

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

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

АРИФДЖАНОВА КАМОЛА САЙФУЛЛАЕВНА

**МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРITЛАРИДАН ОЛИНГАН
ЭКСТРАКЦИОН ФОСФОР КИСЛОТАСИ АСОСИДА НАТРИЙ ВА
НАТРИЙ-АММОНИЙ ОРТОФОСФАТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ
АСОСЛАРИНИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

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)

Contents of the abstract of dissertation doctor of science

Арифджанова Камола Сайфуллаевна

Марказий Қизилқум фосфоритларидан олинган экстракцион фосфор кислотаси асосида натрий ва натрий-аммоний ортофосфатларнинг физик-кимёвий асосларини ва технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Арифджанова Камола Сайфуллаевна

Разработка физико-химических основ и технологии ортофосфатов натрия и натрия-аммония на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов 29

Arifdjanova Kamola Sayfullaevna

Development of physical and chemical foundations and technology of sodium and sodium-ammonium orthophosphates based on extraction phosphoric acid from 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**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

АРИФДЖАНОВА КАМОЛА САЙФУЛЛАЕВНА

**МАРКАЗИЙ ҚИЗИЛҚУМ ФОСФОРИТЛАРИДАН ОЛИНГАН
ЭКСТРАКЦИОН ФОСФОР КИСЛОТАСИ АСОСИДА НАТРИЙ ВА
НАТРИЙ-АММОНИЙ ОРТОФОСФАТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ
АСОСЛАРИНИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент - 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.2.DSc/T149 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

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

Илмий маслаҳатчи:

Мирзакулов Холтура Чориевич
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Кучаров Баҳром Хайриевич
техника фанлари доктори

Реймов Аҳмед Мамбеткаримович
техника фанлари доктори, профессор

Султонов Баҳодир Элбекович
техника фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Навий давлат кончилик институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «29» сентябр соат 10⁰⁰ - даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99 871) 262 -79-90, факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru)

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. (9 - рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99 871) 262-56-60).

Диссертация автореферати 2021 йил «15» сентябр куни тарқатилди.
(2021 йил «15» сентябрдаги № 10 - рақамли реестр баённомаси).



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

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

Ш.С. Намазов
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси ўринбосари, т.ф.д., проф., академик

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бутун дунёда илмий ҳажмдор ва нанотехнологиялар ривожланиши билан амалдаги ишлаб чиқариш тармоқлари такомиллашиб бориши натижасида турли хил мавжуд ва арзон кимёвий моддаларга бўлган эҳтиёж ортиб бормоқда. Шу нуқтаи назардан, натрий бирикмалари, хусусан, натрий дигидро-, гидро- ва фосфат алоҳида ўрин тутди. Шу муносабат билан энергетика, тўқимачилик, чарм саноати, ювиш воситалари олиш, нефть қазиб олиш тармоқлари ва ҳайвонларга озиқа ишлаб чиқариш соҳаларини тоза ва нисбатан арзон натрий ва натрий-аммонийфосфатлари билан таъминлаш муҳим аҳамиятга эгадир.

Дунёда тозаланган экстракцион фосфат кислотаси (ЭФК) асосида натрий ортофосфатларнинг тоза тузларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада натрий фосфат ишлаб чиқаришнинг технологик циклида фосфоритлардан олинган ЭФКни кўшимча аралашмалардан тозалашнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш, фосфоритларни турли хил натрий ортофосфатлар ва натрий-аммонийфосфатларга қайта ишлашнинг мақбул технологиясини ишлаб чиқиш, фторсизлантирилган ва сульфатсизлантирилган ЭФКни натрий бирикмалари билан нейтраллаш жараёнини ўрганиш, дастлабки ва нейтралланган бўтқалар ҳамда эритмаларнинг реологик хоссаларини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда Марказий Қизилкум (МК) фосфоритлари ЭФКни фтор, кальций сульфат ва бошқа аралашмалардан тозалаш бўйича муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг 2017-2021 йилларга мўлжалланган ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «...саноатнинг юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш...»¹ каби муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада, маҳаллий МК фосфоритлари кўшимча аралашмалардан тозаланган ЭФКни олиш ва унинг асосида моно-, ди-, тринатрий фосфат(ТНФ)лар ҳамда натрий-аммонийгидрофосфат тузларини ишлаб чиқариш технологиясини яратиш 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 тўғрисида»ги Фармони, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4256-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2020 йил 28 декабрдаги ПҚ-4937-сонли «Ўзбекистон Республикасининг 2021-2023 йилларда инвестиция дастурини амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2021 йил 13-февралдаги ПҚ-4992-сонли «Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори кўшилган қийматли кимёвий

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

маҳсулотлар ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-хукукий 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 шарҳи².

Турли фосфат хомашёларида ЭФК олиш ва уларни тозалашга 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, Тошкент кимё-технология институти, Наманган муҳандислик-қурилиш институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Тозаланган экстракцион фосфор кислотаси олиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: фосфат кислотаси экстракциясини органик эритувчилар иштирокида тозалаш усуллари ишлаб чиқилган («ФосАгро-Череповец» АЖ қошидаги «Ўғитлар ва инсектофунгицидлар илмий-тадқиқот институти» АЖ (Россия)); сорбентлар ва ион алмашувчи қатронлар ёрдамида металл аралашмалари - кальций, магний, темир, алюминий ионларини, шунингдек анион аралашмалари (фтор ионлари, кремнийфторидлар, сульфатлар)ни ажратиш олиш усуллари яратилган (Fertilizer Research Center, Польша); буғланишининг биринчи босқичида P_2O_5 ни 50-54% га ва фторсизлантириш даражасини 65-70% га эришишга имкон берадиган ЭФКни концентрациялаш усуллари ишлаб чиқилган (Department of Chemistry Ҳиндистон); калий ва натрий тузлари билан қийин эрийдиган кремнийфторидлар шаклида чўктириш йўли билан ЭФКни фторсизлантириш усуллари ишлаб чиқилган (Санкт-Петербург Давлат технология институти, Россия); ЭФКни мишьяк ва сурьмадан, уларни газсимон гидридлари - водород арсин ва антимонад ҳосил бўлиши билан катализаторда гидрогенлаш орқали тозалаш усули ишлаб чиқилган (The Chemical Society of Japan, Япония).

² Диссертация мавзуси бўйича чет эл илмий тадқиқотлари тавсифи <https://science.sciencemag.org/content/220/4595/365>, <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.27.1.89>, webmaster: webmaster@ogbus.ru ва бошқа ҳаволалар

Дунёда паст навли фосфоритларни ЭФКга қайта ишлаш, уларни тозалаш ва фосфат кислота тузларига қайта ишлаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: кислота ишлаб чиқариш жараёнида ЭФКни тозалаш усуллари аниқлаш; фторни натрий ва калийли кремнийфторидлар шаклида чўктириш усуллари такомиллаштириш; кислотани кальций, барий, стронций бирикмалари билан сульфатсизлантиришни тадқиқ этиш; кислотани аммиак билан қисман нейтраллаш орқали фтор, кальций бирикмалари ва бошқа метал оксидларидан чуқур тозалаш усуллари аниқлаш; тозаланган кислотани натрий фосфатларига қайта ишлаш технологиясини яратиш; паст навли фосфоритларни озучаб натрий, натрий-аммоний фосфатларига қайта ишлашнинг янги техник ечимларини ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник ва патент адабиётларида натрий фосфатларнинг термик фосфат кислотасидан олинишига оид кўплаб манбаларда мавжуд, аммо уларни ЭФКдан олиниши бўйича деярли маълумотлар мавжуд эмас. ЭФКни қўшимчалардан тозалаш ва фосфат кислотасининг тоза тузларини олиш муаммолари бўйича С.Н.Вольфович, М.Е.Позин, М.Н.Набиев, Б.А.Дмитревский, С.П.Кочетков, И.А.Петропавловский, Н.Н.Бушуев, М.И.Никандров, Б.М.Беглов, Ш.С.Намазов, К.Гафуров, А.У.Эркаев, Х.Ч.Мирзакулов, И.Т.Шамшидинов, А.А.Киселев ва бошқалар шуғулланишган.

Фосфат хомашёсининг ҳар бир қазилма манбааси ноёбдир ва ўзига хос хусусиятларга ва таркибга эга. Минерал хомашёнинг геологик келиб чиқиши бир-биридан фарқ қиладиган минералогик хусусиятларига ва кимёвий таркибига таъсир қилади. Бунинг учун ҳар бир фосфат хомашёси тури учун алоҳида илмий ва технологик ёндашувлар зарур. Жаҳон амалиётида мавжуд бўлган амалдаги ишланмаларни МК фосфоритларидан олинган ЭФКни тозалаш учун қўллаб бўлмайдди, чунки улар таркиби ва аралашмалар миқдори жиҳатидан жуда кескин фарқ қилади. Ўзбекистон шароитида органик экстрагентлар, самарали катионит ва анионитлар ишлаб чиқарилмаслиги сабабли, ЭФКдан фосфат кислотасининг тоза тузларини олиш бўйича илмий адабиётларда мавжуд бўлган маълумотлардан фойдаланиб бўлмайдди. Чўктириш усуллари унчалик самарали эмас. МК фосфоритларидан олинган ЭФКни фтор, металлоксидлар, кальций, магний, сульфатлардан максимал тозалаш тўғрисида маълумотлар мутлақо мавжуд эмас.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №6-099 «Марказий Қизилкумнинг экстракцион фосфат кислотаси асосида натрий ва аммоний фосфатлар ва полифосфатларнинг тоза тузларини ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш», №ЁА-7-5 «Марказий Қизилкум экстракцион фосфат кислотаси асосида натрий полифосфатнинг тоза тузлари олишнинг технологиясини ишлаб чиқиш», №ИОТ-7-14 «Маҳаллий фосфатли хомашёлар асосида натрий ва аммоний фосфатларнинг тоза тузларини тажриба-саноат технологиясини ўзлаштириш ва жорий қилиш» ва №ИЗ-20170930300 «Марказий Қизилкум фосфоритлари

экстракцион фосфат кислотаси асосида натрий полифосфат олиш технологиясини ўзлаштириш» мавзуларидаги амалий ва инновацион лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади МҚ фосфоритларини техник ва озучабоп натрий ва натрий-аммоний ортофосфатларига қайта ишлаш технологиясини физик-кимёвий асослаш ва ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

МҚ фосфоритларидан олинган фторсизлантирилган ЭФКни кальций бирикмалари билан сульфатсизлантириш жараёнини тадқиқ қилиш;

ЭФК, натрий карбонат ва гидроксид асосида натрий ортофосфатлар олиш имкониятини термодинамик асослаш;

изомоляр серия усулида фосфор кислотасининг натрий карбонат билан ўзаро таъсири натижасида моно-, ди- ва ТНФ ҳамда моноаммонийфосфатнинг натрий карбонат билан ўзаро таъсири натижасида натрий-аммонийгидрофосфат олиш имкониятларини ўрганиш;

$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ тизими эрувчанлик диаграммаси таҳлили ҳамда натрий ва натрий-аммоний ортофосфатларни олиш жараёнларини физик-кимёвий асослаш мақсадида $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ тизимларини ўрганиш;

фторсизлантирилган ва сульфатсизлантирилган ЭФКни натрий бирикмалари билан нейтраллаш жараёнини тадқиқ қилиш;

дастлабки ва нейтралланган бўтқалар ҳамда эритмаларнинг реологик хоссаларини ўрганиш;

ЭФКни натрий карбонат билан нейтралланган эритмаларининг суюқ ва қаттиқ фазаларини ажратиш жараёнини ва уларнинг кимёвий таркибини аниқлаш;

натрий гидрофосфатнинг тозаланган эритмаларини натрий гидроксид билан қўшимча нейтраллаш жараёнини ўрганиш;

қўшимча нейтралланган эритмаларнинг буғланиш жараёнининг оптимал технологик параметрларини аниқлаш;

буғлатилган эритмалардан натрий дигидрофосфат олиш жараёнини тадқиқи;

моноаммонийфосфат ва натрий карбонатдан натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрат синтези жараёнини тадқиқ қилиш;

тозаланган ва буғлатилган эритмалардан натрий гидрофосфат ва ТНФ олиш жараёнини тадқиқ қилиш;

натрий ва натрий-аммоний ортофосфатлари олишнинг технологик схемаларини, моддий балансини ишлаб чиқиш, ишлаб чиқилган техник ечимларнинг самарадорлигини дастлабки техник-иқтисодий ҳисобларни ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида МҚ фосфоритлари, жумладан, бойитилмаган фосфат хомашёси (БФХ), ювиб куйдирилган фосконцентрат (ЮКФК), кальций оксиди, фторсизлантирилган ва сульфатсизлантирилган ЭФК, натрий карбонат, гидрокарбонат ва гидроксид, натрий фосфатлар, натрий-аммонийгидрофосфат олинган.

Тадқиқотнинг предметини ЭФКни қўшимча аралашмалардан тозалаш ҳамда натрий фосфатлар ва натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрат олиш технологиясини ишлаб чиқиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида кимёвий ва физик-кимёвий (рентгенографик, ИҚ-спектроскопик, термогравиметрик, сканерловчи электрон микроскопия, масс-спектроскопия) таҳлил усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

кальцийли бирикмалар – кальций оксиди, БФХ, ЮКФК билан МК фосфоритлардан олинган қисман фторсизлантирилган ЭФКни сульфатсизлантириш жараёнининг оптимал технологик параметрлари ва ҳосил бўлган чўкмалар таркиби аниқланган;

илк бор ЭФКни сульфат ва фтор ионларидан юқори даражада тозалаш учун сульфат ионига кальцийли реагентнинг ҳамда ЭФК таркибидаги фторга натрий силикат таркибидаги Na_2O нинг оптимал нисбатлари аниқланган;

реакциянинг изобар-изотермик потенциали қиймати пастлиги (-5,54 кж/моль) сабабли ТНФ ҳосил бўлиш реакцияси қийин бориши исботланган ҳамда ЭФК ва натрий гидрофосфат эритмаларини натрий гидроксид билан нейтралланганда ТНФ ҳосил бўлиши осон кечиши аниқланган;

изомоляр серия усули билан ЭФК, натрий дигидрофосфат ва моноаммонийфосфатларни натрий карбонат билан ўзаро таъсири натижасида натрий дигидро-, гидро- ва ТНФлар ҳамда натрий-аммонийгидрофосфат олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

моно-, динатрийфосфатлар, моно-, диаммонийфосфатлар, натрий карбонатли системаларда визуал-политермик усул билан эрувчанлиги ва системалар оддий эвтоник турга мансуб эканлиги аниқланган;

МК фосфоритларидан олинган фторсизлантирилган ЭФКни тозалаш ва аралашмалардан тозаланган мононатрий- ва динатрийфосфатларнинг эритмаларини олиш, уларни ТНФ олиш учун қайта ишлаш жараёнига технологик параметрларнинг таъсири ва ҳосил бўлган чўкмалар таркиби аниқланган;

турли хил гидратли натрий ортофосфатларнинг кристалланиш жараёнига технологик параметрларнинг таъсир қонуниятларини аниқланган;

натрий-аммоний гидрофосфат тетрагидрат ва унинг асосида натрий дигидрофосфат моногидрат синтези учун оптимал шароитлар аниқланган;

илк бор МК фосфоритларидан олинган ЭФКдан натрий дигидро-, гидро-, ТНФлар ва натрий-аммоний гидрофосфат олиш жараёнларининг оптимал технологик параметрлари аниқланган;

МК фосфоритларидан олинган ЭФКни турлича гидратланган натрий ортофосфатларга ва натрий-аммоний гидрофосфат тетрагидратга ҳамда натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидратни натрий дигидрофосфат моногидратига қайта ишлаш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагича:

оламшумул янгилигига эга бўлган МК фосфоритларидан натрий фосфатларнинг чуқур тозаланган эритмаларини олишнинг технологик

схемаси, моддий оқим схемаси ва моддий баланси ишлаб чиқилган;

турлича гидратланган ва тозаликдаги натрий дигидро-, гидро-, ТНФлар олиш технологик схемаси, моддий оқим схемаси ва моддий баланси ишлаб чиқилган;

моноаммонийфосфат эритмаси ва натрий карбонатдан натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати ва унинг асосида юқори тозаликдаги натрий гидрофосфат моногидрати олишнинг чиқиндисиз технологик схемалари, моддий оқимлар схемалари ва моддий баланслар ишлаб чиқилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тажриба ва саноат шароитида кимёвий ва физик-кимёвий тадқиқотлар натижалари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундаки, у мамлакат иқтисодиёти учун муҳим бўлган импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар – маҳаллий МК фосфоритларидан натрий ортофосфат ва натрий-аммонийгидрофосфат тузларини синтези учун асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти МК фосфоритларидан олинган ЭФКни техник, озуқабоп ва ундан юқори тозаликдаги натрий ва натрий-аммоний фосфатларига қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш, саноат миқёсида ишлаб чиқаришга жорий этиш ҳамда республиканинг натрий ва натрий аммоний фосфатларига бўлган эҳтиёжларини таъминлашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. МК фосфоритлардан техник, озуқабоп ва юқори даражадаги тозаликдаги натрий ва натрий-аммоний фосфатлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

натрий фосфат олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлиги томонидан ихтиро патенти олинган (№ IAP 04968, 2014). Натижада, МК фосфоритларидан олинган ЭФК асосида тоза натрий ортофосфат олиш имконини берган;

МК фосфоритларидан олинган ЭФКсидан натрий ортофосфатлар тузлари ишлаб чиқариш технологияси «Uzkimyosanoat» АЖнинг «2021-2024 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Uzkimyosanoat» АЖнинг 2021 йил 18 августдаги 23-3-2964-сон маълумотномаси). Натижада, Республикада илк бора МК фосфоритларидан олинган ЭФК асосида натрий ортофосфат тузларини олиш имконини берган;

моноаммонийфосфатнинг тозаланган эритмалари ёрдамида юқори тозаликдаги натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати ва натрий гидрофосфат олиш технологияси «Uzkimyosanoat» АЖнинг «2021-2024 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Uzkimyosanoat» АЖнинг 2021 йил 18 августдаги 23-3-2964-сон маълумотномаси). Натижада, моноаммонийфосфатнинг тозаланган эритмаларидан техник, озуқабоп ва юқори тозаликдаги натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати ва натрий дигидрофосфат олиш имконини берган.

Тадқиқот натижалари апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 7 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларларда муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 40 та илмий ишлар чоп этилган. Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этилиши тавсия қилинган илмий нашрларда, 10 та илмий мақола, жумладан, 5 та республика ва 5 таси хорижий журналларда нашр этилган, ҳамда Ўзбекистон Республикасининг 1 та патенти олинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқот объекти ва предмети тавсифланган, диссертациянинг Республикада фан-техника тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, илмий янгилик ва амалий натижалар тақдим этилган, натижаларнинг амалда бажарилиш даражаси кўрсатилган, эълон қилинган ишлар ва диссертациянинг тузилиши ҳақида маълумотлар келтирилган.

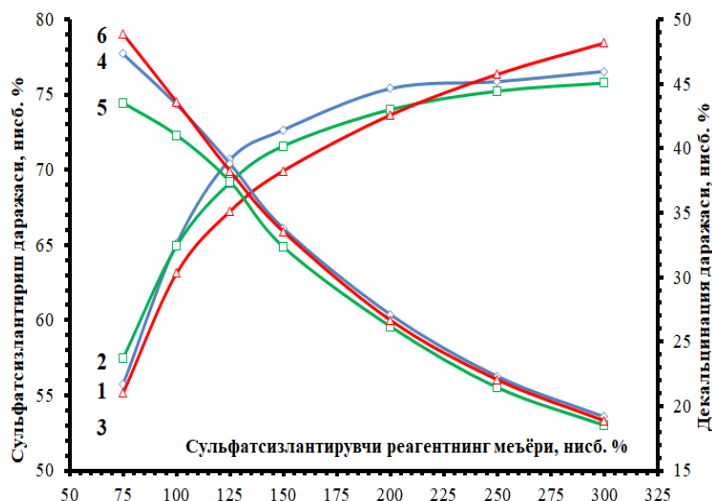
Диссертациянинг «**Фосфат кислотаси ишлаб чиқариш ва натрий фосфат ишлаб чиқаришни ривожланиш тенденцияси**» номли биринчи бобида натрий фосфатдан фойдаланиш бўйича адабиёт маълумотлари, талаб, ишлаб чиқариш кўлами, натрий фосфатлар олишнинг физик-кимёвий асослари ва техник ечимлари, йўлдош аралашмалардан фосфат кислотани тозалаш усуллари бўйича адабиёт маълумотлари баён қилинган. Адабиёт манбаларини танқидий таҳлил қилиш асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган.

«**Марказий Қизилқум фосфоритларидан олинган экстракцион фосфат кислотасидан натрий фосфатларнинг тоза эритмаларини олиш жараёнларини ўрганиш**» деб номланган иккинчи бобида МК фосфоритларини олдиндан қисман фторсизлантирилган ЭФКни кальций оксиди, БФХ ва ЮКФК билан сульфатсизлантириш жараёнларини ўрганишга бағишланган.

Тадқиқотлар учун P_2O_5 бўйича концентрацияси 14,45%, 20,45% ва 24,46% бўлган МК фосфоритларидан олинган фторсизлантирилган ЭФК ишлатилди, реактивлар меъёри $70^\circ C$ жараён ҳароратида 75% дан 300% гача ўзгартириб борилди, ўзаро таъсир давомийлиги 30 минутни ташкил этди (1-жадвал). 1-расмда сульфатсизлантирувчи реагентлар - кальций оксиди, БФХ ва ЮКФКни 20,45% ни P_2O_5 бўйича ЭФКни сульфатсизлантириш ва декальцинация даражасига таъсири натижалари келтирилган.

Тадқиқот ишида фойдаланилган фторсизлантирилган ЭФКнинг кимёвий таркиби

Кислота	Кимёвий таркиби, оғ.%						
	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
ЭФК-1	14,45	1,50	0,35	0,85	0,65	0,18	0,15
ЭФК-2	20,45	2,65	0,35	0,87	0,72	0,56	0,21
ЭФК-3	24,62	3,17	0,42	0,77	0,79	0,63	0,25



1-расм. CaO меъёрини сульфатсизлантириш (1,2,3) ва декальцинация(4,5,6) даражасига таъсири: 1, 4- БФХ, 2, 5-СаО, 3, 6- ЮКФК. т-30 мин, t-70°C

сульфатсизлантириш даражаси меъёр ортиши билан ортади. Сульфатсизлантириш даражасининг энг кучли ўсиши меъёрнинг 75 дан 125% ораликда ортиши билан кузатилади.

