

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ҚАРШИЕВ БЕКЗОД НОСИРОВИЧ

**АММОНИЙ ФОСФАТ ВА СУЮҚ КОМПЛЕКС ЎҒИТЛАР ИШЛАБ
ЧИҚАРИШИ УЧУН ҚИЗИЛҚУМ ЭКСТРАКЦИОН ФОСФОР
КИСЛОТАСИНИ ТОЗАЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2021

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

Қаршиев Бекзод Носирович

Аммоний фосфат ва суюқ комплекс ўғитлар ишлаб чиқариши
учун Қизилқум экстракцион фосфор кислотасини тозалаш
технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

Каршиев Бекзод Носирович

Разработка технологии очистки Кызылкумской экстракционной
фосфорной кислоты для производства фосфатов аммония и
жидких комплексных удобрений..... 21

Karshiev Bekzod Nosirovich

Development of purification technology of the Kyzylkum wet process
phosphoric acid for production of ammonium phosphates and liquid
complex fertilizer..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ҚАРШИЕВ БЕКЗОД НОСИРОВИЧ

**АММОНИЙ ФОСФАТ ВА СУЮҚ КОМПЛЕКС ЎҒИТЛАР ИШЛАБ
ЧИҚАРИШИ УЧУН ҚИЗИЛҚУМ ЭКСТРАКЦИОН ФОСФОР
КИСЛОТАСИНИ ТОЗАЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.2.PhD/T2235 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Расмий оппонентлар

Кучаров Баҳром Хайриевич
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Умиров Фарход Эргашович
техника фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот

Наманган муҳандислик-технология институти

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг «10» декабрь 2021 йил соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (17 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо-Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60.

Диссертация автореферати 2021 йил «26» ноябрь куни тарқатилди.

(2021 йил «26» ноябрдаги 17 - рақамли реестр баённомаси).

Закиров Б.С.

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

Салиханова Д.С.

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

Намазов Ш.С.

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳон миқёсида тоза фосфор кислотасига бўлган талабнинг ортиб бориши, термик фосфор кислотаси таннархининг ўсиши, экстракцион фосфор кислотасини (ЭФК) чуқур тозалаш билан боғлиқ бўлган тадқиқотлар ва тажриба-саноат ишланмаларини жадал ривожлантириш заруриятини келтириб чиқармоқда. ЭФК термик кислотадан фарқли ўлароқ тозаламасдан чекланган қатордаги маҳсулотлар (техник тузлар) ишлаб чиқаришига ишлатилиши мумкин. Шу сабабли ЭФК ишлаб чиқаришининг узлуксиз ошиб боришини инобатга олган ҳолда, уни чуқур тозалаш технологиясини ишлаб чиқиш жуда муҳим, талаб даражасидаги ва иқтисодий жиҳатдан катта аҳамиятга эга ҳисобланади.

Дунёда сорбция, органик экстракция, кристаллизация, кўшимчаларни кам эрувчан тузлар кўринишида чўктириш, ЭФК нейтраллаш пайтида кўшимчаларни чўктириш усулларини кўллаш орқали ЭФКдан бир ёки бир нечта кўшимчаларни тозалаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада паст сифатли фосфат хомашёдан олинган ЭФКни боғланган кўшимчалардан ёпиқ циклда тозалаш усулини ишлаб чиқишда қуйидаги йўналишларда тегишли илмий-техник ечимларни асослаш зарур: арзон ва самарали органик эритувчиларни қидириш ва танлаш; кўшимчали компонентларни чўктиришнинг мақбул шароитларини топиш; ЭФКни органик эритувчилар билан тозалаш ва у асосида моноаммоний-фосфат (МАФ) ва диаммонийфосфат (ДАФ), суюқ комплекс ўғитлар (СКЎ) олиш технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда кенг миқёсда амалга оширилган чора-тадбирлар натижасида ЭФКни тозалаш ва у асосида турли тоза фосфорли тузлар олиш бўйича муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикаси 2017-2021 йилларга мўлжалланган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «...саноатни 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 белгилаб берилган. Бу жиҳатдан ЭФКни бегона кўшимчалардан тозалаш ва томчилаб суғоришда зарур бўлган МАФ, ДАФ ва СКЎ олиш технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича бешта йўналишдаги Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 07 майдаги ПҚ-3698 сон «Иқтисодиёт тармоқлари ва соҳаларига инновацияларни жорий этиш механизмларини такомиллаштириш бўйича кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида», 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» ва 2020 йил 11 декабрдаги ПҚ-4919-сон «Қишлоқ хўжалигида сувни тежайдиган

