфате в зависимости от глубины его аммонизации. При нейтрализации до рН 3,3-3,5 содержание водорастворимых форм микроэлементов и фосфора практически не меняется, отсутствует свободная фосфорная кислота (табл. 4).

Увеличение степени нейтрализации до рН 4,2 приводит к снижению водорастворимых форм фосфора с 98,9% до 84-86% и микроэлементов: - меди с 0,96% до 0,25%, цинка с 2,47% до 1,82% и кобальт с 0,47% до 0,35%.

При нейтрализации кислого двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы, до рН 4,6 наблюдается резкое снижение водорастворимых

Таблица 4

## Химический состав двойного суперфосфата в зависимости от степени нейтрализации

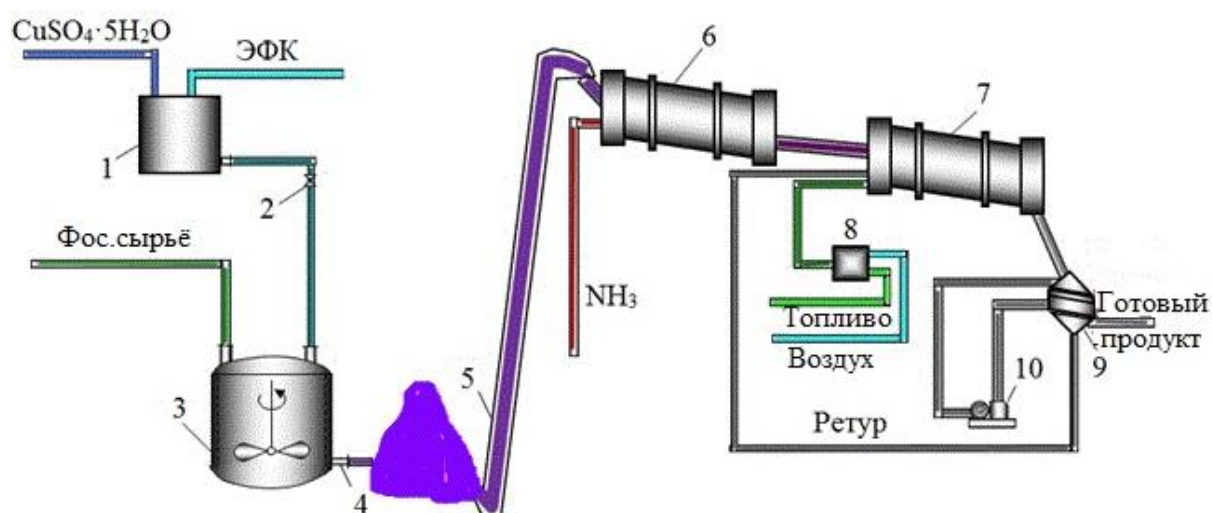
№ пп	рН	N, %	Микроэлементы, %			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %			$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100,$	$\frac{P_2O_{5\text{в.р.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100,$	H <sub>2</sub> O, %
			общ.	усв.	в.р.	общ.	усв.	в.р.			
Двойной суперфосфат без микроэлемента											
1.	2,45	-	-	-	48,68	48,68	48,05	110,0	98,71	10,61	
2.	3,45	1,11	-	-	49,91	49,74	44,45	99,66	92,51	7,24	
3.	4,14	3,03	-	-	49,51	49,34	41,35	99,65	83,52	6,06	
4.	4,60	4,06	-	-	49,54	48,85	38,34	98,61	77,39	4,96	
Двойной суперфосфат с медью Cu=1%											
5.	2,45	-	0,92	0,92	0,92	45,69	45,69	45,19	100,0	98,91	14,87
6.	3,30	1,03	0,95	0,95	0,94	47,22	46,85	44,25	99,22	93,71	10,54
7.	3,95	2,21	0,96	0,96	0,25	46,26	46,71	40,13	98,83	84,91	8,81
8.	4,60	3,85	0,97	0,97	-	48,14	47,34	37,58	98,33	78,06	6,46
Двойной суперфосфат с цинком Zn =2,5%											
9.	2,45	-	2,30	2,30	2,30	43,22	43,22	42,74	100,0	98,89	19,48
10.	3,52	1,18	2,43	2,43	2,41	45,60	45,41	43,33	99,58	95,02	13,86
11.	4,20	2,47	2,47	2,47	1,82	45,98	45,44	39,58	98,82	86,88	11,86
12.	4,60	3,68	2,48	2,48	1,34	46,59	45,97	37,41	98,67	80,29	9,51
Двойной суперфосфат с кобальтом Co =0,5%											
13.	2,45	-	0,43	0,43	0,42	44,83	44,83	44,32	100,0	98,87	16,38
14.	3,41	1,11	0,46	0,46	0,44	46,29	46,05	43,19	99,49	93,31	12,03
15.	4,18	2,40	0,47	0,46	0,35	46,68	46,26	39,56	99,10	84,75	9,92
16.	4,60	3,50	0,48	0,48	0,18	47,30	46,60	37,12	98,52	78,48	7,57