Реагент меъёри 125 % га ошиши билан ЭФКнинг сульфатсизлантириш даражаси мос равишда 71,0; 69,7 ва 69,0% га ошади. Меъёрнинг 300% гача орттириб борилиши билан сульфатсизлантириш даражасининг ортиши жуда секин ва унча катта бўлмаган миқдорда содир бўлади.

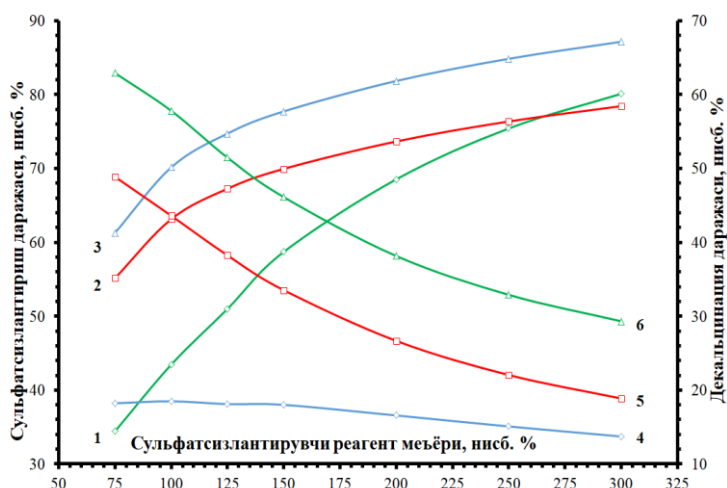
CaOни SO₃га 150% меъёрида, 20,45% P₂O₅ ва 2,65% SO₃ таркибли кислоталарига 20, 50 ва 70°C ҳароратларда ЮКФК таъсири ўрганилди.

Ҳарорат ортиши билан сульфатсизлантириш даражаси камаяди. Бу кальций сульфатнинг ЭФКдаги эрувчанлигининг ортиши ҳарорат ортиши билан боғлиқ. Масалан, ҳароратни 20 дан 70°C ортиши билан бир хил 60 минут сульфатсизлантириш вақтида ЭФК таркибидаги SO₃ миқдори 0,52% дан 0,75% гача ортади. Шу билан бирга CaO миқдори 1,82% дан 2,04% гача ошади.

Барча ўрганилган ҳароратларда жараённинг давомийлиги 15 дан 480 минутгача ортиши билан ЭФКни сульфатсизлантириш даражаси ортади. ЭФК сульфатсизлантириш жараённинг оптимал параметрлари - ЮКФК меъёри 150-200%, ҳарорат 20-50°C ва жараён давомийлиги - 45 минут. ЮКФК меъёри ва ЭФК концентрациясининг сульфатсизлантириш даражасига таъсири CaOни SO₃га меъёри 75-300%, ЭФК концентрацияси P₂O₅ бўйича 14,46; 20,45 ва 24,62%да, 70°C ҳароратда ва сульфатсизлантириш жараённинг давомийлиги 30 минутда ўрганилди (2-расм).

Сульфатсизлантирувчи реагент меъёри ортиши билан сульфатсизлантириш даражаси ортади, декальцинация даражаси эса камаяди. Шундай қилиб, SO₃ миқдорига сульфатсизлантирувчи реагентнинг 75% CaO меъёрида, сульфатсизлантириш даражаси кальций оксиди учун 57,5%, БФХ учун 56,00% ва ЮКФК учун 55,5% ни ташкил этади.

Экспериментал маълумотлар шуни кўрсатадики, сульфатсизлантирувчи реагент CaO, БФХ ёки ЮКФК туридан қатъий назар ЭФКнинг



2-расм. ЮҚФК меъери ва ЭФК концентрациясини сульфатсизлантириш ва декальцинация даражасига таъсири: 3,4- 15%, 2,5-20%, 1,6-25%

ажратиш жараёнининг тезлиги ҳисобланади. Таҷрибалар давомида 15 ва 20% концентрацияли ЭФК ишлатилди (2-жадвал). Ҳарорат 20 дан 70°Сгача ўзгарган, суюқлик ва қаттиқ фазалар (С:К) нисбати 7,28:1 дан 20,99:1 гача, аралаштириш давомийлиги 30 минут бўлган.

ЮҚФК меъери ортиши билан сульфатсизлантириш даражаси ортади, декальцинация эса камаяди. Кислота концентрацияси қанча юқори бўлса, сульфатсизлантириш даражаси шунча паст бўлади, бу кислотанинг юқори P_2O_5 микдорида қовушқоклиги ошиши билан тушунтирилади.

ЭФКни сульфатсизлашда лимитловчи босқичлардан бири – гипс чўкмасини

2-жадвал

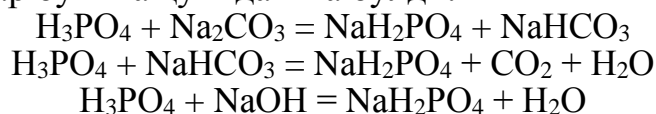
ЭФКни БФХ ва ЮҚФК билан сульфатсизлантиришдаги чўкмали бўтқанинг филтрланиши

Конц-я ЭФК, %, P_2O_5	$t, ^\circ C$	БФХ				ЮҚФК			
		С:К нисбати	Филтр. тезлиги $кг/м^2 \cdot ч$			С:К нисбати	Филтр. тезлиги $кг/м^2 \cdot ч$		
			бўтқа	чўкма	P_2O_5		бўтқа	чўкма	P_2O_5
15	20	20,54	618	13	88	28,43	2472	126	358
		18,69	591	18	84	16,00	2364	181	332
		16,72	536	31	76	9,30	2145	312	287
		12,94	386	77	53	3,48	1545	768	165
	40	16,21	805	10	113	17,57	3219	99	455
		13,00	752	21	104	7,48	3009	209	391
		11,09	693	36	95	4,61	2772	357	326
		9,20	503	85	67	2,17	2012	850	163
	70	12,73	915	8	126	10,87	3660	77	498
		10,15	875	25	118	3,70	3500	250	383
		8,70	829	39	110	2,50	3315	391	298
		7,28	610	92	79	1,40	2442	921	105
20,0	20	20,99	653	16	124	17,25	2349	138	443
		20,07	636	18	121	14,75	2174	173	405
		18,53	580	24	110	11,61	1952	235	357
		14,11	340	61	63	4,53	1236	614	193
	40	19,00	781	10	148	15,51	2933	97	549
		16,88	738	14	139	10,83	2622	155	476
		14,46	643	24	120	6,98	2218	255	380
		11,32	412	65	75	3,37	1587	637	223
	70	14,84	856	8	160	12,35	3392	68	623
		12,74	808	15	149	7,00	3091	129	530
		11,32	724	26	132	4,55	2686	256	419
		9,54	531	59	95	2,04	2031	664	207

БФХ ва ЮКФК сульфатсизлантирувчи реагент сифатида қўлланилган. Бўтқанинг филтрланишига таъсир этувчи энг муҳим омил бу суюқлик ва қаттиқ фазалар нисбати бўлди. 20-70°C ҳарорат оралиғида ва ЭФК концентрацияси 15% бўлганда БФХни сульфатсизлантирувчи сифатида ишлатилганда, С:Қ нисбати камайиши билан бўтқа бўйича филтрланиш тезлиги 59-64% га, P₂O₅ бўйича 36-41% га камаяди, чўкма бўйича эса 6-11 баробар ошади. Худди шундай ҳолат 20% ли ЭФК концентрациясида кузатилди, бунда С:Қ нисбатининг пасайиши билан бўтқа учун филтрация тезлиги 38-48% га, P₂O₅ учун 41-49% га камаяди ва чўкма учун 4-7 марта ортади. ЮКФКдан фойдаланишда БФХга нисбатан бўтқанинг филтрлаш тезлиги кескин ошади ва С:Қ нисбатининг ўзгариши билан бир хил қонуниятлар кузатилади.

Кальций оксид ишлатилганда игнасимон, яхши филтрланган фосфогипс кристаллари ҳосил бўлади, БФХ ишлатилганда БФХ ва фосфогипснинг номутаносиб компонентларидан ташкил топган майда дисперсли бирикмалар ҳосил бўлади, ЮКФК ишлатилганда БФХ, ЮКФК қолдиқлари ва фосфогипснинг кичик заррачалари билан таққослаганда каттароқ кристаллар ҳосил бўлади.

Қисман фторсизлантирилган ва сульфатсизлантирилган ЭФКдан натрий фосфатлар олиш учун уларни натрий карбонат, бикарбонат ва гидроксид билан нейтралланди. Натрий бирикмаларининг меъёри натрий дигидрофосфат ҳосил қилиш учун стехиометрияга нисбатан 0-200% доирасида реакциялар бўйича қуйидагича бўлди:



ЭФКни натрий карбонат билан нейтраллаш бўйича тажриба маълумотлари 3-жадвалда кўрсатилган. Натрий дигидрофосфат ҳосил бўлиши учун нейтралловчи реагент меъёрининг 200% га ошиши билан Na₂O:P₂O₅ нинг нисбати 0,8732 га ортади ва кислота натрий карбонат, гидроксид ва бикарбонат билан нейтралланганда мос равишда P₂O₅нинг миқдори 21,66% дан 18,39% гача, 17,68% ва 18,46% гача камаяди. Шунингдек, SO₃ миқдори ҳам 0,84% дан 0,27-0,40% гача, СаО учун 2,07% дан 0,027-0,72% гача, MgO учун 1,24% дан 0,51-0,59% гача, Al₂O₃ учун 1,39% дан 0,015-0,025% гача, Fe₂O₃ учун 0,91% дан 0,005-0,010% гача камаяди, бунда фторнинг миқдори 0,002% ташкил қилади. Дигидрофосфат ҳосил бўлиши учун натрий карбонат меъёри 100% да рН=4,86, натрий гидроксид ишлатилганда рН=4,42 ва гидрокарбонат билан нейтралланганда рН=4,63 бўлади.

3-жадвал

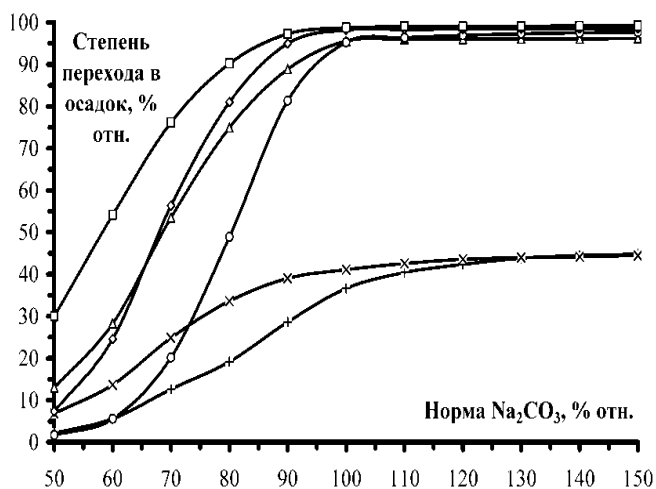
Суюқ фаза кимёвий таркибига натрий карбонат меъёрларининг таъсири

Меъёр, %	Na ₂ O/P ₂ O ₅ нисбати	рН	Кимёвий таркиби, оғ. %							
			Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	СаО	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Даст.	—	0,90	0,76	21,66	0,84	2,07	1,24	1,39	0,91	0,32
20	0,0873	1,66	1,87	21,42	0,83	2,047	1,23	1,374	0,900	0,316
40	0,1746	2,00	3,67	21,02	0,82	2,009	1,20	1,349	0,883	0,311
60	0,2620	2,42	5,46	20,73	0,77	1,439	1,04	1,272	0,665	0,142
80	0,3493	3,48	7,32	20,63	0,67	0,510	0,81	0,698	0,170	0,031
100	0,4366	4,86	9,14	20,42	0,52	0,091	0,72	0,065	0,016	0,004

Компонентларнинг ўзаро таъсир вақти ортиши билан суяқ фазада P_2O_5 дан ташқари барча оксидларнинг миқдори барқарор камаяди. P_2O_5 таркибининг сезиларли пасайиши ўзаро таъсирлашувнинг дастлабки 5 дақиқасида $20-100^\circ C$ ҳароратда бўлади.

Худди шундай қонуният суяқ фазадаги MgO таркибига нисбатан кузатилади. 30 дақиқа ичида, унинг пасайиши $20, 60$ ва $100^\circ C$ ҳарорат учун мос равишда $68, 58$ ва 57% бўлади. Қолган компонентлар (CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 и F) $20^\circ C$ ҳароратда 90 дақиқа давомида суяқ ичида барқарор равишда ўз миқдорларини камайтиради.

Ҳарорат ва вақт ортиб бориши билан чўкманинг кимёвий таркибида кальций, магний, алюминий, темир оксидлари миқдорининг маълум даражада ошиши ва натрий, олтингугурт оксидлари миқдорининг камайиши билан характерланади, P_2O_5 миқдори тахминан бир хил даражада қолади.



3-расм. ЭФКдан натрий карбонат меъёрининг аралашмаларни ажратиш даражасига таъсири: + – SO_3 ; ▲ – CaO ; × – MgO ; ○ – Al_2O_3 ; ◇ – Fe_2O_3 ; □ – F .

Натрий карбонат меъёрларининг аралашмаларнинг чўкиш даражасига таъсири 3-расмда кўрсатилган. Нейтралловчи агент туридан қатъий назар зичлик ҳарорат ортиши билан камаяди ва нейтралловчи агент (Na_2O/P_2O_5 нисбат) меъёрлари ортиши билан ортади.

Зичликнинг ҳароратга боғлиқлиги (Na_2O/P_2O_5 доимий нисбатда) чизикли бўлиб, Na_2O/P_2O_5 нисбатда (доимий ҳароратда) ночизикли бўлади. Натрий дигидрофосфат ҳосил қилиш учун кислотани натрий карбонат билан

нейтраллаш вақтида ҳосил бўлган фосфат лойка чўкмасини ажратиш олиш бўйича тадқиқотлар стехиометриянинг $75, 100$ ва 125% меъёрларида, чўктириш орқали ўтказилди.

Бўтқанинг тиникланиш даражасига 75 ва 100% ли натрий карбонат меъёрларида тиндириш вақти сезиларли таъсир этади. 75 ва 100% ли натрий карбонат меъёрларида тиндириш вақти ортиши билан тиникланиш даражаси ортади. Энг кучли ва юқори қийматга эга бўлган бўтқанинг тиниклик даражаси 71% га, натрий карбонатнинг 100% меъёрида эришилади.

Бўтқа ва чўкмадаги филтрланиш тезлиги, ҳароратлардан қатъий назар, паст қийматларга эга бўлади. Фосфатли шламни ажратишнинг энг самарали усули центрифугалашдир. Чўкмаларнинг микроскопик тасвирлари натрий ва темир, натрий ва алюминий, трикальцийфосфат ва ювилмаган натрий гидрофосфатнинг мураккаб фосфат бирикмаларига хос бирикмаларнинг доначаларини кўрсатади.

«Натрий дигидрофосфатлар олиш жараёнини тадқиқоти ва технологиясини ишлаб чиқиш» номли учинчи боби натрий дигидрофосфатни унинг тозаланган турли гидратли эритмаларидан ажратиш олишга бағишланган.

Фосфор кислотаси натрий карбонат билан ўзаро таъсирини тасдиқлаш учун натрий дигидрофосфат ҳосил қилиш учун изомоляр серияли усул билан 0,1 М фосфор кислотаси эритмаси ва 0,05 М натрий карбонат эритмасининг ҳажмий ва моляр нисбатларига қараб зичлик, қовушқоқлик, рН, кристалланиш ҳарорати, нур ўтказувчанлик хусусиятлари ўрганилди, 1:0,5 мол нисбатдаги кўрсаткичларининг экспериментал қийматлари аниқланди. Бу реакциянинг боришини кўрсатади:



эритмада натрий дигидрофосфат ҳосил бўлиши билан боради.

Натрий дигидрофосфат дигидратининг кристалланиши 52% ва 58% ли эритмалардан 20-30,4°C ҳароратда олиб борилди ҳамда филтрлаш тезлиги ва чўкмани ажратиб олиш 0,8 дан 2,4°C/соатгача бўлган совитиш тезлигида аниқланди (4-жадвал).

4-жадвал

Натрий дигидрофосфат дигидратининг кристалланиши

С, %	Ҳарорат, °С	Совутиш тезлиги, °С/соат	С:Қ нисбати	Филтр-ш вақти, 200 мл, мин	Чўкмани ажратиш, кг/м ² ·с
52	28,2	2,4	4,61	1,80	98
		1,6	4,59	1,05	170
		0,8	4,57	0,53	336
	20,0	2,4	2,63	1,95	140
		1,6	2,65	1,15	239
		0,8	2,65	0,58	471
58	30,4	2,4	1,72	2,23	163
		1,6	1,74	1,31	279
		0,8	1,75	0,66	550
	20,0	2,4	1,12	2,42	193
		1,6	1,13	1,42	330
		0,8	1,14	0,72	650

Филтрлаш вақтига таъсир этувчи асосий омил эритмаларнинг совитиш тезлиги ҳисобланади. Эритманинг совитиш тезлиги камайиши билан филтрация вақти ҳам камайд. Эритмаларнинг совитиш тезлигини 2,4 дан 0,8°C/соатгача пасайиши ўртача 3,14-3,39 мартани ташкил қилади. Чўкмани филтр сирт бирлигидан ажратиб олиш ҳам эритманинг совитиш тезлигига сезиларли боғлиқдир. Эритманинг совитиш тезлиги камайиши билан чўкмани ажратиб олиш кескин ортади. Эритмаларнинг совитиш тезлиги 2,4 дан 0,8°C/соатгача пасайиши билан барча ўрганилган параметрлар учун чўкмани ажратиб олиш ўртача 3,36-3,43 марта ортади. Эритманинг концентрацияси ва ҳароратининг 52-58% ва 20,0-30,4°C оралиғида ўзгариши филтрлаш вақтининг ўзгаришига ва чўкмани йўқотиш характериға деярли таъсир кўрсатмайди. 60-61% ли эритмалардан натрий дигидрофосфат моногидратининг кристалланиши 40,8-49,1°C ҳароратли 0,8 дан 2,4°C/соатгача совитиш тезлигида олиб борилди (5-жадвал).

60% концентрацияли эритмада ва 47,6°C жараён ҳароратида эритманинг совитиш тезлигини 2,4 до 0,8°C/соатгача камайиши, филтрлаш вақтини 1,63 мин дан 0,53 мин гача камайтиради, чўкмани ажратиб олиш 83 дан 257 кг/м³·соат гача ортади.

Натрий дигидрофосфат моногидрати филтрланиш жараёнига технологик параметрларнинг таъсири

С, %	Ҳарорат, °С	Совутиш тезлиги, °С/соат	С:К нисбати	Филтр-ш вақти, 200 мл, мин	Чўкмани ажратиш, кг/м ² ·с
60	47,6	2,4	23,49	1,63	83
		1,6	23,67	0,95	143
		0,8	23,67	0,53	257
	40,8	2,4	12,02	1,77	144
		1,6	12,15	1,04	247
		0,8	12,19	0,58	442
61	49,1	2,4	12,41	1,84	135
		1,6	12,53	1,08	231
		0,8	12,57	0,60	413
	40,8	2,4	7,61	2,00	193
		1,6	7,70	1,17	330
		0,8	7,74	0,65	590

Совутиш тезлиги камайиши билан маҳсулотдаги SO₃, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ ва F аралашмалар миқдори қарийиб ярмига камаяди. Эритма концентрациясининг 62% дан ошиши тайёр маҳсулот таркибидаги аралашмалар миқдорининг ортишига олиб келади. Сувсиз натрий дигидрофосфатнинг кристалланиши 64°Сдан бошлаб совутиш тезлигини бошқариб, 66 ва 95% бўлган эритмаларда ўтказилди.

Натрий дигидрофосфатнинг бўтқаси натрий дигидрофосфатнинг дигидрати ва моногидратига қараганда анча яхши филтрланади. Агар бу маҳсулотлар учун филтрлаш вақти 0,58-2,23 минут оралиғида бўлса, дигидрофосфат олинганда бу кўрсаткич бир минутдан анча паст бўлиб, уни янада қулай кристалланиши билан изохлаш мумкин. Аввалги маҳсулотларда бўлгани каби, филтрлаш вақтини белгилайдиган асосий омил бўтқанинг совутиш тезлиги ҳисобланади. 2,4 дан 0,8°С/соат бўтқа совутиш тезлиги пасайиши билан барча ўрганилган жараён параметрлари учун, филтрлаш вақти 0,16-0,50 дақиқа ичида ўртача бўлди. Бундан ташқари, филтрдан чўкмани ажратиш олиш бўтқа совутиш даражасининг пасайиши билан деярли икки баробар кескин ортади. Бўтқанинг 64-66% концентрациясида ҳароратнинг 73,9 дан 57,4°Сгача бўлган оралиқда пасайиши билан филтрация вақти деярли икки мартага ортади.

Совутиш тезлиги ва бўтқа ҳароратининг 73,9 дан 57,4°Сгача пасайиши чўкмага тушган SO₃, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ ва F аралашмалар миқдорининг бирмунча камайишига сабаб бўлади. Дастлаб совутилган, техник натрий карбонат билан нейтралланган сувсиз натрий дигидрофосфат олишнинг оптимал технологик параметрлари 0,8°С/соат тезлик ва камида 73,9°С ҳароратда, нейтралланади, дастлабки совутиш етилади.

6-жадвалда натрий дигидрофосфат кристалларини қуриштириш ва натрий дигидрофосфат эритмасини буғлатиш қуриштириш йўли билан олинган маҳсулотлар таркиблари ҳақида маълумотлар келтирилган. Олинган натрий дигидрофосфат дигидрат таркибига дастлабки эритмадан такроран фойдаланишнинг таъсири ўрганилди.