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

технологияларни жорий этишни янада жадал ташкил этиш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Адабиётларда буғлатиш, чўктириш, ион алмаштиришли тозалаш, адсорбентларни қўллаш йўли билан сорбцион усул, совитиш ва кристаллаш, органик экстракция каби ҳар хил усулларни қўллаш орқали ЭФКни кўшимчалардан тозалаш усуллари тўғрисида маълумотлар мавжуд (Кочетков С.П., Бушуев Н.Н., Кармышов В.Ф., Искулов В.Ф., Злобина Е.П., Смирнов Н.Н., Hamza Wiem, Хужамкулов С.З., Гафуров К., Мирзакулов Х.Ч., Беглов, Б.М., Хромов С.В., Рашева Д.А., Нурмуродов Т.И., Лембриков В.М., Дмитревский Б.А.).

Бу усулларнинг ҳар биттаси маълум афзаллик ва камчиликларга эгадир. Бу кўшимчаларнинг баъзи гуруҳларига кам танловчилик бўлиб, шу туфайли талаб этилган тозалikka эришиш учун баъзида ушбу усулларни биргаликда қўллашга мажбур бўлинмоқда. ЭФКни номақбул кўшимчалардан тозалашнинг энг самарали йўли – органик эритувчилар билан экстракцияси ҳисобланади. 1995 йилдан бошлаб "Воскресенск НИУИФ" ОАЖда (Россия) трибутилфосфатни (ТБФ) қўллаш орқали тозаланган ЭФК тажриба-саноат ишлаб чиқариш йўлга қўйилган. Технология қуйидаги босқичлардан ташкил топган: I – концентрлаш; II – сульфатсизлантириш; III – тиниқлантириш; IV – органик экстрагент билан тозалаш; V – концентрлаш ва фтор бирикмаларини буғлатиш (Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.). Аммо камчиликлар мавжуд: регенерация босқичидан қайтган ювинди сувларни рафинатга айланттиришда рафинатдаги ТБФнинг концентрацияси ошиб кетади. ТБФ юқори таннархи технологик жараённи кам тежамли қилади. Шунинг учун арзон органик эритувчиларни топиш мақсадга мувофиқдир.

Бизнинг шароитда сирка кислотаси, ацетон ва этил спиртини қўллаш афзал ҳисобланади. Ушбу эритувчиларни танлашдан мақсад, уларнинг Республикада ишлаб чиқариши мавжуддир. Энг асосийси, бу органик эритувчилар энгил регенерация қилинади ва тозалаш технологик циклига қайтариллади, яъни бир неча мартаба қайта ишлатилади. Қизилқум ЭФКсини органик эритувчилар билан тозалаш ҳамда тозаланган фосфор кислотаси асосида МАФ, ДАФ ва СКЎ олиш бўйича маълумотлар мавжуд эмас.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация иши Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ПЗ-20170928461 рақамли “Тозаланган экстракцион фосфор кислотаси ва у асосида юқори маркадаги аммоний фосфатини олишнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш” мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади юқори маркали аммоний фосфатлар ва суяқ комплекс ўғитлар олиш учун Қизилқум экстракцион фосфор кислотасини тозалаш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

«Аmmofos-Махат» АЖда ишлаб чиқарилган ЭФКнинг таркиб ва хоссаларини ўрганиш. Қизилқум ЭФКсидаги сульфат ионларини кальций минераллари ёрдамида йўқотиш жараёнини тадқиқ этиш;