форм фосфора с 98,9% до 78-80%, цинка до 1,34% и кобальта до 0,18%. Медь полностью переходит в цитратнорастворимую форму.

Наличие микроэлементов в двойном аммонизированном суперфосфате не снижает в процессе аммонизации содержание усвояемых форм фосфора, т.е. не вызывает ретроградацию.

В результате нейтрализации двойного суперфосфата с микроэлементами газообразным аммиаком до pH 4,2-4,6 получается сложное концентрированное удобрение, содержащее в своем составе в зависимости от глубины нейтрализации 1-4% азота, 45-47%  $P_2O_5$  и 0,5-2,5% микроэлемента в усвояемой форме. Оптимальной температурой сушки является 80-105°C. При этом не наблюдается ретроградация усвояемых форм  $P_2O_5$  и микроэлементов.

На основе полученных результатов разработана технологическая схема получения двойного аммонизированного суперфосфата с микроэлементами (рис. 10).



**Рис 10. Технологическая схема получения двойного суперфосфата с микроэлементами: 1-емкость; 2,8,16-насосы; 2-расходомер; 3-бункер; 4-склад; 5-транспортер; 6-аммонизатор; 7-сушильный барабан; 8-топка; 9-сито.**

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние различных факторов на степень извлечения микроэлементов растворами серной, экстракционной фосфорной кислот и нитратно-фосфатным раствором из отработанных промышленных катализаторов НТК-4, серии ГИАП, цинкацетатного, промпродуктов и отходов цветной металлургии. Установлено, что существенное влияние на процесс извлечения оказывает температура процесса. Выявлены оптимальные условия максимальной степени извлечения микроэлементов.

2. Впервые с использованием приближенных методов расчета определены значения стандартной энтальпии, энтропии и теплоемкости фосфатов меди, цинка, кобальта и термодинамическими расчетами

установлено, что в условиях получения аммофоса, двойного суперфосфата наиболее вероятными являются реакции образования однозамещенных фосфатов микроэлементов.

3. Изучено поведение сульфатных солей микроэлементов в условиях получения аммофоса, нитроаммофоса и установлено, что при нейтрализации газообразным аммиаком фосфорной кислоты и нитратно-фосфатных растворов, содержащих ионы меди, при рН 1,2-4,1 образуется моноаквагидрофосфат меди. При рН выше 4,1 образуется моноакваамингидрофосфата, причем с увеличением рН повышается доля моноакваамингидрофосфата меди. Цинксодержащие растворы при рН 2,5 и выше образуют моноамингидрофосфат цинка.

4. Исследовано взаимодействие сульфатных солей меди, цинка и ацетата цинка с основными компонентами нитроаммофосной пульпы при 25 и 80°C и показано, что смесь нитрата и сульфата аммония образует соединения с общей формулой  $MeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ . Дигидрофосфат аммония взаимодействует с микроэлементами с образованием смеси моноаквагидрофосфатов и моноакваамингидрофосфатов меди и цинка. Сульфат цинка с фосфатом аммония в присутствии нитрата, сульфата аммония образует средний фосфат цинка  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

5. Визуально-политермическим методом изучено взаимодействие в системе  $NH_4NO_3 - Zn(CH_3COO)_2 - H_2O$  от температуры -20,4 °C до 70°C и установлено образование нового соединения  $NH_4NO_3 \cdot Zn(CH_3COO)_2$ , индивидуальность которого подтверждена химическим, рентгенографическим, термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