**Натрий дигидрофосфат кристаллогидратлари ва эритмаларидан олинган
сувсиз натрий дигидрофосфатларнинг кимёвий таркиби**

Намуна	Кимёвий таркиб, оғ.%							
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	25,51	58,04	0,385	0,087	0,021	0,0010	0,0011	0,0007
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	25,52	57,64	0,714	0,137	0,032	0,0010	0,0014	0,0006
NaH ₂ PO ₄	25,47	57,31	0,995	0,223	0,049	0,0011	0,0012	0,0006
NaH ₂ PO ₄ эритмасидан	24,79	55,39	1,438	0,247	1,953	0,1762	0,0434	0,0108

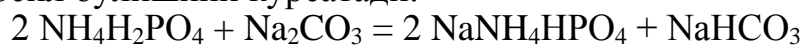
Бу ҳолда, дастлабки эритма олдинги босқичдаги маҳсулот кристалланишидан сўнг белгиланган концентрациягача буғлатилди. Дастлабки эритмадан уч марта такрор фойдаланиш билан маҳсулот аралашмаларининг кристалларга ўтиш даражасининг ошиши нисбатан паст ва мос равишда, SO₃ - 10,23; CaO - 16,07; MgO - 0,62; Al₂O₃ - 0,48; Fe₂O₃ - 2,86 ва F - 4,99% ни ташкил қилади. Дастлабки эритмадан такроран фойдаланиш такрорланишининг тўрт мартадан ортиши билан бу кўрсаткичлар кескин ошади ва мос равишда, SO₃ - 29,77; CaO - 38,06; MgO - 4,54; Al₂O₃ - 2,57; Fe₂O₃ - 8,20 и F - 29,50% ни ташкил қилади. Юқори сифатли озучабоп натрий фосфатда P₂O₅ нинг маҳсулдорлиги 81,63%, озучавий фосфатда эса 43,68% дан ортмайди.

«Натрий-аммоний гидрофосфат ва натрий дигидрофосфат олиш жараёнини тадқиқ қилиш» номли тўртинчи боби натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати ва натрий дигидрофосфат моногидрати олишга бағишланган.



Моноаммонийфосфатнинг натрий карбонат билан ўзаро таъсири натижасида натрий-аммонийгидрофосфат олиш имкониятини физик-кимёвий асослаш учун 0,1 М аммонийдигидрофосфат эритмаси ва 0,05 М натрий карбонат эритмасининг рН, зичлик, қовушқоқлик, нур ўтказиш коэффициенти ва музлаш ҳароратлари кўрсаткичлари ўзгариши изомоляр серия усули билан ўрганилди.

Компонентлар нисбати 1:1 бўлганда, топилган кўрсаткичларда кескин ўгаришлар бўлиши аниқланди, бу реакция натрий-аммонийгидрофосфатнинг янги фазалари ҳосил бўлишини кўрсатади:



Натрий-аммоний фосфат олиш имкониятини физик-кимёвий асослаш учун NaH₂PO₄-NH₄H₂PO₄-H₂O ва Na₂HPO₄-(NH₄)₂HPO₄-H₂O системаларида эрувчанлик визуал-политермик усул билан ўрганилди.

NaH₂PO₄-NH₄H₂PO₄-H₂O системаси тўлиқ музлаш ҳарорати -51°С дан 60°С гача ўрганилди. Системанинг политермик эрувчанлик диаграммаси тузилди, унда муз, моноаммонийфосфат, мононатрийфосфатнинг икки сувли-, бирсувли- ва сувсиз кристалланиш соҳалари чегараланган. Эрувчанлик диаграммасида учта қаттиқ фазанинг биргаликдаги кристалланишига мос келадиган системанинг учта тугал нуқтаси кўрсатилган. Системанинг эвтектикаси 17,9% NH₄H₂PO₄ ва 82,1%-H₂O таркибда -45,0°С га тўғри келади.

Эрувчанлик диаграммасини таҳлили шуни кўрсатадики, система компонентлар бир-бирининг эрувчанлигини камайишига таъсир кўрсатади.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ тизими тўлиқ музлаш ҳароратидан 70°C гача ўрганилди. $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ системанинг политемик диаграммаси тузилиб, унда қаттиқ моддаларнинг олти қаттиқ фаза: муз, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ларнинг кристалланиш майдони чегараси аниқланди. Бу майдонлар учта қаттиқ фазанинг биргаликдаги мавжудлигининг тўртта нонвариант нуқтасида бирлашади, улар учун кристалланиш ҳароратлари ва мувозанат эритмаларининг таркиблари аниқланган. Бу системада Na_2HPO_4 нинг яхши эрувчанлиги туфайли ҳарорат ортиши билан $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ га тузланиш таъсири ортиб боради.

МҚ фосфоритлардан олдиндан фторсизлантирилган ва сульфатсизлантирилган ЭФКдаги кальций оксид, фтор, 2 ва 3 валентли металл оксидлари миқдорини камайтириш учун, рНни 3,5 дан 5,0 гача қийматларида аммонизация жараёнини кислотанинг кимёвий таркибини ўзгаришига таъсири ўрганилди. Суюқ ва қаттиқ фазаларни ажратиш центрифугалаш йўли билан амалга оширилди.

Аммонийлаштириш бўйича олинган натижалар рН нинг 3,5 дан 5,0 гача ошиши билан СаО миқдори 0,49% дан 0,17% гача, MgO 0,49 дан 0,39% гача, Al_2O_3 дан 0,136% дан 0,019% гача, Fe_2O_3 дан 0,096% дан 0,016% гача камайишини кўрсатди, сульфатлар таркиби амалда ўзгармайди.

Сульфатлардан кўпроқ тозаланган кислота олиш учун ЭФКга, қисман фторсизлантирилган ва сульфатсизлантирилган ЭФКдаги қолдиқ SO_3 миқдори учун ВаОнинг стехиометрик меъёри ҳисобида барий карбонат киритилди. Барий карбонат меъёри 80% дан 100% гача ўзгартирилди. Бошланғич кислотада миқдори 0,74% SO_3 қийматида барий карбонат меъёри 80% дан 100% гача ортиши билан сульфатлар миқдори 0,142% дан 0,001% гача камаяди. Шу билан бирга сульфатсизлантириш даражаси 79,96-99,80% ни ташкил этади.

Натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрат олиш учун натрий карбонат билан нейтралланган моноаммонийфосфатнинг тозаланган эритмасидан фойдаланилди. ЭФКнинг тозаланган эритмаларини натрий карбонат билан тўлиқ сульфатсизлантириш, аммонийлаш ва қўшимча нейтраллаш сульфатлар миқдорини 0,0005-0,0009% дан, СаОни 0,004-0,007%дан, MgОни 0,10-0,14%дан ошмайдиган эритмалар олиш имконини беради, алюминий, темир ва фтор оксидлари миқдори SO_3 миқдоридан ошмайди. Натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидратини олиш учун суюқ фаза вакуум остида $40\text{-}50^\circ\text{C}$ ҳароратда буғлантирилди, $25\text{-}30^\circ\text{C}$ ҳароратгача совутилгач, туз кристалларини ажралиб олинди. Na_2O миқдори, $\text{Na}_2\text{O:P}_2\text{O}_5$ нинг бошланғич нисбатига қараб, 14,53 дан 14,87% гача, P_2O_5 34,43 дан 33,43% гача, азот 5,95 дан 5,67% гача ўзгаради.

Натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати эритмаларини 90°C ҳароратда қуритиш йўли билан кимёвий таркиби 7-жадвалда кўрсатилган натрий дигидрофосфат моногидрати олинди. Кимёвий таркиби томонидан, натрий дигидрофосфат моногидрат 0,44-0,31% азот, 0,47-0,33% MgO, 0,023-0,015% СаО ва мингдан бир фоизларда, бошқа шу жумладан, сульфатли қўшимчаларни ўз ичига олади.

Натрий дигидрофосфат моногидратининг кимёвий таркиби

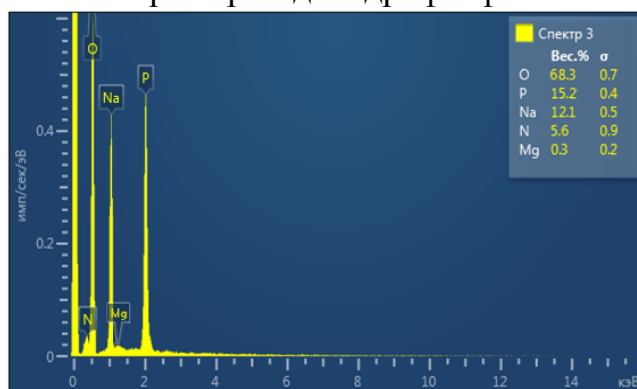
Na ₂ O/ P ₂ O ₅	Кимёвий таркиб, оғ. %								
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	N	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
0,42	21,91	52,23	0,44	0,0029	0,023	0,47	0,0023	0,0017	0,0022
0,43	22,13	51,79	0,40	0,0024	0,020	0,42	0,0023	0,0015	0,0021
0,44	22,41	51,38	0,35	0,0020	0,017	0,37	0,0021	0,0014	0,0020
0,45	22,68	50,93	0,31	0,0017	0,015	0,33	0,0020	0,0012	0,0020

Қолдиқ азот миқдори кўш натрий-аммоний магний MgNH₄PO₄ тузининг мавжудлиги билан боғлиқ. Натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидратининг физик-кимёвий хоссалари рентгенфазавий, ИҚ-спектроскопик, термогравиметрик, электрон микроскопик таҳлил усуллари ёрдамида ўрганилди. 50°C ҳароратда қуритиб олинган ва 100°C ҳароратда қуритиш йўли билан натрий дигидрофосфат моногидрати олинган натрий-аммоний-гидрофосфат тетрагидратлари 3,02, 2,86, 2,67, 1,91 Å интенсив чўкқилари билан характерланади. 100°C қуритиш ҳароратида натрий дигидрофосфат моногидрат ҳосил бўлади, у 4,40, 3,91, 3,05, 2,85, 2,65 Å интенсив чўкқилари билан характерланади. Шу билан бирга намуналарда MgNH₄PO₄·6H₂O мавжуд бўлади.

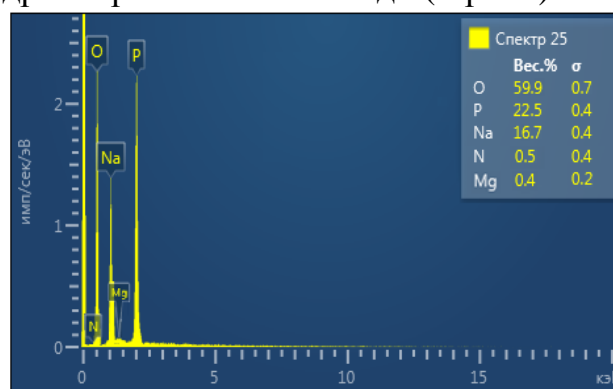
Натрий аммонийгидрофосфат тетрагидратининг ИҚ- спектрида 570–750 ва 890–1015 см⁻¹ оралиғида икки гуруҳ ютилиш чизикларини ажратиш олиш мумкин, бу бирикма анионининг узун занжирли тузилишини кўрсатади. Ажратиш олинган бирикманинг ИҚ-спектрларига хос бўлган занжирли тўртта PO₄ тетраэдрли фосфатларга хослиги билан характерланади.

Натрий-аммоний кўш тузининг элементар таҳлили қуйидаги таркибни кўрсатади (оғ. %): 12,1 - Na; 15,2 - P; 5,6 - N; 0,3 - Mg, бу кўш туз натрий-аммоний таркибига мос келади (4-расм).

Натрий дигидрофосфат моногидратининг элементар таҳлили қуйидаги таркибни кўрсатади (оғ. %): 16,7 - Na; 22,5 - P; 0,5 - N; 0,4 - Mg. Олинган натижалар натрий дигидрофосфат моногидрат таркибига мос келади (5-расм).

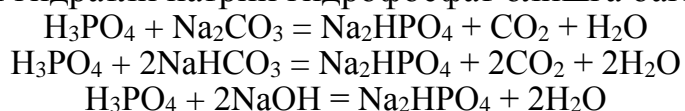


4-расм. Натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидратининг элементар таҳлили

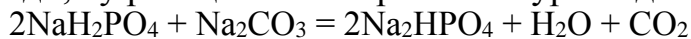


5-расм. Натрий-дигидрофосфат моногидратининг элементар таҳлили

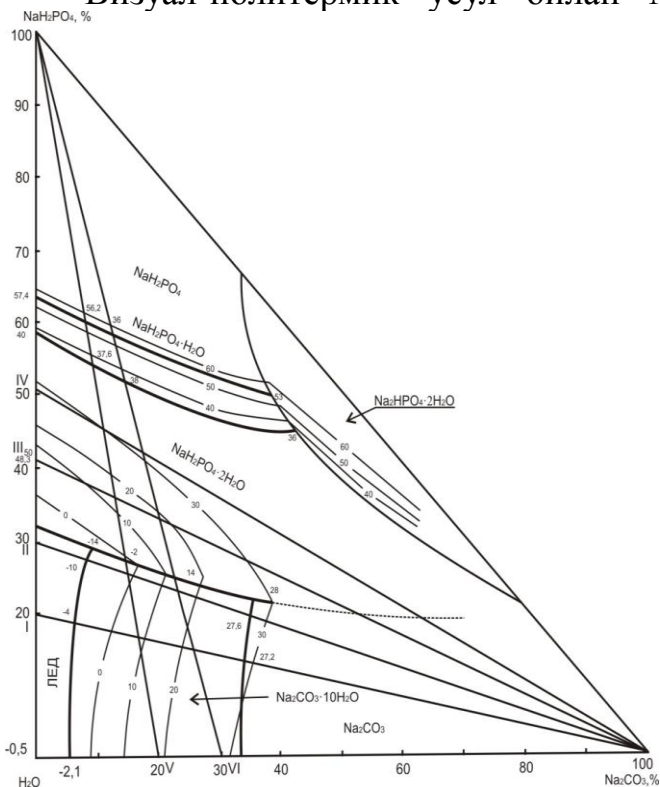
«Натрий гидрофосфатлар олиш жараёнини тадқиқ этиш ва технологияларини ишлаб чиқиш» номли бешинчи боби тозаланган эритмалардан турли гидратли натрий гидрофосфат олишга бағишланган.



Бунинг учун натрий дигидрофосфатнинг натрий карбонат билан ўзаро таъсирини изомоляр серия усулида 0,1 М натрий дигидрофосфат эритмаси ва 0,05 М натрий карбонат эритмаси ёрдамида турли хил нисбатлардаги тадқиқотлари ўтказилди. Компонентларнинг 1:1 мол нисбатида изомоляр параметрлар – зичлик, ковушқоқлик, рН, кристалланиш ҳароратида кескин ўзгаришлар кузатилади, бу реакциянинг боришини кўрсатади:



Визуал-политермик усул билан $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасида



6 - расм. $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасини политермик эрувчанлик диаграммаси

эрувчанлик тўла музлаш ҳарорати $-14,0^\circ\text{C}$ дан 60°C гача ўрганилди.

Системасининг политермик эрувчанлик диаграммаси тузилди, унда етти қаттиқ фазалар: муз, NaH_2PO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 ва янги фаза $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг кристалланиш майдон чегаралари кўрсатилган (6-расм). Бу майдонлар учта қаттиқ фазанинг биргаликдаги мавжудлигининг тўртта учлик нонвариант нуқтасида бирлашади, улар учун кристалланиш ҳароратлари ва мувозанат эритмасининг таркиблари аниқланган. Натрий гидрофосфат дуодекагидратининг кристалланиши $35,4\text{-}41,9^\circ\text{C}$ ҳароратли $35,0\text{-}43,4\%$ ли тозаланган эритмаларда амалга оширилди (8-жадвал).

Чўкма ажратиш олиш $4,8$ ва $3,2^\circ\text{C}/\text{с}$. совутиш тезлигида мос равишда 28 ва $43\text{ кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$.га ортади, ўз навбатида, $1,6^\circ\text{C}/\text{с}$. совутиш тезлигида эса, кескин $892\text{ кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$. қийматида ошади.

Эритма концентрациясининг $43,4\%$ га ошиши билан қолган бир хил параметрларда 38% концентрацияга нисбатан филтрлаш вақти $0,25\text{-}1,61$ минут ораллиғида ортади. Чўкмани ажратиш олиш $4,8$ ва $3,2^\circ\text{C}/\text{с}$. эритманинг совутиш суръатларида бироз камаяди ва $1,6^\circ\text{C}/\text{с}$.да чўкмани ажратиш олиш кескин ортади ва $950\text{ кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$.ни ташкил қилади. Бунда филтрлаш вақти кескин $0,93\text{-}1,40$ мин.гача камаяди.

Натрий гидрофосфат дигидратнинг кристалланиши $48,0$ ва $51,5\%$ ли эритмаларда амалга оширилди. Совутиш даражаси 70°C дан бошлаб тартибга солиб борилди. Эритма концентрацияси $48,0\%$ ва $63,3^\circ\text{C}$ ҳароратда совутиш тезлиги $4,8$ дан $1,6^\circ\text{C}/\text{соат}$ гача пасайиши билан филтрлаш вақти $1,26$ дан $0,61$ дақиқагача, яъни икки мартадан кўпроқ камаяди.

Филтрлаш вақти, чўкма тушиши ва маҳсулот таркибидаги етарли даражада кескин ўзгаришлар, эритма концентрациясининг $48,0$ дан $51,5\%$ гача ортганида кузатилди. $69,3^\circ\text{C}$ ҳароратда совутиш тезлиги $4,8$ дан $1,6^\circ\text{C}/\text{соат}$ гача пасайиши билан филтрлаш вақти $0,12\text{-}0,24$ дақиқага, чўкмани

ажратиб олиш-419-887 кг/м²·соатга ошди. Ҳароратнинг 43,4°Сгача пасайиши билан фильтрация вақти ва чўкмани ажратиб олиш 1,05-2,15 минут ва 1250 кг/м²·соатгача мос равишда яна ҳам ортади. Филтрлаш вақтининг ортиши, ҳароратининг пасайиши ва эритма концентрациясининг ортиши билан унинг қовушқоклиги ортиб бориши орқали тушунтирилади.

8-жадвал

Натрий гидрофосфатларнинг кристалланиши

С, %	Ҳарорат, °С	Совутиш тезлиги, °С/соат	С:Қ нисбати	Филтр-ш вақти, 200 мл, мин	Чўкмани ажратиш, кг/м ² ·с
Натрий гидрофосфат дуодекагидратни кристаллизацияси					
22,0	25,5	4,8	2,22	3,01	198
		3,2	2,24	1,30	453
		1,6	2,26	0,88	678
	20,0	4,8	1,32	4,17	198
		3,2	1,32	1,80	455
		1,6	1,33	1,22	685
30,0	27,7	4,8	0,59	4,56	265
		3,2	0,59	1,97	609
		1,6	0,59	1,34	917
	20,0	4,8	0,37	6,32	222
		3,2	0,37	2,73	511
		1,6	0,37	1,85	768
Натрий гидрофосфат гептагидратни кристаллизацияси					
38	40,1	4,8	2,59	5,06	131
		3,2	2,64	3,30	195
		1,6	2,70	0,93	714
	35,4	4,8	1,50	5,99	159
		3,2	1,51	3,90	238
		1,6	1,50	1,10	892
43,4	41,9	4,8	2,33	6,42	112
		3,2	2,34	4,18	167
		1,6	2,35	1,18	620
	35,4	4,8	0,84	7,60	170
		3,2	0,85	4,95	255
		1,6	0,85	1,40	950
Натрий гидрофосфат дигидратни кристаллизацияси					
48,0	63,3	4,8	8,62	1,26	281
		3,2	8,72	0,89	397
		1,6	8,88	0,61	568
	43,4	4,8	5,64	1,80	284
		3,2	5,66	1,28	404
		1,6	5,64	0,88	589
51,5	69,3	4,8	2,24	1,50	700
		3,2	2,23	1,06	1001
		1,6	2,24	0,73	1455
	43,4	4,8	1,62	2,15	604
		3,2	1,62	1,52	862
		1,6	1,62	1,05	1250

Оптимал кристалланиш параметрлари булар эритманинг концентрацияси-51,5% дан кам эмаслиги, ҳарорати-43,4°C дан кўп эмаслиги, эритманинг совиш даражаси-1,6°C/соатдан кўп эмаслиги билан белгиланади.

Натрий дигидрофосфатдаги каби, юқори концентрланган маҳсулот олиш учун натрий гидрофосфат кристаллогидратлари қуритиш орқали сувсиз ҳолатга келтирилди (9-жадвал). Бундан ташқари, кристалланиш учун ишлатиладиган натрий гидрофосфатнинг дастлабки эритмалари буғлатилди ва улар ўз навбатида қуритилди.

9-жадвал

Натрий кристаллогидратлари ва гидрофосфат эритмаларидан олинган сувсиз натрий гидрофосфатнинг кимёвий таркиби

Намуна	Кимёвий таркиби, оғ.%							
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	43,34	52,20	0,621	0,189	1,630	0,0073	0,0085	0,0008
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	41,51	52,13	1,091	0,338	2,900	0,0125	0,0177	0,0013
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	43,36	52,29	0,529	0,186	1,614	0,0061	0,0083	0,0006
Na ₂ HPO ₄ эритмасидан	45,60	49,45	1,076	0,194	1,586	0,0672	0,0270	0,0054

Сувсиз натрий гидрофосфат таркиби барча озукабоп фосфатлари талабларига жавоб беради. Кристалланиш пайтида юқори С:К нисбатига эга бўлган 2 сувли кристаллогидратдан олинган натрий гидрофосфат энг тоза ҳисобланади.

«Тринатрийфосфатлар олиш жараёни ва технологиясини ишлаб чиқиш тадқиқоти» деб номланган олтинчи боби тозаланган эритмалардан ТНФ олишга бағишланган.

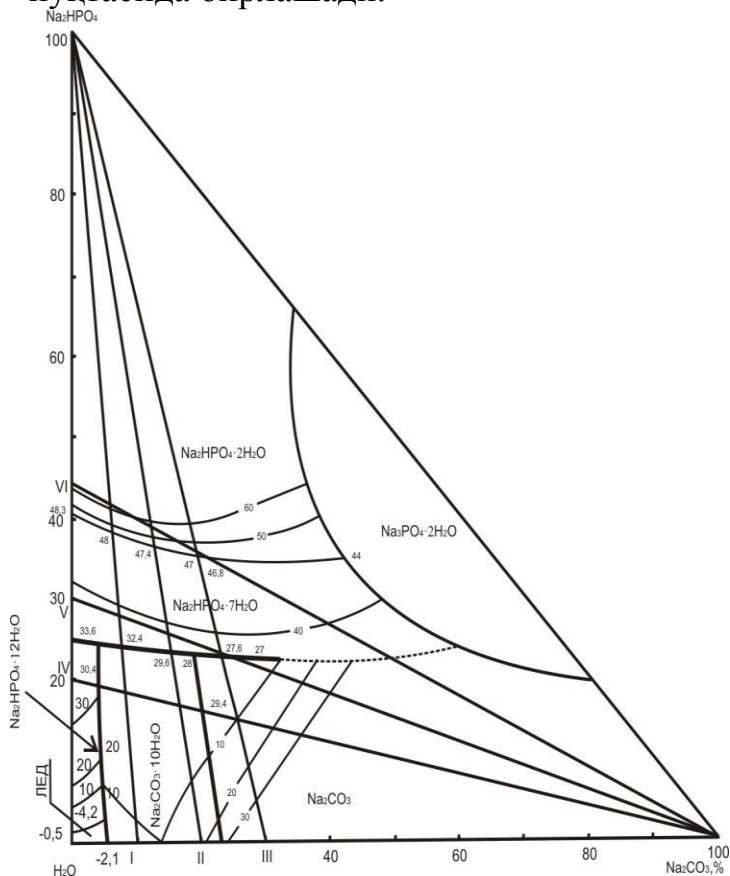
Натрий дигидро- ва гидрофосфатлар, аммоний дигидро- ва гидрофосфатларнинг натрий карбонат ҳамда натрий гидрофосфат ва фосфат кислотасининг натрий гидроксид билан ўзаро таъсир реакциялари бориши мумкинлиги термодинамик ҳисоблари ўтказилди, бу атмосфера босими ва 25°C ҳароратида барча реакцияларнинг бориши мумкинлигини кўрсатди. Натрий гидрофосфатнинг натрий карбонат билан реакцияси қийинроқ боради, чунки реакциянинг изобарик-изотермик потенциали жуда паст (-5,54 кж/мол). Бу реакция содир бўлиши учун махсус шароит зарур, масалан, натрий карбонатнинг ортиқчалиги ёки реакция давомийлигини орттириш керак бўлади.

Натрий гидрофосфатнинг натрий гидроксиди билан ўзаро таъсири натижасида ТНФ ҳосил бўлган термодинамик ҳисоб натижаларини тасдиқлаш учун 0,1 М эритмаларининг аралашмаларида рН, қовушқоқлиги, зичлиги, музлаш ҳароратлари, нур ўтказувчанлик ўзгариши билан бу компонентларнинг ўзаро таъсири ўрганилди.

Натрий гидрофосфатнинг натрий гидроксидга 1:9 дан 1:1 гача ҳажмий нисбатининг ошиши билан эритмаларнинг қовушқоқлик, зичлик ва рН даражаси ошиб, экспериментал қийматларга етади. Бундай ҳолда, кристалланиш ҳарорати минимал қийматга туширилади. Бу шуни кўрсатадики, компонентларнинг 1:1 моляр нисбатида реакция қуйидагича боради: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ТНФ эритмаси ҳосил бўлиши

билан боради. $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасидаги эрувчанлиги тўла музлаш ҳарорати $-34,2^\circ\text{C}$ дан 60°C гача ўрганилди.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасининг политермик эрувчанлик диаграммаси тузилди, унда муз, етти ва икки сувли динатрийфосфат ва ўн сувли ва сувсиз натрий карбонат ва Na_3PO_4 ларнинг кристалланиш майдон чегаралари кўрсатилган (7-расм). Майдонлар системанинг учта тугун нуқтасида бирлашади.



7-расм. $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасини политермик эрувчанлик диаграммаси

нисбатан 80 дан 120 %гача, ҳарорат 60 ва 80°C бўлди. Натрий гидрофосфат эритмасининг қўшимча нейтраллаш жараёни амалда 15 дақиқада тугайди. Жараён ҳароратининг 60 дан 80°C гача кўтарилиши ҳам суюқ фазанинг кимёвий таркибига деярли таъсир этмайди.

ТНФ дуодекагидратининг кристалланиши $20\text{-}37^\circ\text{C}$ ҳароратли тозаланган 18,0 ва 25%ли эритмаларида амалга оширилди (10-жадвал).

Эритма концентрациясининг 34,0% дан 39,6% гача ошиши филтрлаш ва филтр юзаси бирлигидан чўкманинг ажратиб олиш вақтининг ошишига сабаб бўлади. Масалан, $54,0^\circ\text{C}$ ва эритманинг совиш тезлиги 9,6; 6,4 ва $3,2^\circ\text{C}/\text{соат}$, 34,0 ва 39,6 %-эритмаларнинг филтрлаш вақти қийматлари 2,20 ва 2,85; 1,65 ва 2,14; 1,25 ва $1,62\text{ кг}/\text{м}^2\cdot\text{соат}$ бўлиб, чўкмени ажратиб олиш вақти эса, 671 и 825; 895-1101; 1155 и $1422\text{ кг}/\text{м}^2\cdot\text{соат}$ бўлади, яъни, 39,6% ли эритманинг кўрсаткичлари катта қийматларга эга бўлади.

Шундай қилиб, натрий фосфат декагидратнинг кристалланиши учун куйидаги оптимал шартлар белгиланади: бошланғич эритманинг концентрацияси 34,0% дан кўп эмас, ҳарорати $54,0^\circ\text{C}$, эритманинг совиш тезлиги $3,2^\circ\text{C}/\text{соат}$ дан кўп эмас.

10-жадвал

Натрий фосфатлар филтрланиш жараёнига технологик параметрларнинг таъсири

С, %	Ҳарорат, °С	Совутиш тезлиги, °С/соат	С:Қ нисбати	Филтр. вақти 200 мл, мин	Чўкмани ажратиш, кг/м ² ·с
Натрий фосфат дуодекагидратни кристаллизацияси					
18,0	33,4	9,6	2,89	1,17	431
		6,4	2,89	0,49	1024
		3,2	2,90	0,37	1362
	20,0	9,6	1,89	2,17	313
		6,4	1,90	0,91	744
		3,2	1,90	0,69	990
25,0	37,0	9,6	1,22	1,81	489
		6,4	1,23	0,76	1161
		3,2	1,23	0,57	1546
	20,0	9,6	0,84	3,35	320
		6,4	0,84	1,41	760
		3,2	0,84	1,06	1012
Натрий фосфат декагидратни кристаллизацияси					
34,0	66,4	9,6	2,07	2,03	531
		6,4	2,07	1,52	710
		3,2	2,06	1,15	921
	54,0	9,6	1,24	2,20	671
		6,4	1,24	1,65	895
		3,2	1,24	1,25	1155
39,6	69,5	9,6	0,62	2,62	778
		6,4	0,62	1,97	1037
		3,2	0,62	1,49	1340
	54,0	9,6	0,41	2,85	825
		6,4	0,41	2,14	1101
		3,2	0,41	1,62	1422

11-жадвалда сувсиз ТНФ таркиблари келтирилган. Сувсиз натрий фосфат барча таркиби озубоқ фосфат талабларига жавоб беради. Энг тоза натрий фосфат, 12-сувли кристаллогидратидан олинган бўлиб, қайсиқим, у юқори сифатли маҳсулот ишлаб чиқаришни таъминлайдиган кристалланиш шароитлари билан боғлиқ бўлади.

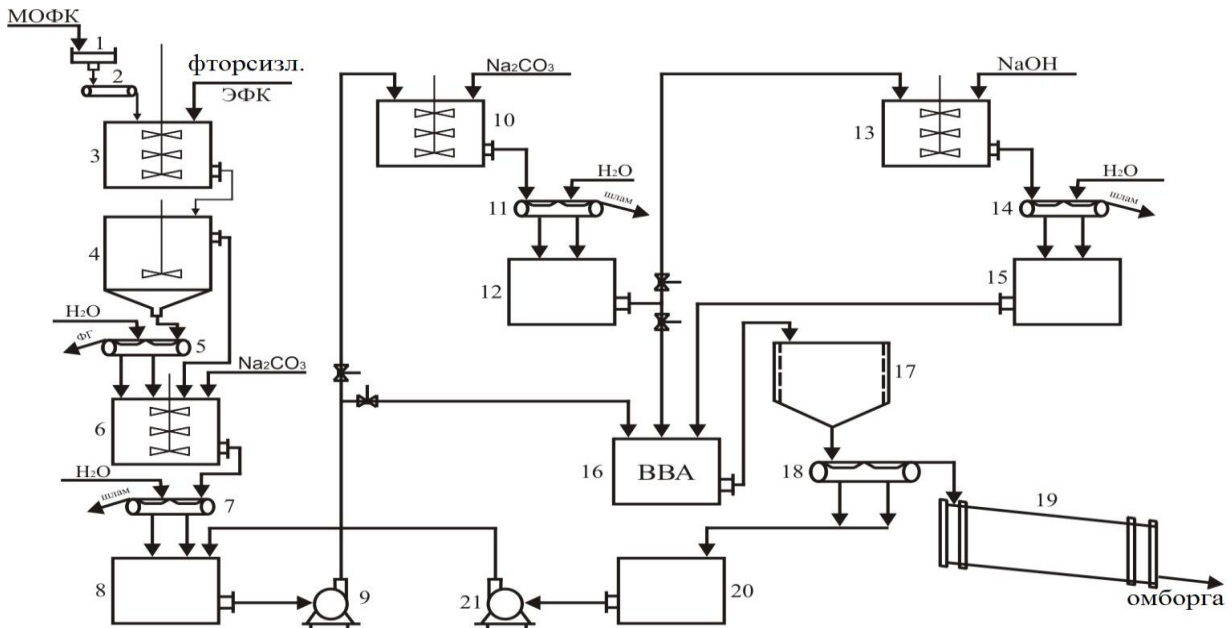
11-жадвал

Тринатрийфосфат кристаллогидратлари ва эритмасидан олинган сувсиз тринатрийфосфатлар таркиби

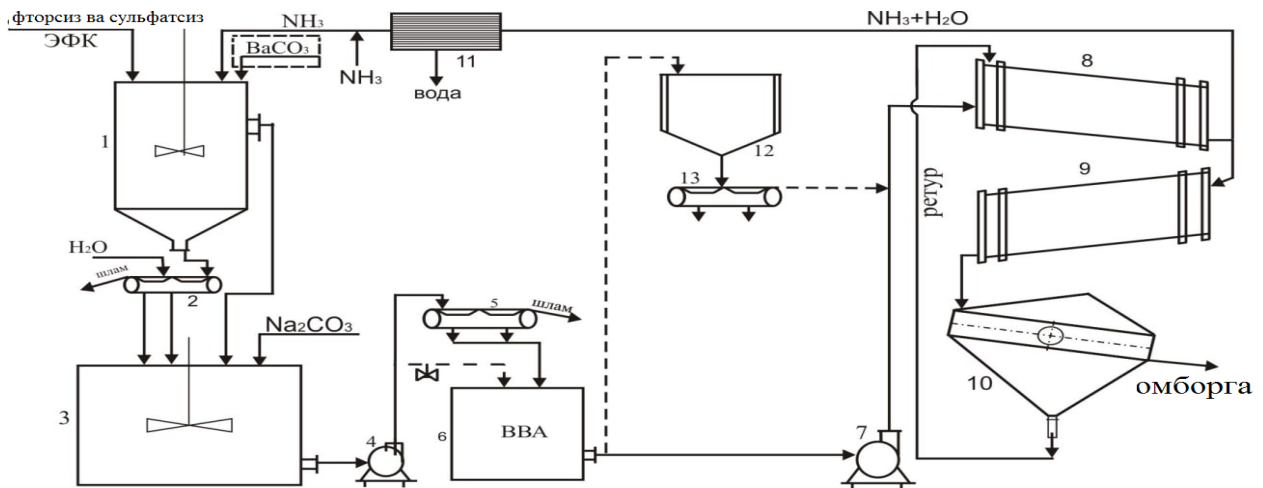
Намуна	Кимёвий таркиби, оғ. %							
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	54,80	42,36	0,230	0,106	0,495	0,0028	0,0032	0,0004
Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O	54,39	42,16	0,576	0,156	0,711	0,0071	0,0078	0,0006
Эритмадан Na ₃ PO ₄	55,39	41,33	0,567	0,123	0,545	0,0357	0,0121	0,0027

Олинган натижалар турли гидратли натрий дигидро-, гидро- ва ТНФ ишлаб чиқариш, натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати ва унинг асосида натрий дигидрофосфат моногидратини олиш технологик схемалари, моддий оқимлари схемалари, моддий баланси ишлаб чиқиш, технологик жараён меъёрларини аниқлашга асос бўлди.

8-расмда натрий дигидрофосфатлар, гидрофосфатлар ва ТНФ ишлаб чиқаришнинг мослашувчан принципиал технологик схемаси, 9-расмда натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрат ва натрий дигидрофосфат моногидрати олишнинг принципиал технологик схемалари келтирилган.



8-расм. Натрий ортофосфатлар олишнинг мослашувчан принципиал технологик схемаси: 1 – бункер, 2 – тасмали меъёрлагич, 3, 6, 10, 13 – реакторлар, 4 – тиндиргич, 5, 7, 11, 14, 18 – филтрлар, 8, 12, 15, 20 – йиғичлар, 9, 21 – насослар, 16 – вакуум-буғлатиш аппарати (ВБА), 17 – кристаллизатор, 19 – қуритиш барабани (ҚБ).



9-расм. Моноаммонийфосфатдан натрий-аммонийгидрофосфат тетрагидрати ва натрий дигидрофосфат моногидрати олиш принципиал технологик схемаси: 1, 3 – реакторлар, 2, 5, 13 – филтрлар, 4, 7 – насослар, 6 – вакуум-буғлатиш аппарати (ВБА), 8 – қуритиш барабани (ҚБ), 9 – совутувчи барабан, 10 – классификатор, 11 – совутгич, 12 – кристаллизатор.

Натрий ортофосфатлар ва натрий-аммонийтетрагидрат гидрофосфат олиш технологиялари ишлаб чиқариш шароитларида «Amphos-Махат» АЖда илмий-тадқиқот тажриба лабораториясида тажриба намуналарини олиш билан синовдан ўтказилган ва техник ТНФ олиш технологияси саноат ишлаб чиқаришига жорий этилган. 2,0 млрд. сўмлик 1000 тоннадан ортиқ маҳсулот ишлаб чиқарилган.

ХУЛОСА

1. Кальций оксид, БФХ ва ЮҚФК билан МК фосфоритлардан олдиндан фторсизлантирилган ЭФКни сульфатсизлантириш жараёнлари тадқиқ қилинди. Сууюқ ва қаттиқ фазаларнинг кимёвий таркибига, аралашмаларнинг чўкиш даражасига технологик параметрлар (меъёрлар, ҳарорат, жараённинг давомийлиги, ЭФК концентрацияси)нинг таъсири аниқланди. Кислотадаги SO_3 га ЮҚФКдаги CaO 150-200% меъёрида ЭФКни сульфатсизлантиришнинг максимал даражасига эришилди, бунда жараён ҳарорати $50-70^{\circ}C$, сульфатсизлантиришнинг давомийлиги 45-60 минутни ташкил этди;

2. ЭФКни кальций оксид ва ЮҚФК билан сульфатсизлантириш жараёнининг қуюқ чўкмаларини юқори даражада тиниклаштириш ва филтрлаш сабаблари физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан аниқланган. Кальций оксид ишлатилганда игнасимон, яхши филтрланадиган фосфогипс кристаллари, ЮҚФК ишлатилганда БФХ ишлатилишига нисбатан йирикрок фосфогипс кристаллари ва ЮҚФК қолдиқлари ҳосил бўлишини кўрсатди.

3. Термодинамик ҳисоблаш усуллари ёрдамида ЭФК ва натрий карбонатдан, натрий гидрофосфат, дигидрофосфат, ЭФК эритмалари, натрий гидроксид ва натрий гидрофосфат эритмаларидан ТНФ ҳосил қилиш реакциялари бориши имконияти ўрганилди. ЭФК ва натрий карбонатнинг ТНФ ҳосил бўлиши билан борадиган ўзаро таъсири изобарик-изотермик реакция потенциалининг ($-5,54$ кЖ/мол) кам қийматли бўлиши туфайли қийинрок боради.

4. Фосфор кислотаси, натрий дигидро-, гидрофосфатларини натрий карбонат билан ҳамда моноаммонийфосфатни натрий карбонат билан изомоляр серия усулида ўзаро таъсири ўрганилди ва натрий дигидрофосфат-, гидрофосфатлар, натрий-аммонийгидрофосфатлар олиш мумкинлиги аниқланди. ТНФ олиш учун эса натрий дигидрофосфат натрий гидроксид билан нейтланиши талаб этади.

5. Системалардаги натрий дигидрофосфат, гидрофосфат, аммоний дигидрофосфат, гидрофосфат, натрий карбонатлар фазавий таркиблари визуал-политермик усул билан тўлиқ музлаш ҳароратидан $60^{\circ}C$ гача ўрганилди. Политермик эрувчанлик диаграммалар тузилди. $NaH_2PO_4-NH_4H_2PO_4-H_2O$ ва $Na_2HPO_4-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ системалари оддий эвтоник типга мансубдир. Компонентлар бир-бирининг эрувчанлигини камайишига таъсир кўрсатади. $NaH_2PO_4-Na_2CO_3-H_2O$ системаси диаграммасида янги фаза сифатида натрий гидрофосфат дигидрати ҳосил бўлади. $Na_2HPO_4-Na_2CO_3-H_2O$ системасининг эрувчанлик диаграммасида янги компонент ТНФ дигидратга тегишли майдон ажратилди.

6. Натрий карбонат, гидрокарбонат ва гидроксид билан нейтраллаш вақтида ЭФК аралашмаларининг чўкмага ўтиш даражасига технологик омилларнинг таъсири аниқланди. Реагентнинг меъёрига қараб CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ва F нинг чўкиш даражаси 95-99% га етади, SO_3 ва MgO ники эса, 45% дан ошмайди. Чўктириш даражаси ва нархи бўйича энг мақбул реагент натрий карбонат эканлигини кўрсатади.

7. Физик-кимёвий усуллар ёрдамида натрий дигидрофосфат тозаланган эритмасини олишда ҳосил бўлган фосфатли шлам таркибини тадқиқ қилиш натрий ва темир, натрий ва алюминий бирикмалари, трикальцийфосфат ва ювилмаган натрий гидрофосфат бирикмаларининг мавжудлигини кўрсатди. Фосфатли шламни ажратишнинг энг мақбул усули центрифугалаш бўлиб, у 15 минут давомида қуюлтирилган қисмда С:Қнинг (2-3):1 да нисбатига эришиш имкониятини беради.

8. ЭФКни натрий бирикмалари билан нейтраллашда ҳосил бўлган бўтқа ва тиниқлаштирилган эритмаларнинг реологик хоссалари ўрганилди. Эритмалар мақбул реологик хоссаларга эга эканлиги ва қийинчиликларсиз ташилиши мумкинлигини кўрсатди.

9. Тозаланган эритмалардан турли гидратли натрий ортофосфатларнинг йирик, яхши филтрланадиган кристалларининг ҳосил бўлишини таъминловчи мақбул параметрлар аниқланди. Натрий ортофосфат кристаллогидратлари ҳосил бўлишининг концентрация ва ҳарорат чегаралари аниқланди ва натрий дигидрофосфат эритмаларининг совиш тезлиги $0,8-1,0^{\circ}\text{C}/\text{с}$., натрий гидрофосфат $1,5-2,0^{\circ}\text{C}/\text{с}$, натрий фосфат $3,2-4,5^{\circ}\text{C}/\text{с}$.дан ошмаслиги кўрсатилди.

10. Моноаммонийфосфат тозаланган эритмалари ва натрий карбонатдан натрий-аммонийгидрофосфатнинг тетрагидрати ва натрий дигидрофосфатнинг моногидратининг максимал ҳосил бўлишини таъминловчи оптимал технологик параметрлар аниқланди: моноаммонийфосфатнинг тозаланган эритмасининг рНи 4,5-5,0, эритмани натрий карбонат билан қўшимча нейтраллаб рНи 6,3-6,6, натижада олинган моноаммонийфосфат эритмаси ва натрий карбонат таркиби 12,98-13,41% P_2O_5 , 5,64-5,83% Na_2O , 2,62-2,72% N ни ташкил этди.

11. Натрий-аммонийгидрофосфатнинг тозаланган эритмаларини буғлатиш, кристаллаш ва қуриштириш йўли билан тоза натрий-аммонийфосфат тетрагидрати олиш учун оптимал технологик параметрлар белгиланди, бўтқа ва эритмаларнинг реологик хоссалари аниқланади.

12. $90-100^{\circ}\text{C}$ ҳароратда қуриштириш йўли билан натрий-аммоний тетрагидрофосфатдан тоза натрий дигидрофосфат моногидрати олиш имконияти яратилди. Олинган натрий дигидрофосфат моногидрати 0,44-0,31% азот, 0,47-0,33% MgO , 0,023-0,015% CaO ва бошқа мингдан бир фоизларда қўшимчаларни, жумладан, сульфатларни ўз ичига олиши аниқланади.

13. МҚ фосфоритлардан натрий ортофосфатлар ишлаб чиқаришнинг технологик схемалари ишлаб чиқилди ва моддий баланслари тузилди. «Аmmofos-Махам» АЖ шароитида маҳсулотларнинг тажриба намуналарини чиқариш билан технологияларнинг синовлари ўтказилди.

14. МҚ фосфоритлари ЭФК асосида техник ТНФ ишлаб чиқариш «Аmmofos-Махам» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилди ва 2,0 млрд. сўм қийматда 1000 тоннадан ортиқ ТНФ ишлаб чиқарилди. Импортга нисбатан 1 тонна ТНФ ишлаб чиқаришнинг иқтисодий самарадорлиги 2809,805 минг сўмни, натрий дигидрофосфат дигидратиники 5102,848 минг сўмни ва натрий гидрофосфат дигидратиники 4278,937 минг сўмни ташкил этди.