6. Используя ИК-спектроскопические и электронные спектры отражения установлено, что при аммонизации аммофосной и нитрофосфатных пульп образуется моноаквагидрофосфаты  $MeHPO_4 \cdot H_2O$ , а затем молекула аммиака входит в состав соединений с образованием моноакваамингидрофосфатов  $[Me(H_2O)(NH_3)]HPO_4$  об этом свидетельствуют данные инфракрасного и электронного спектров, а также расчет параметров связи, при координации аммиака к Cu (II) и Zn (II) силовая константа N–H связи по сравнению с  $f_{NH_3}$  уменьшается, соответственно, от 6,31 до 5,98 и 5,50 н/см, а межатомные расстояния увеличиваются от 1,006 до 1,017 и 1,038Å.

7. Изучением взаимодействия в системах сульфата меди (сульфат цинка, сульфат кобальта) –  $H_3PO_4$  – вода установлено, что сульфаты цинка и кобальта при температуре 80°C теряют кристаллизационную воду с образованием моноаквагидратов, а сульфат меди при этих условиях образует новое соединение  $CuSO_4 \cdot CuHPO_4 \cdot H_2O$ . При 30°C сульфаты цинка и кобальта находятся в виде гексагидратов, а сульфат меди в виде пентагидрата.

8. Изучено взаимодействие сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом в водных растворах при 30 и 80°C и установлено, что монокальцийфосфат подвергается гидролизу с образованием дигидрата

сульфата кальция и двузамещенных фосфатов микроэлементов. Введение в систему фосфорной кислоты предотвращает гидролиз монокальцийфосфата и продуктами реакции являются дигидрат сульфата кальция и однозамещенные фосфаты меди, цинка и кобальта.

9. Разработаны способы получения аммофоса, нитроаммофоса и двойного суперфосфата с микроэлементами с использованием вторичного сырья цветной металлургии и отработанных промышленных катализаторов. Выявлено влияние микроэлементов на физико-химические и механические свойства удобрений. При использовании медьсодержащей пыли с электрофильтров КФП, цинкового возгона и отработанных промышленных катализаторов свойства удобрений улучшаются: прочность гранул аммофоса возрастает в 1,5 раза, гигроскопичность снижается с 65-75% до 50- 60%.

10. Разработана технологическая схема производства комплексных удобрений с микроэлементами. На опытной установке АО «Аммофос-Максам» с использованием вторичного сырья Алмалыкского горно-металлургического комбината выпущено опытно-промышленные образцы медь- и цинксодержащего аммофоса на основе ЭФК ЦК, в химическо-технологической лаборатории АО «Qo'qon superfosfat zavodi» апробирована технология получения микроэлементсодержащего азотно-фосфорного удобрения с использованием микроэлементсодержащей ЭФК, активизированной нитратом аммония, на опытно-промышленной установке. Удобрения негигроскопичны, статическая прочность гранул 5-6 МПа, рассыпчатость 100%.

11. Агрохимические испытания, проведенные различными научно-исследовательскими организациями, показали высокую эффективность медь- и цинксодержащих удобрений - аммофоса и нитроаммофоса в снижении заболеваемости хлопчатника вилтом на 15-16% и повышении урожая хлопка-сырца.

12. Прибавка урожая хлопка-сырца аммофоса с медью составляет 2,3-4,3 ц/га, с цинком 2,1-4,2 ц/га, нитроаммофоса с медью 2,5-3,1 ц/га и цинком 2,1-3,3 ц/га. Экономический эффект от использования аммофоса с микроэлементами составляет 1 614 152,4 сум, а при применение нитроаммофоса 1 210 614,3 сум с каждого гектара.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE  
DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 INSTITUTE OF GENERAL AND  
INORGANIC CHEMISTRY**

---

**NAMANGAN ENGINEERING-CONSTRUCTION INSTITUTE**

**TURAEV ZOKIRJON**

**DEVELOPMENT OF A SINGLE PHOSPHORIC AND COMPLEX  
FERTILIZER TECHNOLOGY WITH MICROELEMENTS BASED ON  
CENTRAL KYZLUMUM PHOSPHORITES**

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

**DISSERTATION ABSTRACT  
OF DOCTOR OF SCIENCE (DSc) IN TECHNICS**

**Tashkent – 2021**



The dissertation subject doctor of science (DSc) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2021.2.DSc/T336.