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

АРИФДЖАНОВА КАМОЛА САЙФУЛЛАЕВНА

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ
ОРТОФОСФАТОВ НАТРИЯ И НАТРИЯ-АММОНИЯ НА ОСНОВЕ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ
ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент - 2021

**Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером B2021.2.DSc/T149
1ей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.**

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме))
размещен на веб-странице Научного семинара (www.ionx.uz) и Информационно-образовательном
портале «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный консультант: **Мирзакулов Холтура Чориевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кучаров Бахром Хайриевич**
доктор технических наук
Реймов Ахмед Мамбеткаримович
доктор технических наук, профессор
Султонов Баходир Элбекович
доктор технических наук

Ведущая организация: **Навоийский государственный горный институт**

Защита состоится «29» сентября 2021 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета
DSc.02/30.12.2019.K/T.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

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и
неорганической химии за № 9, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном
центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «15» сентября 2021 года.
(протокол рассылки № 10 от «15» сентября 2021 г.)



Б.С. Закиров
Председатель научного совета по присуждению
учёной степени, д.х.н., профессор

Д.С. Салиханова
Учёный секретарь научного совета по присуждению
учёной степени, д.т.н., профессор

Ш.С. Намазов
Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению
учёной степени, д.т.н., проф., академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире с развитием наукоемких и нанотехнологий, совершенствованием существующих производств растет потребность в различных доступных и дешевых химических веществах. С этой точки зрения соединения натрия, в частности, дигидро-, гидро- и фосфат натрия, занимают особое положение. В связи с этим, обеспечение энергетики, текстильной, кожевенной промышленности, производства моющих средств, нефтедобывающей отрасли, кормопроизводства для животных в чистыми и относительно дешёвыми фосфатами натрия и натрий-аммонийгидрофосфатом имеет актуальное значение.

В мире ведутся научные исследования по разработке технологии получения чистых солей ортофосфатов натрия на основе очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). В связи с этим при разработке эффективного способа очистки ЭФК из фосфоритов от сопутствующих примесей в технологическом цикле производства фосфатов натрия, разработка приемлемой технологии переработки фосфоритов на различные виды ортофосфатов натрия и натрий-аммонийфосфат, определение процесса нейтрализации обесфторированной и обессульфаченной ЭФК соединениями натрия, реологических свойств исходных и нейтрализованных пульпы и растворов.

В нашей республике достигнуты определенные научные и практические результаты по очистке ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК) от фтора, сульфата кальция, взвесей. В третьем направлении стратегии развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы отмечены важные задачи, направленные на опережающее «... развитие промышленных отраслей, прежде всего, по производству готовой импортозамещающей продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов»¹. В этом отношении важной задачей является разработка технологии переработки местных фосфоритов ЦК с получением очищенной от сопутствующих примесей ЭФК и получение на ее основе моно-, ди-, тринатрийфосфатов (ТНФ) и натрий-аммонийфосфата приобретают 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-4265 от 03 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», №ПП-4937 от 28 декабря 2020 года «О мерах по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», №ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

¹Указами Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».

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 диссертации³. Научные исследования, направленные на получение ЭФК из различных видов фосфатного сырья и ее очистку 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-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам» при АО «ФосАгро-Череповец», Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Россия), Институте Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Ташкентском химико-технологическом институте, Наманганском инженерно-строительном институте (Узбекистан).

Осуществляются ряд исследований по получению очищенного ЭФК по следующим приоритетным направлениям: разработка способов очистки экстракции фосфорной кислоты органическими растворителями (АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам» при АО «ФосАгро-Череповец», Россия); разработка способов извлечения примесей металлов - ионов кальция, магния, железа, алюминия, а также анионных примесей (ионов фтора, кремнефторидов, сульфатов) с помощью сорбентов и ионообменных смол (Fertilizer Research Center, Польша), разработка способов концентрирования ЭФК, позволяющих на первом этапе упарки до содержания 50-54% P_2O_5 достичь степени дефторирования 65-70% (Department of Chemistry, Индия); разработка методов дефторирования ЭФК путем осаждения в виде плохорастворимых кремнефторидов солями калия и натрия (Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Россия); разработка метода очистки ЭФК от мышьяка и сурьмы гидрированием на катализаторе с образованием их газообразных гидридов - арсина и сурьмянистого водорода (Chemical Society of Japan, Япония).

В мире по ряду приоритетных направлений проводятся исследования по переработке низкосортных фосфоритов в ЭФК, их очистке и переработке в соли фосфорной кислоты, в том числе: определение путей очистки ЭФК в условиях получения кислоты; усовершенствование методов осаждения фтора в виде кремнефторидов натрия и калия; изыскание путей по обессульфачиванию кислоты соединениями кальция, бария, стронция; определение методов глубокой очистки кислоты от соединений фтора, кальция и полуторных окислов частичной нейтрализацией кислоты аммиаком; разработка технологии переработки очищенной кислоты в фосфаты натрия; разработка новых технических решений переработки низкосортных фосфоритов в фосфаты натрия, натрия-аммония кормовой чистоты.

³Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации произведен на основе: <https://science.sciencemag.org/content/220/4595/365>, <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.27.1.89>, webmaster: webmaster@ogbus.ru и других источников.

Степень изученности проблемы. В научно-технической и патентной литературе имеется множество публикаций по получению фосфатов натрия из термической фосфорной кислоты (ТФК), тогда как данные по их получению из ЭФК практически отсутствуют. Вопросами очистки ЭФК от сопутствующих примесей и получению чистых солей фосфорной кислоты занимались С.Н.Вольфович, М.Е.Позин, М.Н.Набиев, Б.А.Дмитревский, С.П.Кочетков, И.А.Петропавловский, Н.Н.Бушуев, М.И.Никандров, Б.М.Беглов, Ш.С.Намазов, К.Гафуров, А.У.Эркаев, Х.Ч.Мирзакулов, Шамшидинов И.Т., Киселев А.А. и др.

Каждое месторождение фосфатного сырья является уникальным и имеет свойственные только ему характеристики и состав. Геологическое происхождение минерального сырья сказывается на минералогических характеристиках и химическом составе, которые отличаются один от другого. Это требует отдельных научных и технологических подходов для каждого вида фосфатного сырья. Известные разработки, существующие в мировой практике, не приемлемы для очистки ЭФК из фосфоритов ЦК, так как последние сильно отличаются по составу и содержанию примесей. Имеющиеся в научной литературе сведения по получению чистых солей фосфорной кислоты из ЭФК не приемлемы для условий Узбекистана из-за отсутствия производств органических экстрагентов, эффективных катионитов и анионитов. Осадительные методы менее эффективны. Совершенно отсутствуют сведения по глубокой очистке ЭФК из фосфоритов ЦК от фтора, полуторных окислов, кальция, магния, сульфатов.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института по прикладному и инновационному проектам № 6-099 «Разработка технологии получения чистых солей фосфатов и полифосфатов натрия и аммония на основе экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов», ЁА-7-5 «Разработка технологии получения чистых солей полифосфатов натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов» и инновационных проектов ИОТ-7-14 «Опытно-промышленное освоение и внедрение технологии чистых солей фосфатов натрия и аммония на основе местного фосфатного сырья» и ИЗ-20170930300 «Освоение технологии получения полифосфатов натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов».

Целью исследования является физико-химическое обоснование и разработка технологии переработки фосфоритов ЦК на технические и кормовые ортофосфаты натрия и натрия-аммония.

Задачи исследования:

исследование процесса обессульфачивания обесфторенной ЭФК из фосфоритов ЦК соединениями кальция;

термодинамическое обоснование возможности получения ортофосфатов натрия на основе ЭФК, карбоната и гидроксида натрия;

изучение возможности получения моно-, ди- и ТНФ взаимодействием фосфорной кислоты с карбонатом натрия и натрий-аммонийгидрофосфата взаимодействием моноаммонийфосфата с карбонатом натрия методом изомолярных серий;

анализ диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ и изучение систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ с целью физико-химического обоснования процессов получения ортофосфатов натрия и натрия-аммония;

исследование процесса нейтрализации обесфторенной и обессульфаченной ЭФК соединениями натрия;

изучение реологических свойств исходных и нейтрализованных пульп и растворов;

изучение процесса разделения жидкой и твердой фаз нейтрализованных растворов ЭФК карбонатом натрия и установление их химического состава;

изучение процесса донейтрализации очищенных растворов гидрофосфата натрия гидроксидом натрия;

установление оптимальных технологических параметров процесса упаривания донейтрализованных растворов;

исследование процесса получения дигидрофосфата натрия из упаренных растворов;

исследование процесса синтеза тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата из моноаммонийфосфата и карбоната натрия;

исследование процесса получения гидрофосфата натрия и ТНФ из очищенных и упаренных растворов;

разработка технологических схем, материального баланса получения ортофосфатов натрия и натрия-аммония, проведение предварительных технико-экономических расчетов эффективности разработанных технических решений.

Объектами исследования являются фосфориты ЦК, включая необогащенное фосфатное сырье (НФС), мытый обожженный фосконцентрат (МОФК), оксид кальция, обесфторенная и обессульфаченная ЭФК, карбонат, гидрокарбонат и гидроксид натрия, фосфаты натрия, натрий-аммоний гидрофосфат.

Предметом исследования являлась разработка технологии очистки ЭФК от сопутствующих примесей и получения фосфатов натрия и тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы химического и физико-химического анализов (рентгенографический, ИК-спектроскопический, термогравиметрический, сканирующая электронная микроскопия, масс-спектроскопия).

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены оптимальные технологические параметры процесса обессульфачивания частично обесфторенной ЭФК из фосфоритов ЦК кальцийсодержащими соединениями – оксидом кальция, НФС, МОФК и составы образующихся осадков;

впервые установлены оптимальные соотношения кальцийсодержащего реагента к сульфат иону и Na_2O силиката натрия к фтору ЭФК для получения высокой степени очистки ЭФК от сульфатов и фтора;

выявлено, что протекание реакции до образования ТНФ затруднительно из-за низкого значения изобарно-изотермического потенциала (-5,54 кДж/моль) реакции, а также установлено, что образование ТНФ легко протекает при нейтрализации растворов ЭФК и гидрофосфата натрия гидроксидом натрия;

методом изомолярных серий определены оптимальные условия процесса получения дигидро-, гидро- и ТНФ, а также натрий-аммонийгидрофосфата взаимодействием ЭФК, дигидрофосфата натрия и моноаммонийфосфата с карбонатом натрия;

изучена растворимость в системах включающих моно-, динатрийфосфаты, моно-, диаммонийфосфаты, карбонат натрия визуальном-политермическим методом и установлено, что системы относятся к простому эвтоническому типу;

определено влияние технологических параметров на процессы очистки обесфторенной ЭФК из фосфоритов ЦК и получения очищенных от примесей растворов моонатрий-, динатрийфосфатов, их переработки с получением ТНФ и составы образующихся осадков;

определены закономерности влияния технологических параметров на процесс кристаллизации ортофосфатов натрия различной гидратности;

установлены оптимальные условия синтеза тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата и моногидрата дигидрофосфата на его основе;

впервые установлены оптимальные технологические параметры процессов получения дигидро-, гидро-, ТНФ и натрий-аммонийгидрофосфата на основе ЭФК из фосфоритов ЦК;

разработана технология переработки ЭФК из фосфоритов ЦК на фосфаты натрия различной гидратности, тетрагидрат натрий-аммонийгидрофосфат и тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата в моногидрат дигидрофосфата натрия.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны технологическая схема, схема материальных потоков и материальный баланс получения глубоко очищенных от примесей растворов фосфатов натрия из фосфоритов ЦК, имеющих мировую новизну;

разработаны технологические схемы, схемы материальных потоков и материальные балансы получения дигидро-, гидро-, ТНФ различной гидратности и чистоты;

разработаны технологические схемы, схемы материальных потоков и материальные балансы получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата из растворов моноаммонийфосфата и карбоната натрия и моногидрата гидрофосфата натрия на его основе;

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

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что заложены основы для получения важных для экономики страны импортозамещающих продуктов – фосфатов натрия и натрий-аммоний-гидрофосфата из местного фосфатного сырья ЦК.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии переработки ЭФК из фосфоритов ЦК на фосфаты натрия и натрия-аммония технической, кормовой и более высокой чистоты, внедрении в промышленное производство и обеспечении потребностей республики в фосфатах натрия и натрия-аммония.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных данных по разработке технологии получения фосфатов натрия и натрия-аммония технической, кормовой и более высокой степени чистоты из фосфоритов ЦК:

получен патент Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на «Способ получения фосфата натрия» (№ IAP 04968, 2014 г.). В результате создана возможность получения чистых ортофосфатов натрия на основе ЭФК из фосфоритов ЦК;

технологии производства ортофосфатов натрия на основе ЭФК из фосфоритов ЦК, включены в «Перечень перспективных разработок для реализации в 2021-2024 годах» АО «Ammofos-Maxam» (Справка АО «Узкимёсаноат» от 18 августа 2021 года № 23-3-2964). В результате в Республике впервые получены соли ортофосфатов натрия на основе ЭФК из фосфоритов ЦК.

технология получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата и дигидрофосфата натрия высокой чистоты с использованием очищенных растворов моноаммонийфосфата включены в «Перечень перспективных разработок для реализации в 2021-2024 годах» АО «Ammofos-Maxam». (Справка АО «Узкимёсаноат» от 18 августа 2021 года № 23-3-2964). В результате создана возможность получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата и дигидрофосфата натрия технической, кормовой и более высокой чистоты из очищенных растворов моноаммонийфосфата.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 7 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 40 научных работ. Из них 10 научных статей, в том числе, 6 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, а также получен 1 патент РУз.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность работы, сформулированы цель и задачи исследования, характеризуются объекты и предмет исследования, показано соответствие диссертации приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике, излагаются научная новизна и практические результаты, указана степень внедрения результатов в практику, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Тенденция развития производства фосфорной кислоты и получения фосфатов натрия» представляет собой обзор литературных данных о применении, спросе, масштабах производства фосфатов натрия, физико-химических основах и технических решениях в области получения фосфатов натрия, существующих способах очистки экстракционной фосфорной кислоты от сопутствующих примесей. На основе анализа литературного материала сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава «Исследование процессов получения чистых растворов фосфатов натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов» посвящена изучению процессов обессульфачивания предварительно частично обесфторенной ЭФК из фосфоритов ЦК оксидом кальция, необогащенном фосфатным сырьем (НФС) и мытым обожженным фосконцентратом (МОФК).

Для исследований использовали обесфторенную ЭФК из фосфоритов ЦК с концентрацией 14,45%, 20,45% и 24,46% по P_2O_5 , норму реагентов варьировали от 75 до 300 % при температуре процесса 70 С, продолжительности взаимодействия 30 мин (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав использованной в работе обесфторенной ЭФК

Кислота	Химический состав, масс. %						
	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	F
ЭФК-1	14,45	1,50	0,35	0,85	0,65	0,18	0,15
ЭФК-2	20,45	2,65	0,35	0,87	0,72	0,56	0,21
ЭФК-3	24,62	3,17	0,42	0,77	0,79	0,63	0,25

На рисунке 1 приведены результаты влияния обессульфачивающих реагентов – оксида кальция, НФС и МОФК на степень обессульфачивания и степень декальцинации 20,45% по P_2O_5 ЭФК.

С увеличением нормы обессульфачиваемого реагента степень обессульфачивания повышается, а степень декальцинации снижается. Так, при норме обессульфачивающего реагента 75% CaO на содержание SO_3 степень обессульфачивания составляет 57,5% для оксида кальция, 56,00% для НФС и 55,5% для МОФК.

Экспериментальные данные показывают, что независимо от вида обессульфачивающего реагента CaO, НФС или МОФК, с увеличением нормы степень обессульфачивания ЭФК возрастает. Наиболее интенсивное возрастание степени обессульфачивания наблюдается с увеличением нормы в пределах от 75 до 125 %.

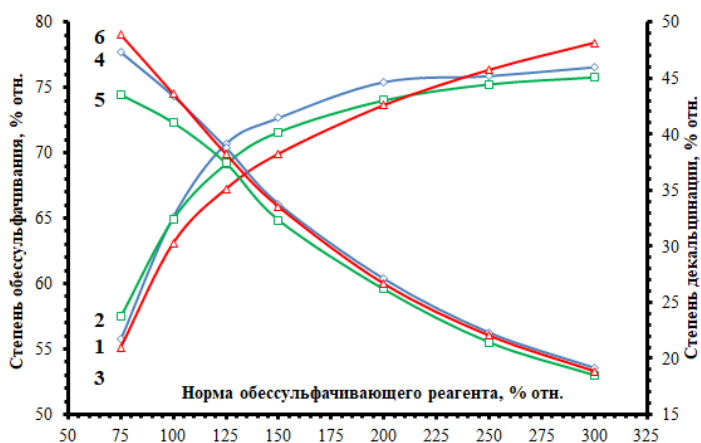


Рис. 1. Влияние нормы СаО на степень обессульфачивания (1,2,3) и декальцинации (4,5,6): 1, 4-НФС, 2, 5-СаО, 3, 6-МОФК. $t=30$ мин, $t=70^\circ\text{C}$

С увеличением нормы реагента до 125 % степень обессульфачивания ЭФК возрастает, соответственно, до 71,0; 69,7 и 69,0 %. С дальнейшим повышением нормы до 300 % увеличение степени обессульфачивания происходит очень медленно и на незначительную величину. Изучено влияние МОФК при норме 150% СаО на SO_3 кислоты с содержанием 20,45% P_2O_5 и 2,65% SO_3 при температурах 20, 50 и 70 °С. С повышением температуры степень обессульфачивания снижается. Это объясняется увеличением растворимости сульфата кальция в ЭФК с повышением температуры. Так, например, с увеличением температуры от 20 до 70 °С при одинаковом времени обессульфачивания 60 минут, количество SO_3 в составе ЭФК возрастает с 0,52% до 0,75 %. При этом содержание СаО повышается с 1,82% до 2,04%. При всех исследованных температурах с увеличением продолжительности процесса от 15 до 480 минут степень обессульфачивания ЭФК возрастает. Оптимальными параметрами процесса обессульфачивания ЭФК МОФК являются норма 150-200% температура 20-50 °С и продолжительность процесса 45 минут.

Влияние нормы МОФК и концентрации ЭФК на степень обессульфачивания изучали при норме СаО на SO_3 75-300%, концентрации ЭФК 14,46; 20,45 и 24,62 % P_2O_5 при температуре 70 °С и продолжительности процесса обессульфачивания 30 минут (рис. 2).

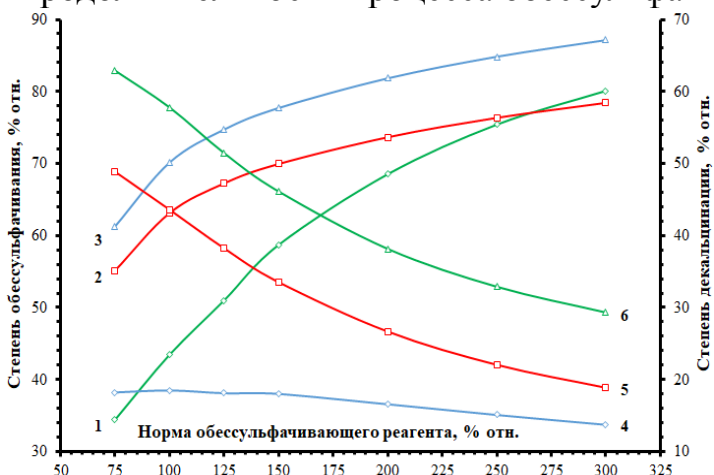


Рис. 2. Влияние нормы МОФК и концентрации ЭФК на степень обессульфачивания и декальцинации: 3,4- 15%, 2,5-20%, 1,6-25%

С увеличением нормы реагента до 125 % степень обессульфачивания ЭФК возрастает, соответственно, до 71,0; 69,7 и 69,0 %. С дальнейшим повышением нормы до 300 % увеличение степени обессульфачивания происходит очень медленно и на незначительную величину. Изучено влияние МОФК при норме 150% СаО на SO_3 кислоты с содержанием 20,45% P_2O_5 и 2,65% SO_3 при температурах 20, 50 и 70 °С. С

С увеличением нормы МОФК степень обессульфачивания повышается, а декальцинации снижается. Чем выше концентрация кислоты, тем ниже степень обессульфачивания, что объясняется повышением вязкости кислоты при высоких содержаниях P_2O_5 .

При обессульфачивании ЭФК одной из лимитирующих стадий является скорость процесса отделения осадка гипса. При проведении экспериментов использовали ЭФК с концентрацией 15 и 20 %. Температуру варьировали в пределах от 20 до 70 °С, соотношение жидкой и твердой фаз (Ж:Т) находилось от 7,28:1 до 20,99:1,

продолжительность перемешивания составляла 30 минут. В качестве фосфатного сырья применяли НФС и МОФК.

Наиболее существенным фактором, влияющим на фильтруемость пульпы, оказалось соотношение жидкой и твердой фаз (табл. 2).

Таблица 2

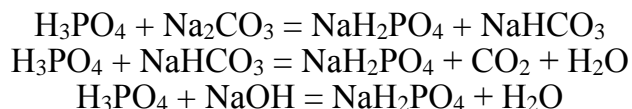
Фильтруемость пульпы с осадком при обессульфачивании ЭФК НФС и МОФК

ЭФК, %, P ₂ O ₅	t, °C	НФС				МОФК			
		Ж:Т	Скорость филт., кг/м ² ·ч			Ж:Т	Скорость филт., кг/м ² ·ч		
			пульпа	осадок	P ₂ O ₅		пульпа	осадок	P ₂ O ₅
15	20	20,54	618	13	88	28,43	2472	126	358
		18,69	591	18	84	16,00	2364	181	332
		16,72	536	31	76	9,30	2145	312	287
		12,94	386	77	53	3,48	1545	768	165
	40	16,21	805	10	113	17,57	3219	99	455
		13,00	752	21	104	7,48	3009	209	391
		11,09	693	36	95	4,61	2772	357	326
		9,20	503	85	67	2,17	2012	850	163
	70	12,73	915	8	126	10,87	3660	77	498
		10,15	875	25	118	3,70	3500	250	383
		8,70	829	39	110	2,50	3315	391	298
		7,28	610	92	79	1,40	2442	921	105
20,0	20	20,99	653	16	124	17,25	2349	138	443
		20,07	636	18	121	14,75	2174	173	405
		18,53	580	24	110	11,61	1952	235	357
		14,11	340	61	63	4,53	1236	614	193
	40	19,00	781	10	148	15,51	2933	97	549
		16,88	738	14	139	10,83	2622	155	476
		14,46	643	24	120	6,98	2218	255	380
		11,32	412	65	75	3,37	1587	637	223
	70	14,84	856	8	160	12,35	3392	68	623
		12,74	808	15	149	7,00	3091	129	530
		11,32	724	26	132	4,55	2686	256	419
		9,54	531	59	95	2,04	2031	664	207

При использовании в качестве фосфатного сырья НФС в температурном интервале 20-70 °C и концентрации ЭФК 15 % с уменьшением соотношения Ж:Т скорость фильтрации по пульпе уменьшается на 59-64 %, по P₂O₅ на 36-41 %, по осадку увеличивается в 6-11 раз. Аналогичная закономерность наблюдается при концентрации ЭФК 20 %, в которой с уменьшением соотношения Ж:Т скорость фильтрации по пульпе снижается на 38-48 %, по P₂O₅ на 41-49 %, по осадку увеличивается в 4-7 раз. В случае использования МОФК скорость фильтрации пульпы резко возрастает по сравнению с НФС и с изменением соотношения Ж:Т наблюдаются те же закономерности.

При использовании оксида кальция образуются игольчатые, хорошо фильтрующиеся кристаллы фосфогипса, при использовании НФС образуются мелкодисперсные соединения из недоразложившихся компонентов НФС и фосфогипса, при использовании МОФК образуются более крупные кристаллы, по сравнению с НФС, остатки МОФК и мелкие частицы фосфогипса.

Для получения фосфатов натрия из частично обесфторенной и обессульфаченной ЭФК ее нейтрализовали карбонатом, гидрокарбонатом и гидроксидом натрия. Норму натриевых соединений варьировали в пределах 0-200 % от стехиометрии на образование дигидрофосфата натрия по реакциям:



Экспериментальные данные по нейтрализации ЭФК карбонатом натрия приведены в таблице 3. С увеличением нормы нейтрализующего реагента до 200% на образование дигидрофосфата натрия соотношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ повышается до 0,8732, а содержание P_2O_5 снижается с 21,66% до 18,39%, 17,68% и 18,46%, соответственно, при нейтрализации кислоты карбонатом, гидроксидом и гидрокарбонатом натрия. При этом также происходит снижение содержания SO_3 с 0,84% до 0,27-0,40%, CaO с 2,07% до 0,027-0,72%, MgO с 1,24% до 0,51-0,59%, Al_2O_3 с 1,39% до 0,015-0,025%, Fe_2O_3 с 0,91% до 0,005-0,010%, содержание фтора составляет 0,002%. При норме карбоната натрия 100% на образование дигидрофосфата рН составляет 4,86, при использовании гидроксида натрия - 4,42 и при нейтрализации гидрокарбонатом - 4,63.

Таблица 3

Влияние нормы карбоната натрия на химический состав жидкой фазы

Норма, %	$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	рН	Химический состав, масс. %							
			Na_2O	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	F
Исх.	–	0,90	0,76	21,66	0,84	2,07	1,24	1,39	0,91	0,32
20	0,0873	1,66	1,87	21,42	0,83	2,047	1,23	1,374	0,900	0,316
40	0,1746	2,00	3,67	21,02	0,82	2,009	1,20	1,349	0,883	0,311
60	0,2620	2,42	5,46	20,73	0,77	1,439	1,04	1,272	0,665	0,142
80	0,3493	3,48	7,32	20,63	0,67	0,510	0,81	0,698	0,170	0,031
100	0,4366	4,86	9,14	20,42	0,52	0,091	0,72	0,065	0,016	0,004

С увеличением времени взаимодействия компонентов содержание всех оксидов, за исключением P_2O_5 , в жидкой фазе неуклонно уменьшается. Существенное уменьшение содержания P_2O_5 происходит в первые 5 минут взаимодействия при температурах 20-100 °С.

Аналогичная закономерность наблюдается и в отношении содержания MgO в жидкой фазе. За 30 минут его уменьшение составляет 68; 58 и 57 % соответственно для температур 20; 60 и 100 °С. Остальные компоненты (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и F) при температуре 20 °С в течение 90 минут взаимодействия неуклонно снижают свое содержание в жидкой фазе.

Химический состав осадка с повышением температуры и времени характеризуется некоторым повышением количества оксидов кальция, магния, алюминия, железа и уменьшением содержания оксидов натрия, серы, а содержание P_2O_5 остается примерно на одном уровне.

Влияние нормы карбоната натрия на степень осаждения примесей приведено на рисунке 3. Вне зависимости от типа нейтрализующего реагента плотность снижается с увеличением температуры и повышается с увеличением нормы нейтрализующего агента (соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$).

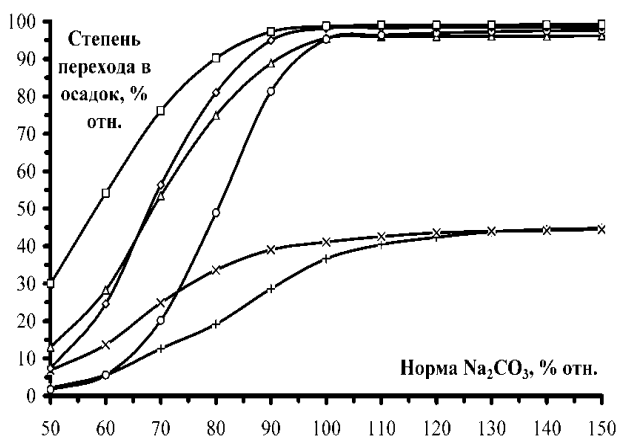


Рис. 3. Влияние нормы карбоната натрия на степень удаления примесей из ЭФК:

+ — SO₃; ▲ — CaO; × — MgO;
 ○ — Al₂O₃; ◇ — Fe₂O₃; □ — F.

Наиболее интенсивно и с большим значением степень осветления пульпы 71 % достигается при 100 %-ной норме карбоната натрия. Скорость фильтрации пульпы и осадка, независимо от температуры, имеет низкое значение. Наиболее эффективным способом отделения фосфатного шлама является центрифугирование.

На микроскопических снимках осадков просматриваются зерна соединений, характерных для комплексных фосфатных соединений натрия и железа, натрия и алюминия, трикальцийфосфата и неотмытого гидрофосфата натрия.

Третья глава «Исследование процесса и разработка технологии получения дигидрофосфатов натрия» посвящена получению дигидрофосфата натрия различной гидратности из его очищенных растворов.

Для подтверждения взаимодействия фосфорной кислоты с карбонатом натрия с образованием дигидрофосфата натрия методом изомольных серий изучено поведение плотности, вязкости, pH, температуры кристаллизации, светопропускания в зависимости от объемного и мольного соотношений 0,1 М раствора фосфорной кислоты и 0,05 М раствора карбоната натрия и установлено, что все показатели при мольном соотношении 1:0,5 имеют экстремальные значения. Это указывает на протекание реакции:



с образованием в растворе дигидрофосфата натрия.

Кристаллизацию дигидрата дигидрофосфата натрия проводили из 52% и 58%-ных растворов с температурой 20-30,4°C, с определением скорости фильтрации и съемом осадка при скорости охлаждения от 0,8 до 2,4°C/ч (табл. 4). Основным фактором, влияющим на время фильтрации, является скорость охлаждения растворов. С уменьшением скорости охлаждения раствора время фильтрации также снижается. Уменьшение скорости охлаждения растворов с 2,4 до 0,8 °C/час составляет в среднем 3,14-3,39 раза. От скорости охлаждения раствора существенно зависит также съем осадка с единицы фильтрующей поверхности. С уменьшением скорости охлаждения раствора резко увеличивается съем осадка. С уменьшением скорости охлаждения растворов с 2,4 до 0,8 °C/час, при всех исследуемых параметрах, съем осадка возрастает в среднем в 3,36-3,43 раза. Изменение концентрации и

Исследования по отделению осадка фосфатного шлама, образующегося при нейтрализации кислоты карбонатом натрия, проводили при норме 75, 100 и 125% от стехиометрии на образование дигидрофосфата натрия, путем отстаивания.

На степень осветления пульпы существенное влияние оказывает время отстаивания. При нормах карбоната натрия 75 и 100 % с увеличением времени отстаивания степень осветления возрастает.

Наиболее интенсивно и с большим

температуры раствора в пределах 52-58 % и 20,0-30,4 °С практически не оказывает влияния на характер изменения времени фильтрации и съём осадка. Кристаллизацию моногидрата дигидрофосфата натрия осуществляли из 60-61%-ных растворов с температурой 40,8-49,1°С при скорости охлаждения от 0,8 до 2,4°С/ч (табл. 5).

Таблица 4

Кристаллизация дигидрата дигидрофосфата натрия

С, %	Температура, °С	Скорость охлажд-я, °С/час	Соотношение Ж:Т	Время фильтр-и. 200 мл, мин	Съём осадка, кг/м ² ·ч
52	28,2	2,4	4,61	1,80	98
		1,6	4,59	1,05	170
		0,8	4,57	0,53	336
	20,0	2,4	2,63	1,95	140
		1,6	2,65	1,15	239
		0,8	2,65	0,58	471
58	30,4	2,4	1,72	2,23	163
		1,6	1,74	1,31	279
		0,8	1,75	0,66	550
	20,0	2,4	1,12	2,42	193
		1,6	1,13	1,42	330
		0,8	1,14	0,72	650

Таблица 5

Влияние технологических параметров на процесс фильтрации моногидрата дигидрофосфата натрия

С, %	Температура, °С	Скорость охлажд-я, °С/час	Соотношение Ж:Т	Время фильт., 200 мл, мин	Съём осадка, кг/м ² ·ч
60	47,6	2,4	23,49	1,63	83
		1,6	23,67	0,95	143
		0,8	23,67	0,53	257
	40,8	2,4	12,02	1,77	144
		1,6	12,15	1,04	247
		0,8	12,19	0,58	442
61	49,1	2,4	12,41	1,84	135
		1,6	12,53	1,08	231
		0,8	12,57	0,60	413
	40,8	2,4	7,61	2,00	193
		1,6	7,70	1,17	330
		0,8	7,74	0,65	590

Снижение скорости охлаждения раствора с 2,4 до 0,8°С/час при концентрации раствора 60% и температуре процесса 47,6°С время фильтрации уменьшается от 1,63 мин до 0,53 мин. а съём осадка увеличивается с 83 до 257 кг/м³·час.

С уменьшением скорости охлаждения количество примесей SO₃, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ и F в продукте уменьшается примерно в два раза. Увеличение концентрации раствора выше 62 % приводит к увеличению содержания примесей в готовом продукте. Кристаллизацию безводного дигидрофосфата натрия проводили из растворов с содержанием 64 и 66%, регулируя скорость охлаждения, начиная с 95°С.

Пульпа дигидрофосфата натрия фильтруется значительно лучше, чем дигидрата и моногидрата дигидрофосфата натрия. Если для данных продуктов время фильтрации составляет 0,58-2,23 мин., то при получении дигидрофосфата этот показатель намного ниже минуты, что, возможно, объясняется его более благоприятной кристаллизацией. Как и при получении предыдущих продуктов, основным фактором, от которого зависит время фильтрации, является скорость охлаждения пульпы. При всех исследуемых параметрах процесса с уменьшением скорости охлаждения пульпы с 2,4 до 0,8 °С/час время фильтрации в среднем находилось в пределах 0,16-0,50 мин. Также резко почти в два раза увеличивается съём осадка с фильтра с уменьшением скорости охлаждения пульпы. При концентрации пульпы 64-66 % с уменьшением температуры в пределах от 73,9 до 57,4 °С время фильтрации увеличивается почти в два раза.

Уменьшение скорости охлаждения и температуры пульпы от 73,9 до 57,4 °С вызывает незначительное уменьшение количества выпавших в осадок примесей SO₃, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ и F. Оптимальными технологическими параметрами получения безводного дигидрофосфата натрия являются: охлаждение исходного, нейтрализованного техническим карбонатом натрия, со скоростью не более 0,8 °С/час и температурой не менее 73,9 °С.

В таблице 6 представлены данные по составу продуктов, полученных высушиванием выделенных кристаллов дигидрофосфата натрия и выпариванием раствора дигидрофосфата натрия с последующей сушкой.

Таблица 6

Состав безводных дигидрофосфатов натрия, полученных из кристаллогидратов и раствора дигидрофосфата натрия

Образец	Химический состав, масс. %							
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	25,51	58,04	0,385	0,087	0,021	0,0010	0,0011	0,0007
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	25,52	57,64	0,714	0,137	0,032	0,0010	0,0014	0,0006
NaH ₂ PO ₄	25,47	57,31	0,995	0,223	0,049	0,0011	0,0012	0,0006
Из раствора NaH ₂ PO ₄	24,79	55,39	1,438	0,247	1,953	0,1762	0,0434	0,0108

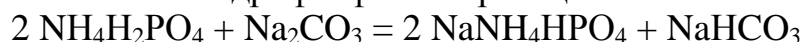
Изучено влияние повторного использования маточного раствора на состав получаемого дигидрата дигидрофосфата натрия. При этом маточный раствор после кристаллизации продукта с предыдущей стадии подвергали упариванию до заданной концентрации.

При трехкратном повторном использовании маточного раствора увеличение степени перехода примесей в кристаллы продукта относительно низкая и составляет, %: для SO₃ – 10,23; CaO – 16,07; MgO – 0,62; Al₂O₃ – 0,48; Fe₂O₃ – 2,86 и F – 4,99. С увеличением кратности повторного использования маточного раствора до четырех эти показатели резко увеличиваются и соответственно составляют, %: SO₃ – 29,77; CaO – 38,06; MgO – 4,54; Al₂O₃ – 2,57; Fe₂O₃ – 8,20 и F – 29,50. Выход P₂O₅ в квалифицированный кормовой фосфат натрия составляет 81,63 %, а в пищевой фосфат – не более 43,68 %.

Четвертая глава «Исследование процесса получения натрий-аммонийгидрофосфата и дигидрофосфата натрия» посвящена получению тетрагидрата и моногидрата дигидрофосфата натрия из натрий-аммонийфосфата.

Для физико-химического обоснования возможности получения натрий-аммонийгидрофосфата путем взаимодействия моноаммонийфосфата с карбонатом натрия изучено влияние различных соотношений 0,1 М раствора дигидрофосфата аммония и 0,05 М раствора карбоната натрия на изменение показателей рН, плотности, вязкости, коэффициента светопреломления и температуры замерзания методом изомолярных серий.

Установлено, что при соотношении компонентов 1:1 происходит резкое изменение определяемых показателей, что указывает на образование новой фазы натрий-аммонийгидрофосфата по реакции:



Для физико-химического обоснования возможности получения натрий-аммонийфосфата изучена растворимость в системах $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом.

Система $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ изучена от температуры полного замерзания -51°C до 60°C . Построена политермическая диаграмма растворимости системы, на которой разграничены области кристаллизации льда, моноаммонийфосфата, двухводного-, одноводного и безводного моносоднатрийфосфата. На диаграмме растворимости установлены три узловых точки системы, соответствующие совместной кристаллизации трех твердых фаз. Эвтектика системы соответствует $-45,0^\circ\text{C}$ при 17,9%-ом содержании $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и 82,1% - H_2O .

Анализ диаграммы растворимости показывает, что компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга.

Система $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ изучена от температуры полного замерзания до 70°C . Построена политермическая диаграмма растворимости $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, на которой разграничены шесть полей кристаллизации твердых фаз: льда, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Указанные поля сходятся в четырех тройных нонвариантных точках совместного существования трех твердых фаз, для которых установлены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов.

Благодаря хорошей растворимости в данной системе Na_2HPO_4 оказывает, высаливающее действие на $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ возрастающее, с ростом температуры.

Для снижения содержания оксида кальция, фтора и полуторных окислов в предварительно обесфторенной и обессульфаченной ЭФК из фосфоритов ЦК исследовали влияние процесса аммонизации на изменение химического состава кислоты при рН от 3,5 до 5,0. Разделение жидкой и твердой фаз проводили центрифугированием.

Полученные результаты по аммонизации показали, что с увеличением рН с 3,5 до 5,0 содержание CaO снижается с 0,49% до 0,17%, MgO с 0,49 до 0,39%, Al_2O_3 с 0,136% до 0,019%, Fe_2O_3 с 0,096% до 0,016%, содержание сульфатов практически не изменяется.

Для получения более чистой по сульфатами кислоты в ЭФК вводили карбонат бария из расчета стехиометрической нормы BaO на остаточное содержание SO_3 в частично обесфторенной и обессульфаченной ЭФК. Норму карбоната бария изменяли от 80% до 100%. С увеличением нормы карбоната

бария с 80 % до 100 % содержание сульфатов снижается с 0,142% до 0,001%, при исходном содержании в кислоте 0,74% SO₃. При этом степень обессульфачивания составляет 79,96-99,80%.

Для получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата использовали очищенный раствор моноаммонийфосфата, который нейтрализовали карбонатом натрия. Глубокое обессульфачивание, аммонизация и донейтрализация очищенных растворов ЭФК карбонатом натрия позволяют получить растворы, в которых содержание сульфатов не превышает 0,0005-0,0009%, CaO 0,004-0,007%, MgO 0,10-0,14%, содержания оксидов алюминия, железа, а также фтора не превышают содержание SO₃. Для получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата жидкую фазу выпаривали при температуре 40-50°C под вакуумом, после охлаждения до температуры 25-30°C отделяли кристаллы соли. Содержание Na₂O в зависимости от исходного соотношения Na₂O:P₂O₅ изменяется от 14,53 до 14,87%, P₂O₅ от 34,43 до 33,43%, азота от 5,95 до 5,67%.

Путем сушки растворов тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата при температуре 90°C получен моногидрат дигидрофосфата натрия, химический состав которого приведен в таблице 7. По химическому составу моногидрат дигидрофосфата натрия содержит 0,44-0,31 % азота, 0,47-0,33 % MgO, 0,023-0,015% CaO и тысячные проценты других примесей, в том числе и сульфатных.

Таблица 7

Химический состав моногидрата дигидрофосфата натрия

Na ₂ O/ P ₂ O ₅	Химический состав, масс. %								
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	N	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
0,42	21,91	52,23	0,44	0,0029	0,023	0,47	0,0023	0,0017	0,0022
0,43	22,13	51,79	0,40	0,0024	0,020	0,42	0,0023	0,0015	0,0021
0,44	22,41	51,38	0,35	0,0020	0,017	0,37	0,0021	0,0014	0,0020
0,45	22,68	50,93	0,31	0,0017	0,015	0,33	0,0020	0,0012	0,0020

Остаточное содержание азота связано с наличием двойной натрий-аммониевой соли магния MgNH₄PO₄. Изучены физико-химических свойства тетрагидрата натрий-аммонийфосфата с применением рентгенофазового, ИК - спектроскопического, термогравиметрического, электроно-микроскопического методов исследования. Полученных сушкой при температуре 50°C и моногидрата дигидрофосфата сушкой тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата при температуре 100°C которые характеризуется интенсивными пиками 3,02, 2,86, 2,67, 1,91 Å. При температуре сушки 100 °C образуется моногидрат дигидрофосфата натрия, который характеризуется интенсивными пиками 4,40, 3,91, 3,05, 2,85, 2,65Å. При этом в образцах присутствует MgNH₄PO₄·6H₂O.

На ИК-спектре тетрагидрата натрийаммонийгидрофосфата можно выделить две группы полос поглощения в интервалах 570–750 и 890–1015 см⁻¹, свидетельствующих о длинноцепочечном строении аниона соединения. ИК спектр выделенного соединения характерен для цепочечных фосфатов с четырьмя тетраэдрами PO₄ в периоде идентичности.

Элементный анализ двойной натрий-аммонийной соли показывает содержание (масс. %): 12,1 - Na; 15,2 - P; 5,6 - N; 0,3 - Mg, что соответствует их содержанию в двойной натрий-аммониевой соли (рис. 4).

Элементный анализ моногидрата дигидрофосфата натрия показывает следующее содержание (масс. %): 16,7 - Na; 22,5 - P; 0,5 - N; 0,4 - Mg. Полученные результаты соответствуют составу моногидрата дигидрофосфата натрия (рис. 5).

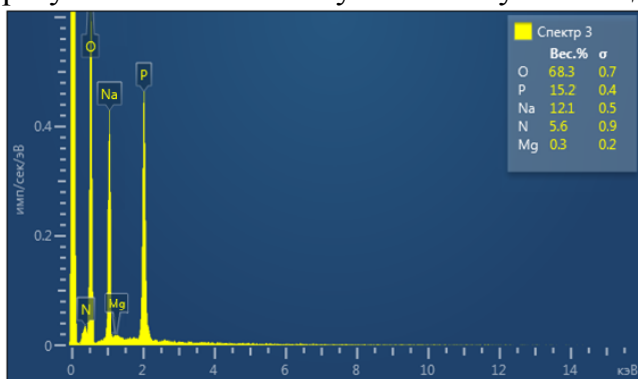


Рис. 4. Элементный анализ тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата

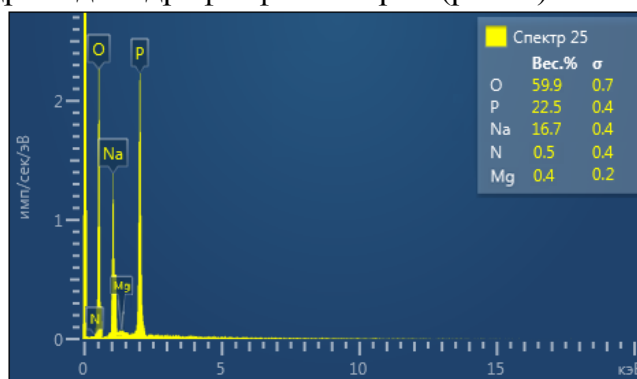


Рис. 5. Элементный анализ моногидрата дигидрофосфата натрия

Пятая глава «Исследование процесса и разработка технологии получения гидрофосфатов натрия» посвящена получению гидрофосфата натрия различной гидратности из очищенных растворов.