Dissertation was carried out at Namangan engineering-construction institute.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific council website [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) and on the website of "Ziyonet" Information and educational portal [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Scientific consultant:**

**Shamshidinov Israiljon Turgunovich**  
doctor of technical sciences, professor

**Official opponents:**

**Namazov Shafolat Sattarovich**  
doctor of technical sciences, professor, academician

**Reimov Akhmed Mambetkarimovich**  
doctor of technical sciences, professor

**Nurmurodov Tulkin Isamurodovich**  
doctor of technical sciences, associate professor

**Leading organization:**

**Fergana Polytechnic Institute**

Defense will take place on 6 July 2021 at 10<sup>00</sup> o'clock at the meeting of scientific council DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry and Tashkent chemical-technological Institute. Address: 100170, Tashkent, Mirzo Ulugbek district, Mirzo Ulugbek street, 77-a tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru).

Dissertation can be reviewed at the Information-resource centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registered number 1). Address: 100170, Tashkent, Mirzo Ulugbek street, 77-a tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation sent out on "12" June 2021 y.  
(mailing report No. 4 on "12" June 2021 y.).



**B.S. Zakirov**

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

**D.S. Salikhanova**

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

**S.A. Abdurakhimov**

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



## INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

**The aim of the study** is to develop a technology for simple phosphorus and complex fertilizers with microelements based on phosphorites of the Central Kyzyl Kum.

**The object of research** is phosphorites of the Central Kyzylkum, thermal phosphoric, extraction phosphoric and sulfuric acids, nitrate-phosphate solutions, gaseous ammonia, trace element compounds, spent industrial catalysts, industrial products and waste of non-ferrous metallurgy.

**The scientific novelty of the research is as follows:**

the optimal conditions for the processes of extraction of trace elements with solutions of sulfuric, thermal, extraction phosphoric acids, nitrophosphate solutions from spent industrial catalysts (NTK-4, GIAP-10, zinc acetate), middlings (copper-containing dust, zinc fumes) have been established;

for the first time, the thermodynamic characteristics of copper, zinc, cobalt, nickel and manganese phosphates were determined by various methods of calculation and the possibility of the formation of dihydro- and hydrophosphates of trace elements in the interaction of sulfate salts with the components of ammophos and double superphosphate was established;

the effect of the degree of ammonization (pH) on the behavior of trace elements in phosphate and nitrophosphate solutions was established; it was shown that, depending on pH, trace elements exist in the form of  $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{MeHPO}_4$  and  $[\text{Me}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$ ;

it is scientifically substantiated that sulfate salts of trace elements interact with the components of nitroammophos to form compounds  $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

for the first time the structure of trace element compounds formed in the process of ammonization of phosphoric acid, a mixture of nitric and phosphoric acids containing trace elements - amine hydrophosphates and monoammine hydrophosphates of the general formula  $\text{Me}(\text{NH}_3)\text{HPO}_4$  and  $[\text{Me}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$  was established, which is confirmed by infrared and electronic diffuse reflection spectrum.

for the first time a new compound  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was isolated from phosphate solutions of copper sulfate and identified using physicochemical methods of analysis;

for the first time in the study of the  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  system, the formation of a new compound  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  was established, which was isolated and identified by physicochemical research methods;

it was found that the interaction of sulfate salts of trace elements with monocalcium phosphate in aqueous solutions proceeds with the hydrolysis of monocalcium phosphate and the formation of calcium sulfate dihydrate, hydrophosphates of trace elements;

**Implementation of research results:**

On the basis of scientific research results to obtain single phosphate and complex nitrogen-phosphorus fertilizers on the basis of the Central Kyzylkum

phosphorite:

received a patent from the Agency for Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan for "Method for obtaining complex nitrogen-phosphorus fertilizer" (No. IAP 05912, 2019). As a result, it becomes possible to obtain concentrated calcium and magnesium phosphate fertilizers by neutralizing EPA and EPA, activated by ammonium nitrate, carbonate raw materials, evaporation of the suspension, granulation and drying of the product;

technologies for the extraction of trace elements from spent industrial catalysts, intermediate products and non-ferrous metallurgy waste, and the technology for the production of trace element-containing single and complex nitrogen-phosphorus fertilizers are included in the list of promising developments that are planned to be implemented in 2021-2030 at JSC "Qo'qon superfosfat zavodi" (Reference JSC "Uzkimyosanoat" No. 14 - 6031 dated December 28, 2020). As a result, it is possible to increase the yield of cotton by 2-3 quintals;

scientific results and materials on the technology of production of mineral fertilizers were used in the preparation of the textbook "Theory and technological calculations of complex fertilizers" for bachelors and masters (publication license No. 82-089 of March 13, 2013). As a result, this textbook served to enrich and strengthen students' knowledge in the field of technology of trace element-containing mineral fertilizers.