Для этого проведены исследования взаимодействия дигидрофосфата натрия с карбонатом натрия методом изомолярных серий с использованием 0,1 М раствора дигидрофосфата натрия и 0,05 М раствора карбоната натрия при их различных соотношениях. Установлено что при мольном соотношении компонентов 1:1 наблюдаются резкие изменения изомолярных параметров – плотности, вязкости, pH, температуры кристаллизации, что указывает на протекание реакции:

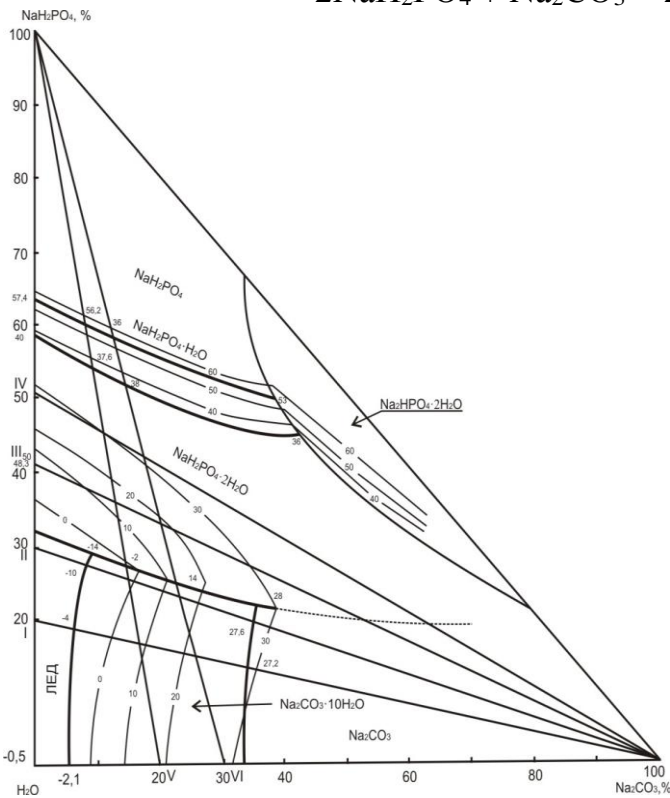
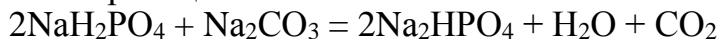


Рис. 6. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Изучена растворимость в системе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ от температуры полного замерзания $-14,0^\circ\text{C}$ до 60°C визуальном-политермическим методом.

Построена политермическая диаграмма растворимости системы $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, на которой разграничены семь полей кристаллизации твердых фаз: льда, NaH_2PO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 и новой фазы $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). Указанные поля сходятся в четырех тройных невариантных точках совместного существования трех твердых фаз, для которых установлены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора.

Кристаллизацию дуодекагидрата гидрофосфата натрия проводили из очищенных 35,0-43,4%-ных растворов с температурой 35,4-41,9°C (табл. 8).

Таблица 8

Кристаллизация гидрофосфатов натрия

С, %	Температура, °С	Скор. охлажд., °С/час	Соотношение Ж:Т	Время фильт-и. 200 мл, мин	Съем осадка, кг/м ² ·ч
Кристаллизация дуодекагидрата гидрофосфата натрия					
22,0	25,5	4,8	2,22	3,01	198
		3,2	2,24	1,30	453
		1,6	2,26	0,88	678
	20,0	4,8	1,32	4,17	198
		3,2	1,32	1,80	455
		1,6	1,33	1,22	685
30,0	27,7	4,8	0,59	4,56	265
		3,2	0,59	1,97	609
		1,6	0,59	1,34	917
	20,0	4,8	0,37	6,32	222
		3,2	0,37	2,73	511
		1,6	0,37	1,85	768
Кристаллизация гептагидрата гидрофосфата натрия					
38	40,1	4,8	2,59	5,06	131
		3,2	2,64	3,30	195
		1,6	2,70	0,93	714
	35,4	4,8	1,50	5,99	159
		3,2	1,51	3,90	238
		1,6	1,50	1,10	892
43,4	41,9	4,8	2,33	6,42	112
		3,2	2,34	4,18	167
		1,6	2,35	1,18	620
	35,4	4,8	0,84	7,60	170
		3,2	0,85	4,95	255
		1,6	0,85	1,40	950
Кристаллизация дигидрата гидрофосфата натрия					
48,0	63,3	4,8	8,62	1,26	281
		3,2	8,72	0,89	397
		1,6	8,88	0,61	568
	43,4	4,8	5,64	1,80	284
		3,2	5,66	1,28	404
		1,6	5,64	0,88	589
51,5	69,3	4,8	2,24	1,50	700
		3,2	2,23	1,06	1001
		1,6	2,24	0,73	1455
	43,4	4,8	1,62	2,15	604
		3,2	1,62	1,52	862
		1,6	1,62	1,05	1250

Съем осадка при скоростях охлаждения 4,8 и 3,2 °С/час увеличивается, соответственно, на 28 и 43 кг/м²·час, а при скорости охлаждения 1,6 °С/час резко увеличивается до значения 892 кг/м²·час.

С повышением концентрации раствора до 43,4 % при остальных одинаковых параметрах по сравнению с концентрацией 38 % увеличивается время фильтрации в пределах 0,25-1,61 мин. Съем осадка незначительно уменьшается при скоростях охлаждения раствора 4,8 и 3,2 °С/час, а при 1,6 °С/час – съем осадка резко увеличивается и составляет 950 кг/м²·час. При этом также резко уменьшается время фильтрации до 0,93-1,40 мин.

Кристаллизацию дигидрата гидрофосфата натрия осуществляли из 48,0 и 51,5%-ных растворов. Скорость охлаждения регулировали, начиная с 70°С.

При концентрации раствора 48,0 % и температуре 63,3 °С с уменьшением скорости охлаждения от 4,8 до 1,6 °С/час время фильтрации уменьшалось с 1,26 до 0,61 минут, т.е. почти в два раза.

Достаточно сильные изменения времени фильтрации, съема осадка и состава продукта наблюдались при увеличении концентрации раствора с 48,0 до 51,5 %. При температуре 69,3 °С с уменьшением скорости охлаждения от 4,8 до 1,6 °С/час время фильтрации увеличивалось на 0,12-0,24 мин., съем осадка – на 419-887 кг/м²·час. С понижением температуры до 43,4 °С время фильтрации и съем осадка еще более увеличиваются, соответственно, до 1,05-2,15 мин. и до 1250 кг/м²·час. Увеличение времени фильтрации объясняется тем, что с уменьшением температуры и увеличением концентрации раствора возрастает его вязкость.

Оптимальными параметрами кристаллизации являются концентрация раствора – не менее 51,5 %, температура – не более 43,4 °С, скорость охлаждения раствора – не более 1,6 °С/час.

Как и в случае с дигидрофосфатом натрия, с целью получения более концентрированного продукта, кристаллогидраты гидрофосфата натрия подвергали сушке до безводного состояния (табл. 9). Также выпариванию с последующим высушиванием подвергали и исходные растворы гидрофосфата натрия, использованные для кристаллизации.

Таблица 9

Состав безводных гидрофосфатов натрия, полученных из кристаллогидратов и раствора гидрофосфата натрия

Образец	Химический состав, масс. %							
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	43,34	52,20	0,621	0,189	1,630	0,0073	0,0085	0,0008
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	41,51	52,13	1,091	0,338	2,900	0,0125	0,0177	0,0013
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	43,36	52,29	0,529	0,186	1,614	0,0061	0,0083	0,0006
Из раствора Na ₂ HPO ₄	45,60	49,45	1,076	0,194	1,586	0,0672	0,0270	0,0054

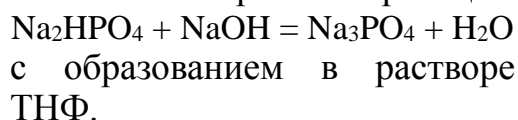
Все составы безводного гидрофосфата натрия отвечают требованиям к кормовому фосфату. Наиболее чистым является гидрофосфат натрия, полученный из 2-водного кристаллогидрата, что связано с большим соотношением Ж : Т при кристаллизации.

Шестая глава «Исследование процесса и разработка технологии получения тринатрийфосфатов» посвящена получению ТНФ из очищенных растворов.

Проведены термодинамические расчеты возможности протекания реакций взаимодействия дигидро- и гидрофосфатов натрия, дигидро- и гидрофосфатов аммония с карбонатом натрия, гидрофосфата натрия и фосфорной кислоты с гидроксидом натрия, которые показали протекание всех реакций при атмосферном давлении и температуре 25°C. Реакция гидрофосфата натрия с карбонатом натрия затруднительна, так как изобарно-изотермический потенциал реакции очень низкий (-5,54 кДж/моль). Для протекания этой реакции необходимы особые условия, например, избыток карбоната натрия или увеличение продолжительности протекания реакции.

Для подтверждения результатов термодинамических расчетов о большей вероятности образования ТНФ при взаимодействии гидрофосфата натрия с гидроксидом натрия изучено взаимодействие этих компонентов методом измерения концентрации водородных ионов, вязкости, плотности, температуры замерзания, коэффициента светопропускания разбавленных 0,1 М растворов при их смешивании.

С увеличением объемных соотношений гидрофосфата натрия к гидроксиду натрия от 1:9 до 1:1 вязкость, плотность и рН растворов повышаются, достигая экспериментальных значений. Температура кристаллизации при этом снижается до минимального значения. Это указывает, что при мольном соотношении компонентов 1:1 протекает реакция



Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ от температуры полного замерзания 34,2°C до 60°C. Построена политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, на которой разграничены поля кристаллизации льда, семи-, двухводного динатрийфосфата и десятиводного и безводного карбоната натрия и соединения состава Na_3PO_4 (рис. 7). Поля сходятся в трех узловых точках системы.

В связи с тем, что согласно термодинамическим расчетам и данным системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, нейтрализация раствора гидрофосфата натрия

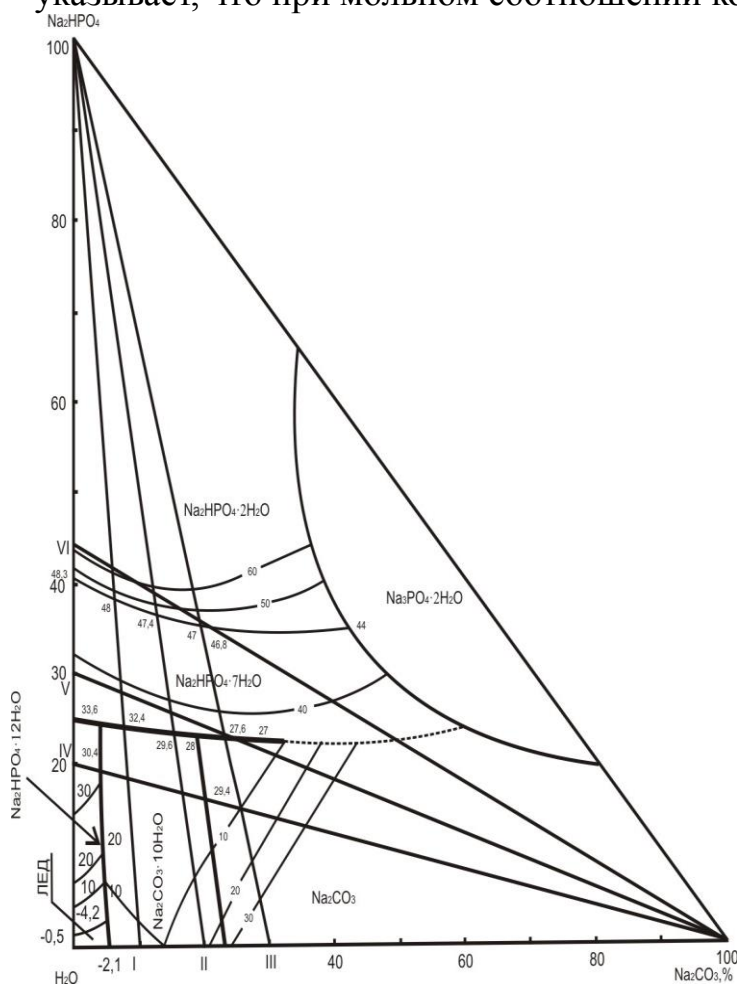
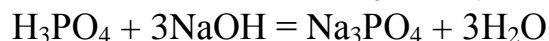


Рис. 7. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

карбонатом натрия является достаточно сложным и длительным процессом, нейтрализацию осуществляли гидроксидом натрия, обеспечивающим получение раствора тринатрийфосфата заданной концентрации по реакции:



Изучено влияние нормы гидроксида натрия, температуры и продолжительности процесса на химический состав жидкой фазы.

Продолжительность процесса варьировали от 15 до 60 минут, норму гидроксида натрия – от 80 до 120 % от стехиометрии на образование фосфата натрия, температуру - 60 и 80 °С.

Процесс донейтрализации раствора гидрофосфата натрия заканчивается практически за 15 минут. Увеличение температуры процесса от 60 до 80 °С также практически не влияет на химический состав жидкой фазы.

Кристаллизацию дуодекагидрата тринатрийфосфата проводили из очищенных 18,0 и 25%-ных растворов с температурой 20-37 °С (табл. 10).

Таблица 10

Влияние технологических параметров на процесс фильтрации фосфатов натрия

С, %	Температура, °С	Скорость охлаждения, °С/час	Соотношение Ж:Т	Время филт., 200 мл, мин	Съем осадка, кг/м ² ·ч
Кристаллизация дуодекагидрата фосфата натрия					
18,0	33,4	9,6	2,89	1,17	431
		6,4	2,89	0,49	1024
		3,2	2,90	0,37	1362
	20,0	9,6	1,89	2,17	313
		6,4	1,90	0,91	744
		3,2	1,90	0,69	990
25,0	37,0	9,6	1,22	1,81	489
		6,4	1,23	0,76	1161
		3,2	1,23	0,57	1546
	20,0	9,6	0,84	3,35	320
		6,4	0,84	1,41	760
		3,2	0,84	1,06	1012
Кристаллизация декагидрата фосфата натрия					
34,0	66,4	9,6	2,07	2,03	531
		6,4	2,07	1,52	710
		3,2	2,06	1,15	921
	54,0	9,6	1,24	2,20	671
		6,4	1,24	1,65	895
		3,2	1,24	1,25	1155
39,6	69,5	9,6	0,62	2,62	778
		6,4	0,62	1,97	1037
		3,2	0,62	1,49	1340
	54,0	9,6	0,41	2,85	825
		6,4	0,41	2,14	1101
		3,2	0,41	1,62	1422

Повышение концентрации раствора от 34,0% до 39,6 % вызывает увеличение времени фильтрации и съема осадка с единицы фильтрующей поверхности. Так, например, при 54,0 °С и значениях скорости охлаждения раствора 9,6; 6,4 и 3,2 °С/час значения времени фильтрации для 34,0 и 39,6 %-ных растворов составляют 2,20 и 2,85; 1,65 и 2,14; 1,25 и 1,62, а съем осадка – 671 и 825; 895-1101; 1155 и 1422 кг/м²·ч, т.е. показатели для 39,6 %-ного раствора имеют большие величины.

Таким образом, установлены следующие оптимальные условия кристаллизации декагидрата фосфата натрия: концентрация исходного раствора – не более 34,0 %, температура – 54,0 °С, скорость охлаждения раствора не более 3,2 °С/час.

В таблице 11 приведены составы безводного ТНФ. Все составы безводного фосфата натрия отвечают требованиям к кормовому фосфату. Наиболее чистым является фосфат натрия, полученный из 12-водного кристаллогидрата, что связано с условиями кристаллизации, обеспечивающими получение качественного продукта.

Таблица 11

Состав безводных тринатрийфосфатов, полученных из кристаллогидратов и раствора тринатрийфосфата

Образец	Химический состав, мас. %							
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	54,80	42,36	0,230	0,106	0,495	0,0028	0,0032	0,0004
Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O	54,39	42,16	0,576	0,156	0,711	0,0071	0,0078	0,0006
Из раствора Na ₃ PO ₄	55,39	41,33	0,567	0,123	0,545	0,0357	0,0121	0,0027

Полученные результаты явились основой для разработки технологических схем, схем материальных потоков, материального баланса, установления норм технологического процесса производства дигидро-, гидро- и ТНФ различной гидратности, получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата и на его основе моногидрата дигидрофосфата натрия.

На рисунке 8 приведена принципиальная технологическая схема производства дигидрофосфатов, гидрофосфатов и ТНФ. На рисунке 9 - технологическая схема получения тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата и моногидрата дигидрофосфата натрия.

Технологии получения ортофосфатов натрия и тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата апробированы в опытных условиях НИХТЛ АО «Amphos-Maxam» с получением опытных образцов, а технология получения технического ТНФ внедрена в промышленное производство. Выпущено более 1000 т продукции на сумму 2,0 млрд. сум.

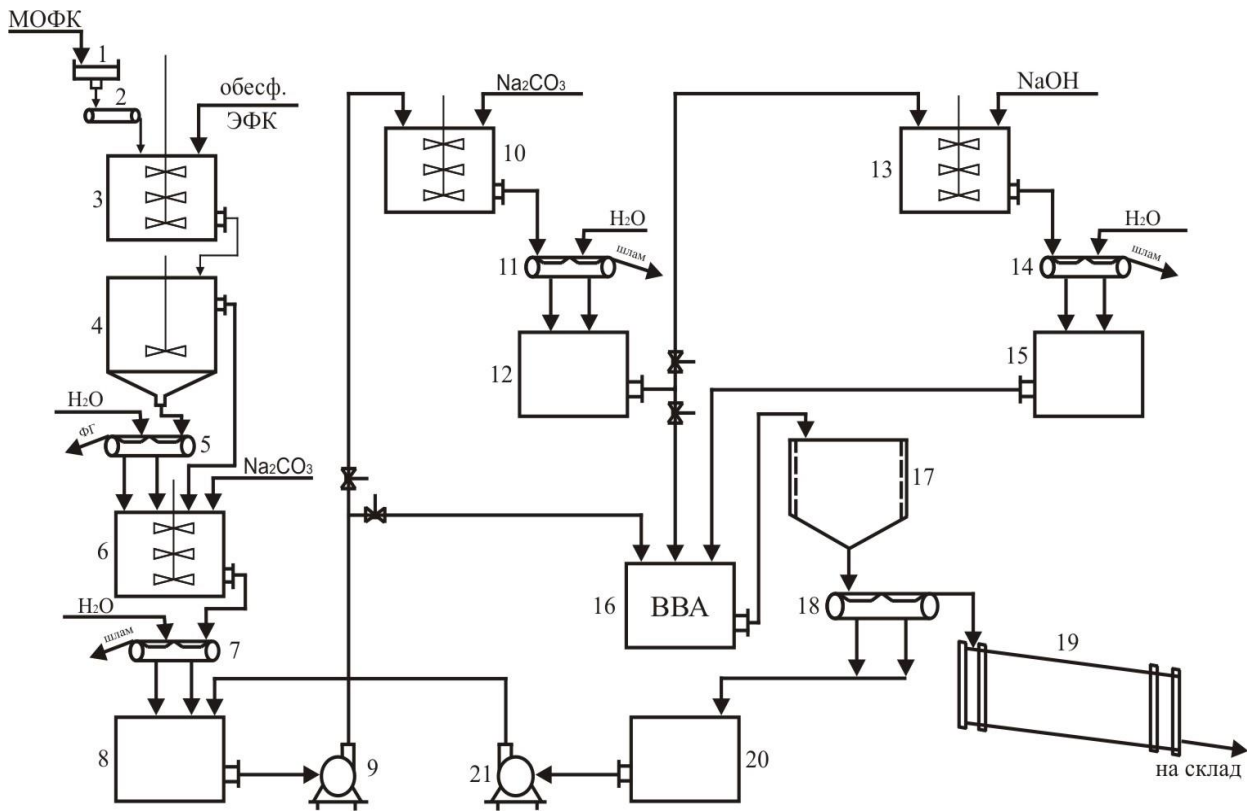


Рис. 8. Гибкая принципиальная технологическая схема получения ортофосфатов натрия: 1 – бункер, 2 – ленточный дозатор, 3, 6, 10, 13 – реакторы, 4 – отстойник, 5, 7, 11, 14, 18 – фильтры, 8, 12, 15, 20 – сборники, 9, 21 – насосы, 16 – вакуумно-выпарной аппарат (ВВА), 17 – кристаллизатор, 19 – сушильный барабан (БС).

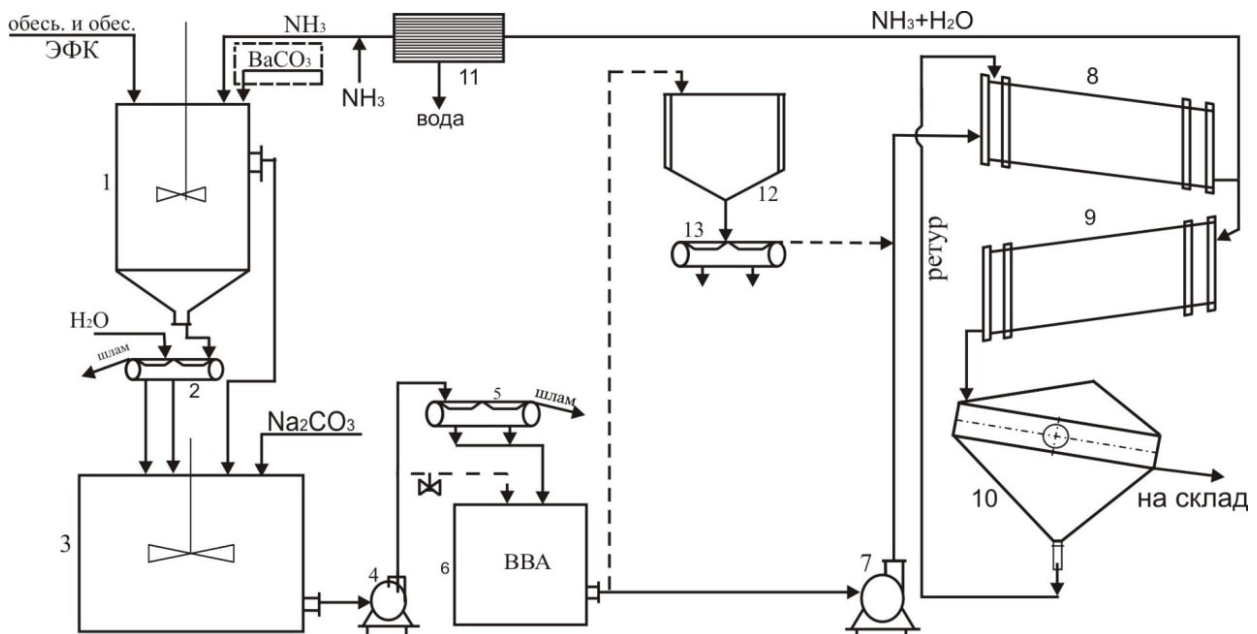


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения тетрагидрата натрий-аммонийфосфата и моногидрата дигидрофосфата натрия из моноаммонийфосфата: 1, 3 – реакторы, 2, 5, 13 – фильтры, 4, 7 – насосы, 6 – вакуумно-выпарной аппарат (ВВА), 8 – сушильный барабан (БС), 9 – охлаждающий барабан, 10 – классификатор, 11 – холодильник, 12 – кристаллизатор

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы процессы обессульфачивания предварительно обесфторенной ЭФК из фосфоритов ЦК оксидом кальция, НФС и МОФК. Определено влияние технологических параметров (нормы, температуры, продолжительности процесса, концентрации ЭФК) на химический состав жидкой и твердой фаз, степень осаждения примесей. Установлено, что максимальная степень обессульфачивания ЭФК достигается при норме СаО МОФК 150-200% на SO_3 кислоты, температуре процесса 50-70°C, продолжительности обессульфачивания 45-60 минут.

2. Установлены причины высокой степени осветления и фильтрации сгущенных осадков процесса обессульфачивания ЭФК оксидом кальция и МОФК физико-химическими методами исследований. Показано, что при использовании оксида кальция образуются игольчатые, хорошо фильтрующиеся кристаллы фосфогипса, а при использовании МОФК образуются более крупные, по сравнению с использованием НФС, кристаллы фосфогипса и присутствуют остатки МОФК.

3. Установлена возможность протекания реакций образования дигидрофосфата, гидрофосфата натрия из ЭФК и карбоната натрия и ТНФ из растворов ЭФК, гидрофосфата натрия и гидроксида натрия с использованием термодинамических методов расчета. Определено, что протекание взаимодействия ЭФК и карбоната натрия, с образованием ТНФ, затруднительно из-за низкого значения изобарно-изотермического потенциала реакции (-5,54 кДж/моль).

4. Изучено взаимодействие фосфорной кислоты, дигидро- и гидрофосфатов натрия с карбонатом натрия и моноаммонийфосфата с карбонатом натрия методом изомолярных серий и установлена возможность получения дигидро-, гидрофосфатов натрия, натрийаммонийгидрофосфата. Для получения ТНФ необходимо нейтрализовать дигидрофосфат натрия гидроксидом натрия.

5. Изучены фазовые составы в системах, включающих дигидрофосфат, гидрофосфат натрия, дигидрофосфат, гидрофосфат аммония, карбонат натрия визуально-политермическим методом от температуры полного замерзания до 60°C. Построены политермические диаграммы растворимости. Системы $NaH_2PO_4-NH_4H_2PO_4-H_2O$ и $Na_2HPO_4-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ относятся к простому эвтоническому типу. Компоненты оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга. На диаграмме системы $NaH_2PO_4-Na_2CO_3-H_2O$ в качестве новой фазы образуется дигидрат гидрофосфата натрия. На диаграмме растворимости системы $Na_2HPO_4-Na_2CO_3-H_2O$ выделена область нового компонента дигидрата ТНФ.

6. Установлено влияние технологических факторов на степень перехода примесей ЭФК в осадок при нейтрализации ее карбонатом, гидрокарбонатом и гидроксидом натрия. В зависимости от нормы реагента степень осаждения СаО, Al_2O_3 , Fe_2O_3 и F достигает 95-99 %, а SO_3 и MgO не превышает 45 %. Показано, что наиболее оптимальным реагентом по осаждающей способности и цене является карбонат натрия.

7. Исследование состава фосфатного шлама, образующегося при получении очищенного раствора дигидрофосфата натрия с использованием

физико-химических методов показали наличие соединений натрия и железа, натрия и алюминия, трикальцийфосфата и не отмытого гидрофосфата натрия. Установлено, что наиболее приемлемым способом отделения фосфатного шлама является центрифугирование, которое позволяет достичь соотношения Ж:Т в сгущенной части (2-3):1 в течение 15 минут.

8. Изучены реологические свойства пульпы и осветленных растворов, образующихся при нейтрализации ЭФК соединениями натрия. Показано, что растворы обладают приемлемыми реологическими свойствами и могут транспортироваться без затруднений.

9. Выявлены оптимальные параметры, обеспечивающие кристаллизацию крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов ортофосфатов натрия различной гидратности из очищенных растворов. Установлены концентрационные и температурные пределы образования кристаллогидратов ортофосфатов натрия и показано, что скорость охлаждения растворов дигидрофосфата натрия не должна превышать 0,8-1,0 °С/час, гидрофосфата натрия 1,5-2,0 °С/час, фосфата натрия 3,2-4,5 °С/час.

10. Установлены оптимальные технологические параметры, обеспечивающие максимальный выход тетрагидрата натрий-аммоний-гидрофосфата и моногидрата дигидрофосфата натрия из очищенных растворов моноаммонийфосфата и карбоната натрия: рН очищенного раствора моноаммонийфосфата 4,5-5,0; рН донейтрализованного карбонатом натрия раствора 6,3-6,6; полученный раствор моноаммонийфосфата и карбоната натрия содержит 12,98-13,41% P₂O₅, 5,64-5,83% Na₂O, 2,62-2,72% N.

11. Установлены оптимальные технологические параметры получения чистого тетрагидрата натрий-аммонийгидрофосфата путем выпарки, кристаллизации и сушки очищенных растворов натрий-аммонийгидрофосфата, определены реологические свойства пульпы и растворов.

12. Установлена возможность получения чистого моногидрата дигидрофосфата натрия из тетрагидрата натрий-аммоний гидрофосфата путем его сушки при температуре 90-100°С. Определено, что полученный моногидрат дигидрофосфат натрия содержит 0,44-0,31% азота, 0,47-0,33% MgO, 0,023-0,015% CaO и тысячные проценты других примесей, в том числе сульфатных.

13. Разработаны технологические схемы и составлены материальные балансы производств ортофосфатов натрия из фосфоритов ЦК. В условиях АО «Аmmofos-Махат» проведены опытные испытания технологий с выпуском опытных партий продукции.

14. Производство технического ТНФ на основе ЭФК из фосфоритов ЦК внедрено в производство на АО «Аmmofos-Махат» и выпущено более 1000 т ТНФ на сумму 2,0 млрд. сум. Экономический эффект от производства 1 т ТНФ, по сравнению с импортируемым, составляет 2809,81 тыс. сум дигидрата дигидрофосфата натрия 5102,85 тыс. сум и от дигидрата гидрофосфата натрия 4278,94 тыс. сум.

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

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

ARIFDJANOVA KAMOLA SAYFULLAEVNA

**DEVELOPMENT OF PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS AND
TECHNOLOGY OF SODIUM AND SODIUM-AMMONIUM
ORTHOPHOSPHATES BASED ON EXTRACTION PHOSPHORIC ACID
FROM PHOSPHORITES OF THE CENTRAL KYZYLKUM**

02.00.13 - Technology of inorganic substances and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR (DSc)
TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent - 2021

Doctoral thesis theme has been registered under number B2021.2.DSc/T149 at the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan.

Doctoral dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical-Technology Institute.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is placed on web-page to address www.tcti.uz and Information-educational portal of «ZiyoNet» to the address www.ziyo.net.uz.

Scientific consultant:

Mirzakulov Kholtura Chorievich
doctor of technical science, professor

Official opponents:

Kucharov Bakhrom Khayrievich
doctor of technical science

Reymov Akhmed Mambetkarimovich
doctor of technical science, professor

Sultonov Bakhodir Elbekovich
doctor of technical science

Leading organization:

Navoi institute of state mountain

The defense will take place «29» September 2021 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of on-time scientific Council No.DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 at General and Inorganic Chemistry Institute (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99 871) 262-56-60, fax: (+99 871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under № 9). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on «15» September 2021 y.
(mailing report № 10 from «15» September 2021 y.)



(Handwritten signatures in blue ink)

B.S. Zakirov
Chairman of the scientific
Council awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D.S. Salikhanova
Scientific secretary of the scientific
Council awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

Sh.S. Namazov
Deputy Chairman of the Scientific seminar at scientific
Council for the award of a scientist degree, d.t.s., prof., academician

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research work: is the physicochemical substantiation and development of technology for the processing of CK phosphorites into technical and feed orthophosphates of sodium and sodium-ammonium.

The object of the research work: there are CK phosphorites, unenforced phosphate raw materials (UPRM), washed burned phosconcentrate (WBPC), calcium oxide, defluorinated and desulfurized EPA, carbonate, sodium bicarbonate and hydroxide, sodium phosphates, sodium ammonium hydrogen phosphate.

The scientific novelty of the dissertation research consists is as follows:

the optimal technological parameters of the process of desulfurization of partially defluorinated EPA from CK phosphorites with calcium-containing compounds - calcium oxide, UPRM, WBPC and the compositions of the resulting precipitates have been established;

for the first time, the optimal ratios of the calcium-containing reagent to the sulfate ion and Na_2O of sodium silicate to the fluorine of EPA were established to obtain a high degree of purification of EPA from sulfates and fluorine;

it was revealed that the course of the reaction before the formation of TSP is difficult due to the low value (-5.54 kJ / mol) of the isobaric-isothermal potential of the reaction and it was found that the formation of TSP proceeds easily upon neutralization of solutions of EPA and sodium hydrogen phosphate with sodium hydroxide;

the method of isomolar series shows the possibility of obtaining dihydro- and sodium hydrogen phosphates, as well as sodium-ammonium hydrogen phosphate by the interaction of EPA and sodium dihydrogen phosphate and monoammonium phosphate with sodium carbonate;

the solubility in systems including mono-, disodium phosphates, mono-, diammonium phosphates, sodium carbonate was studied by the visual polythermal method and it was found that the systems belong to a simple eutonic type;

the influence of technological parameters on the processes of purification of defluorinated EPA from CK phosphorites and the production of monosodium and disodium phosphate solutions purified from impurities, their processing to obtain TSP and the composition of the resulting precipitates has been established;

the regularities of the influence of technological parameters on the crystallization of sodium orthophosphates of different hydration are determined;

the optimal conditions for the synthesis of sodium ammonium hydrogen phosphate tetrahydrate and dihydrogen phosphate monohydrate based on it have been established;

for the first time, the optimal technological parameters of the processes of obtaining dihydro-, hydro-, TSP and sodium-ammonium hydrogen phosphate from EPA based on CK phosphorites were established;

a technology for processing EPA from CK phosphorites into sodium phosphates of various hydration, sodium-ammonium hydrogen phosphate tetrahydrate and sodium-ammonium hydrogen phosphate tetrahydrate into sodium dihydrogen phosphate monohydrate has been developed.

Implementation of the research results. Based on the scientific data obtained on the development of technology for the production of sodium and

sodium-ammonium phosphates of technical, feed and higher purity from CK phosphorites:

received a patent from the Agency for Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan for "Method for producing sodium phosphate" (No. IAP 04968, 2014). As a result, it became possible to obtain pure sodium orthophosphates based on EPA from CK phosphorites;

technologies for the production of sodium orthophosphates from EPA based on CK phosphorites, of which TSP, are included in the "List of promising developments for implementation in 2021-2024" JSC "Ammofos-Maxam" (Reference of JSC "Uzkimyosanoat" dated August 18, 2021 No. 23-3-2964). As a result, for the first time in the Republic, salts of sodium orthophosphates based on EPA were obtained from CK phosphorites.

the technology for producing sodium-ammonium hydrogen phosphate tetrahydrate and high-purity sodium dihydrogen phosphate using purified mono-ammonium phosphate solutions are included in the "List of promising developments for implementation in 2021-2024" JSC "Ammofos-Maxam". (Reference of JSC "Uzkimyosanoat" dated August 18, 2021 No. 23-3-2964). As a result, it is possible to obtain sodium ammonium hydrogen phosphate tetrahydrate and sodium dihydrogen phosphate of technical, feed and higher purity from purified solutions of monoammonium phosphate.

The structure and volume of the dissertation. The thesis consists of an introduction, six chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Мирмусаева (Арифджанова) К.С., Мирзакулов Х.Ч., Бардин С.В., Усманов И.И., Шамаев Б.Э. Исследование процессов кристаллизации дигидрофосфатов натрия // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления» - Ташкент, 2013. -№ 3. - С. 5-10. (02.00.00, №10)
2. Мирмусаева (Арифджанова) К.С., Меликулова Г.Э., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процессов кристаллизации фосфатов натрия // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления» - Ташкент, 2013. -№ 5. - С. 24-30. (02.00.00, №10)
3. Арифджанова К.С., Хужамкулов С.З., Нормуродов Б.А., Шамаев Б.Э., Мирзакулов Х.Ч. Обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов небогащенным фосфатным сырьем // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления» - Ташкент, 2016. № 4. - С. 27-33. (02.00.00, №10)
4. Мирзакулов Х.Ч., Арифджанова К.С. Новый виды фосфорсодержащих удобрений и чистые соли фосфатов на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химия и химическая технология», – Ташкент, 2016. Специальный выпуск. – С. 6-10. (02.00.00, №3)
5. Арифджанова К.С., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч., Арифджанов С.З. Исследование процессов кристаллизации гидрофосфатов натрия // Журнал «Химическая промышленность» – Санкт-Петербург, Россия. 2017. № 2. – С. 78-84. (02.00.00, №21)
6. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Хужамкулов С.З., Усманов И.И. Исследование процесса обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химическая промышленность» - Санкт-Петербург, Россия. 2017. № 5. – С. 18-25. (02.00.00, №21)
7. Хужамбердиев Ш.М., Абдусаломов А.Р., Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса получения ортофосфатов натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов, пригодных для получения полифосфатов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2018. № 7(52). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6156>–С. 57-60. (02.00.00, №1)
8. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Арифджанов С.З., Усманов И.И. Исследование процесса получения очищенного моногидрата дигидрофосфата натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2020 № 12(81). URL:<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11038>. (02.00.00, №1)
9. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Хужамбердиев Ш.М.,

- Меликулова Г.Э. Синтез тетрагидрата натрийаммонийгидрофосфата и натрий дигидрофосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химия и химическая технология», – Ташкент, 2021. – №1. – С 19-25. (02.00.00, №3)
10. Арифжанова К.С., Хужамбердиев Ш.М., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И. Разработка технология получение тринатрийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 8(89). URL:<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12227> (02.00.00, №1)
11. Патент UZ № IAP 04968, МПК8 С 01 В 25/00. Способ получения фосфата натрия / Мирзакулов Х.Ч., Асамов Д.Д., Усманов И.И., Садыков Б.Б., Волинскова Н.В., Бардин С.В., Мирмусаева (Арифджанова) К.С., Меликулова Г.Э. (UZ). - Заявл. 14.11.2012. – Оpubл. 28.11.2014г. - Бюл. № 11.

II бўлим (II часть; part II)

12. Мирмусаева К.С., Ибрагимов К.Г., Меликулова Г.Э., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса получения моноаммонийфосфатных растворов кормовой чистоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления». Ташкент, 2015. № 5. - С. 11-16.
13. Мирмусаева К.С., Мирзакулов Х.Ч., Турсунова Д.А. Исследование кратности использования маточных растворов и процесса сушки дигидрата и гидрата дигидрофосфата натрия // Тезисы докладов 78-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Минск, БГТУ, февраля, 2014. - С. 95.
14. Мирмусаева К.С., Шаймарданова М.А. Исследование процесса получения очищенных растворов моноаммоний и мононатрийфосфатов из фосфоритов Центральных Кызылкумов / «Умидли кимёгарлар»: Труды XXIV – научно – технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Ташкент, Т.1, апрель, 2015. - С. 122-123.
15. Юсупова Г.Х., Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Хужамкулов С.З. Обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов / «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». Сборник трудов международной научно-техн. конференции. Ташкент, Ч.1. май, 2016. - С. 403-404.
16. Юсупова Г.Х., Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса нейтрализации частично очищенной экстракционной фосфорной кислоты соединениями натрия / «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности» Сборник трудов международной научно-технической конференции. Ташкент, Ч.1. май, 2017. - С. 317.

17. Меликулова Г.Э., Хужамкулов С.З., Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процессов обесфторивания и обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты в промышленных условиях / «Умидли кимёгарлар»: Труды XXVII – научно – технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Ташкент, апрель, 2018. - С. 237-238.
18. Арифджанова К.С., Усманов И.И., Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Получение фосфатов натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Сборник трудов 1 Международного Узбекско-Казахского симпозиума «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности». Ташкент, ИОНХ АН РУз. 2019. - С. 47-51.
19. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э. Изучение процесса обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Материали XVI Международна научна практична конференция «Найновите научни постижения - 2020». София. Болгария, 2020. - С. 46-48.
20. Арифджанова К.С., Хужамбердиев Ш.М., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса получения чистых ортофосфатов натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов / Сборник трудов научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности». Ташкент, ноябрь, 2020. - С. 63.
21. Арифджанова К.С., Хужамбердиев Ш.М., Мирзакулов Х.Ч. Махаллий хомашёлар асосида натрий аммонийфосфат тuzларини олиш жараёнининг тадқиқоти / IV халқаро конференция-симпозиум «Илмий ва инновацион фаолиятни ривожлантириш бўйича давлат бошқаруви тизими такомиллаштирилиши-давр талаби». Тошкент, декабр, 2020. 168-171 б.
22. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Арифджанова С.З., Хужамбердиев Ш.М. Физико-химические характеристики натрийаммоний гидрофосфата и натрий гидрофосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов / "Kimyo, neft-gazni qayta ishlash hamda oziq-ovqat sanoatlarini rivojlanishida innovatsion texnologiyalarni dolzarb muammolari" xalqaro konferensiyasi. Toshkent, may, 2021. 22-23 б.
23. Мирмусаева К.С., Гиниятуллина Р.И., Бардин С.В., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Контроль процесса нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты гидрокарбонатом натрия / Умидли кимёгарлар-2008: Труды научно-технической конференции. Ташкент, апреля, 2008. - С. 97-98.
24. Мирмусаева К.С. Мирзакулов Х.Ч., Асамов Д.Д., Бардин С.В. Разработка технологии получения фосфатных солей натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты из термokonцентра Центральных Кызылкумов / Технологии переработки местного сырья и продуктов. Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции. Ташкент, 2008. - С. 147-149.
25. Хужамкулов С.З., Мирмусаева К.С., Эргашев Ж.Ж., Асамов Д.Д.,

- Мирзакулов Х.Ч. Обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты из термоконцентрата Центральных Кызылкумов / Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканский межвузовский сборник научных трудов. Ташкент, 2009. - С. 43-45.
26. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Эргашев Ж.Ж., Шамаев Б.Э., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты из обожженного концентрата фосфоритов Ташкура карбонатом натрия / Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканский межвузовский сборник научных трудов. Ташкент, 2009. - С. 110-111.
27. Мирмусаева К.С., Улугбердиева З.Х., Ахмедов З.А., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты из термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов карбонатом натрия / Актуальные проблемы химической технологии нефтегазовой промышленности: Материалы республиканской научно-практической конференции. Карши, апреля, 2009. - С. 91-93.
28. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Реологические свойства растворов фосфатов натрия из экстракционной фосфорной кислоты / Технологии переработки местного сырья и продуктов: Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. Ташкент, октября, 2009. - С. 150-151.
29. Мирмусаева К.С., Мирзакулов Х.Ч. Состав жидкой и твердой фаз при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты Ташкура гидрокарбонатом натрия / Актуальные проблемы химии: Сборник трудов республиканской научно-практической конференции. Ташкент, ноября, 2009. - С. 61.
30. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч., Садыков Б.Б., Волынскова Н.В. Реологические свойства пульп и растворов при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты гидроксидом, гидрокарбонатом и карбонатом натрия // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления». Ташкент, 2010. №1. - С. 24-28.
31. Мирмусаева К.С., Махкамов Б.А., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Состав жидкой фазы, образующейся при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты соединениями натрия / Актуальные проблемы аналитической химии: Сборник трудов III Республиканской научно-практической конференции, посвященной 80-летию академика Ганиева А.Г. Термез, апреля, 2010. - С. 225-226.
32. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Изучение процесса отделения фосфатного шлама, образующегося при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты Ташкура солями натрия / Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития: Сборник трудов Международной научно-технической конференции. Навои, мая, 2010. - С. 138-139.
33. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Оригинальная

- технология производства фосфатов натрия из экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов / Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности. Кунград, октября, 2010. - С. 156-157.
34. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Нейтрализация экстракционной фосфорной кислоты карбонатом натрия / Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике: сборник материалов Республиканской научно-технической конференции. Ташкент, ноября, 2010. - С. 103-106.
35. Мирмусаева К.С., Улугбердиева З.Х., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты для получения кормовых и пищевых фосфатов / Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике: сборник материалов Республиканской научно-технической конференции. Ташкент, ноября, 2010. - С. 106-109.
36. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч., Садыков Б.Б., Волынскова Н.В. Нейтрализация очищенной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Ташкура гидрокарбонатом и гидроксидом натрия / Журнал «Химия и химическая технология». Ташкент, 2011. №1. - С. 7-10.
37. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса получения тринатрийфосфата / Ал-Хоразмий номидаги Урганч Давлат университети. Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари. Респ. илмий-амалий конф. материаллари тўплами. I том. Урганч, 2011. - 53-54 б.
38. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч., Садыков Б.Б., Волынскова Н.В. Исследование процесса нейтрализации очищенной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Ташкура карбонатом натрия // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления». Ташкент, 2011. №2. - С. 14-20.
39. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Изучение процесса получения дигидрата дигидрофосфата натрия из экстракционной фосфорной кислоты Ташкура / Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Ташкент, 2011. - С. 116-118.
40. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Исследование возможности повторного использования маточных растворов для получения квалифицированного дигидрофосфата натрия / Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Ташкент, 2011. - С. 119-120.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририятида
таҳрирдан ўтказилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3,25. Адади 100. Буюртма № 53/21.

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