**The structure and scope of the thesis.** The dissertation work consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography, annexes. The volume of the thesis is 186 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; part I)**

**Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)**

1. Тураев З., Усманов И.И., Шамшидинов И.Т. Технология одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами. // Монография. Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing – 2020 г. – 160 с.

2. Turaev Z., Shamshidinov I.T., Usmanov I.I., Isakova O.M. Calculation of Thermodynamic Characteristics of Phosphates of Copper, Zinc and Cobalt. // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology (India), Vol.6, Issue 8, August 2019 [ISSN: 2350-0328].- pp.10484-10489 (05.00.00. №8).

3. Turaev Z., Shamshidinov I.T., Usmanov I.I., Isakova O.M., Sultanov B.E. Termodinamical Analyse the Formation of Phosphates Copper, Zinc and Cobalt on the Base Double Superphosphate and Sulphates of Copper, Zinc and Cobalt // Chemical Science Internatinal Journal (American Chemical Science Journal), 28(1): 1-7, 2019 [ISSN: 2456-706X]; Article no. CSIJ. 51274 (02.00.00, №2).

4. Turaev Z., Shamshidinov I.T., Usmanov I. I., Isakova O.M. Researches of The Solubility of Copper Sulfate In Orthophosphoric Acid At 30 And 80°C. //International journal of scientific & technology research. – Volume 8, Issue 12, December 2019 [ISSN 2277-8616].- p.1870-1872., SCOPUS(3), (Cite Score-0,2; SJR-0,123; SNIP-0,485).

5. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Бакиева Х.А., Саримсакова Н.С. Влияние рН на состав соединений, образующихся при аммонизации нитратнофосфатных растворов, содержащих микроэлементы. //Научно-технический журнал Наманганского инженерно-технологического института. – Наманган: НамИТИ. – 2019. – Том 4 – Спец. Вып. № 3. – 2019. - С. 93-98 (05.00.00. №33).

6. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Исакова О.М., Юлдашева М.  $\text{NH}_4\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$  системасининг эриш политермаси. // ФарПИ Илмий-техника журнали.– Фарғона: ФарПИ, 2019. – Том 23. № 2. –Б.187-190 (05.00.00. №20).

7. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Мамадалиев Ш.М. Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30 и 80°C. // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. – 2020. – № 1 (67). – С. 21-26 (02.00.00. №2).

8. Turaev Z., Shamshidinov I., Usmanov I., Samadiy M. Studies of the Solubility of Copper, Zinc and Cobalt Sulphates in Orthophosphoric Acid at 30 and 80°C. // International Journal of Advanced Science and Technology. – 2020[ISSN: 2005-4238 IJAST]. – Vol. 29, No. 3. – pp. 10538 – 10548. (<https://www.scopus.com/sourceid/21100829147>), SCOPUS(3), (Cite Score-

0,0; SJR-0,108; SNIP-0,596).

9. Isakova O. M., Turaev Z., Shamshidinov I.T., Usmanov I.I. Study of Activities Components of Industrial Products and Performed Catalysts under Conditions of Obtaining Ammofos. // Annals of the Romanian Society for Cell Biology. – 2021[ISSN: 1583-6258]. – Vol. 25, Issue 1. Pp. 5089 – 5098., SCOPUS(3), (Cite Score-0,6; SJR-0,101; SNIP-0,486).

10. Turaev Zokirjon, Shamshidinov Israiljan Turgunovich, Usmanov Ilham Ikramovich, Isakova Oygul Madaminzhonovna. Research on the behaviour of micronutrients in complex fertilizers // Scientific and technical journal of Namangan institute of engineering and technology (Научно-технический журнал Наманганского инженерно-технологического института). – Namangan: NamIET, 2021. – Vol. 6. – Issue (1). - P. 187-193 (05.00.00. №33).

11. Патент IAP 05912 UZ. Способ получения сложного азотно-фосфорного удобрения / Шамшидинов И.Т, Мирзакулов Х.Ч, Усманов И.И, Абдуллаев А.Н., Тураев З., Мамаджанов З.Н., Кодирова Г.К., Мамуров Б.А. (UZ) / Оpub. 26.07.2019. – Бюллетень № 8.

## **II бўлим (II часть; part II)**

12. А.С. № 1430385 US. Способ получения микроэлементсодержащего аммофоса / Набиев М.Н., Тўхтаев С., Усманов И.И., Якубов Р.Я., Камалов К.М., Мирходжаев М.М., Тураев З., Сидиков С.М., Мирзаева М.Х.(US)/- №1430085. заявл. 02.07.1985. опубл.15.06. 1988 // Бюл. № 38.

13. Тураев З. Исследования процесса извлечения компонентов вторичных возгонов экстракционной фосфорной кислотой. // Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике. Сборник материалов Республиканской научно-технической конференции. – Ташкент: ИОНХ АН РУз, 2010. – С. 60-62.

14. Тураев З., Икрамов М.Х., Зокирова Г.Н. Саноат чиқиндиларидан мис микроэлементи ажратиб олиш. // «Педагогик жараёнларни ташкил этиш ва бошқаришда замонавий ёндашувлар» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Наманган; НамМПИ, 2011. – С. 55-57.

15. Тураев З., Ханазарова М.Х., Усманов И.И., Тухтаев С. Исследования взаимодействия солей микроэлементов с основными компонентами комплексных удобрений. // Biorganik kimyo fani muammolari VII Respublika yosh kimyogarlari anjumani materiallari. – Namangan; NamDU, 2011. – 3-qism. – В. 10-11.

16. Тураев З., Ханазарова М.Х., Усманов И.И., Тухтаев С. Изучение поведения сульфатных солей и оксидов микроэлементов при аммонизации фосфорной кислоты и нитрофосфатных растворов. // Biorganik kimyo fani muammolari VII Respublika yosh kimyogarlari anjumani materiallari. – Namangan; NamDU, 2011. – 3-qism. – В. 12-14.

17. Икрамов М.Х., Тухтаев С., Гаджиев С.М., Тураев З. Қизилқум

фосфорити асосида таркибида кобальт микроэлементи тутган бойитилган суперфосфат олиш. //«Атроф – мухитни муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш», Республика Илмий техник анжумани материаллар тўплами. – Фарғона: ФарПИ, 2012. – Б. 39-41.

18. Тураев З., Икромов М.Х., Абдилалимов О., Таджиев С.М., Тухтаев С. Взаимодействие марганца с фосфорной кислотой.//«Зеленая химия» в интересах устойчивого развития, Материалы I Республиканской конференции с международным участием, Совет попечительства СамГУ. – Самарканд: СамГУ, 2012. – С. 311-312.

19. Тураев З., Усманов И.И., Таджиев С.М., Тухтаев С. Политерма растворимости системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$ . // Современные проблемы контроля качества природной и техногенной сред: Материалы V международной (очной) научно-практической конференции. – Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р.Державина(Россия), 2012. – С.71-72.

20. Тураев З. Рангли металлургия иккиламчи маҳсулотлари таркибидан микроэлементларни кислота эритмалари таркибига ўтказиш. // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий анжумани илмий мақолалари тўплами. – Термез: ТерДУ, 2014. – Б. 73-76.

21. Тураев З., Икромов М., Тожиев С.М., Тухтаев С.. Извлечение цинка из оксида цинка в растворы фосфорной кислоты. // «Bioorganik kimyo fani muammolari» (Akademik O.S.Sodiqov хотirasiga bag'ishlangan) VIII Respublika yosh kimyog'arlar anjumani materiallari. – Namangan; NamDU, 2014, III to'plam. – В. 263-264.

22. Валижонова Д. О., Тураев З. Рух буғланмасидан рух микроэлементини сульфат, термик ва экстракцион фосфат кислоталари ёрдамида ажратиш. // Ёш олим ва талабаларнинг “XXI аср – интеллектуал авлод асри” шиори остидаги ҳудудий илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Наманган: НамМПИ, 2016. – Б. 288-291.

23. Темирова О., Тураев З. Извлечение меди из катализатора НТК-4 серной, термической и экстракционной фосфорными кислотами. // Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик самарадор технологияларни қўллаш мавзусида Республика микёсидаги илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Наманган: НамМПИ, 2017. – Б. 22-23.

24. Тураев З., Умаров А., Темирова О. Мис оксидли ва сульфатли фосфат кислотаси эритмасини нейтраллашга рН қийматининг таъсири // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Термез:ТерДУ, 2017. 20-21 - б.

25. Тўраев З., Темирова О., Қосимова М. Физико-химические исследования фосфатов меди, кристаллизующихся в аммофосной пульпе. // Ministry of higher and secondary special education the republic of Uzbekistan Namangan engineering pedagogical institute Fergana state university national university of Uzbekistan mari state university role of the using innovative teaching methods to improve the efficiency of education collection of

international scientific articles volume ii natural sciences moscow 2017 Role of the using innovative teaching methods to improve the efficiency of education. Vol. II : collection of international scientific articles / team of authors. – Moscow : RU – SCIENCE, 2017. – P.120 ( Стр. 164-165).

26. Темирова О., Бобокулова О.С., Усманов И.И., Тураев З. Изучение растворимости в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ . // Сборник материалов Международной научно-технической конференции современное состояние и перспективы развития производства фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и Каратау конференция посвящена 27-летию независимости республики Узбекистан. – Ташкент, 2018. – С. 159-160.

27. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Исакова О.М. Термодинамические характеристики кристаллических соединений меди, цинка и кобальта. // Ўзбекистонда манзарали гуллар хилма-хиллиги: муаммолар ва ютуқлар мавзусидаги халқаро миқёсдаги илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Наманган: НамМТИ, 2019. – Б. 321-323.

28. Тураев З., Темирова О., Юлдашева М. Состав соединений, образующихся при нейтрализации фосфорнокислых растворов, содержащих оксид и сульфат меди. // Биоорганик кимё фани муммолари IX Республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари. – Наманган: НамДУ, 2019. – II том. – Б. 199-201.

29. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И. Получение медь- и цинксодержащего аммофоса с использованием некоторых видов вторичного сырья цветной металлургии и отработанных катализаторов. // Сборник трудов I международного Узбекско-Казахского симпозиума «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности». – Ташкент: ИОНХ АНРУз, 2019. – С.147-152.

30. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Бакиева Х., Саримсакова Н.С., Усманов И.И. Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом. // Озиқ-овқат маҳсулотлари хавфсизлиги, ресурс, энергия тежамкор ва инновацион технологиялар самарадорлиги мавзусидаги Халқро миқёсида илмий-техник конференция материаллари тўплами. – Наманган: НамМҚИ, 2019. – Б. 22-24.

31. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И. Растворимость сульфата меди и ортофосфорной кислоте в процессе получения микроудобрений. // Вклад университетской аграрной науки в инновационное развитие агропромышленного комплекса: Материалы 70-й Международной научнопрактической конференции 23 мая 2019 г. Рецензируемое научное издание. – Рязань: Издательство Рязанского государственного агротехнологического университета, 2019. – Часть III. – С. 378-382.

32. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Исакова О. М. Взаимодействия микроэлементов с монокальцийфосфатом. // Materiały XV Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Wykształcenie i nauka bez

granic - 2019» , 07 - 15 grudnia 2019 roku volume 10 Przemysł Nauka i studia. – 2019. – С. 46-49.

33. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Исакова О.М. Физико-химические исследования соединений меди и цинка, кристаллизующихся в нитроаммофосной пульпе. // Международная научно-практическая конференция по теме: “Современные проблемы инновационного развития науки, образования и производства”. – Андижон: Андижон машинаозлик институти, 2020. – С. 572-581.

34. Тураев З., Исакова О.М., Усманов И.И. Изучение поведение микроэлементов в нитратно-фосфатных растворах. // Материалы Международного научно-методического журнала «Global science and innovations 2020: Central Asia». Серия «Химические науки». – Нурсултан, 2020. – № 4(3). – С. 90-92.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» гарнитураси.  
Рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 8/21.

Гувоҳнома № 851684.  
«Тирограф» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.  
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.