H_3PO_4 : CH_3COOH оғирлик нисбати, аралаштириш давомийлиги ва ҳароратга боғлиқ равишда ЭФКни сирка кислотаси ёрдамида тозалаш жараёнини тадқиқ этиш. Чўкмалар таркиби ва фосфор кислотада P_2O_5 чиқимини аниқлаш;

H_3PO_4 : CH_3COCH_3 ва H_3PO_4 : C_2H_5OH : CH_3COCH_3 нисбатига боғлиқ равишда ЭФКни ацетон ва этил спирти ёрдамида тозалаш жараёнини тадқиқ этиш. Чўкмалар таркиби ва фосфор кислотада P_2O_5 чиқимини аниқлаш;

буғлатиш усулида органик эритувчиларни ҳайдаш ва тозаланган ЭФКни концентрлаш жараёнларини тадқиқ этиш. Тозаланган, буғлатилган ЭФК намуналарининг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш;

тозаланган, буғлатилган ЭФКни газсимон аммиак билан $pH = 5,5$ ва $8,5$ гача нейтраллаш йўли билан МАФ ва ДАФ олиш жараёнини тадқиқ этиш;

таҳлилнинг рентгенографик усулида аммоний фосфатларнинг тузли таркибини аниқлаш. Тозаланган, буғлатилган ЭФКни СКЎга қайта ишлаш жараёнини тадқиқ этиш;

ЭФКни тозалаш ҳамда МАФ ва ДАФ олиш жараёнининг технологик тизимини ишлаб чиқиш ва моддий балансини тузиш;

ЭФКни тозалаш ва аммоний фосфатлар олиш технологиясини тажриба синовидан ўтказиш. Тозаланган ЭФК ва юқори маркали аммоний фосфатлар ишлаб чиқаришни ташкил этишнинг мақсадга мувофиқлиги тўғрисида техник-иқтисодий ҳисоблар ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида экстракцион фосфор кислотаси, ацетон, сирка кислотаси, этил спирти, чўкма, тозаланган фосфор кислотаси, аммиак, моно- ва диаммонийфосфат, азотли ва калийли тузлар, суяқ комплекс ўғитлар олинган.

Тадқиқотнинг предметини ЭФКни органик эритувчилар билан суяқ усулда тозалаш ва тозаланган кислотани моно- ва диаммонийфосфат, суяқ комплекс ўғитларга қайта ишлаш жараёнлари ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация тадқиқоти кимёвий, физик-кимёвий (реологик хоссалар, кристалланиш ҳарорати, тўйинган буғ босими, электр ўтказувчанлик) ва рентген таҳлил усуллари билан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

кальций минераллари – кальций гидроксиди ва карбонати, эркин кальций оксидини тутган ювиб куйдирилган концентрат билан ЭФКни сульфатсизлантиришнинг мақбул шароитлари аниқланган;

ЭФКни ацетон ва этил спирти билан тозалашда уларнинг иккита механизм: гидратсольватли ва ўзаро кимёвий таъсирлашиш орқали ишлаши аниқланган;

фосфор кислотасини максимал ажратиб олиш учун уч карра ортикча органик эритувчилари талаб этилиши исботланган;

ЭФКни сульфатсизлантириш ва органик эритувчилар билан чуқур тозалашда ҳосил бўлган кальций сульфати, кальций, магний фосфатлари, учламчи оксидлар ва комплекс тузлардан ташкил топган чўкмаларнинг кимёвий ва моддий таркиби аниқланган;

фосфор кислотасини ацетон билан чуқур тозалаш ҳамда қишлоқ хўжалигида томчилаб суғориш талабларига жавоб берадиган $N : P_2O_5 = 13 : 61$ ва $19 : 54$ маркалардаги МАФ ва ДАФ олишни таъминлайдиган мақбул технологик параметрлар ишлаб чиқилган;

Қизилқум ЭФКсини чуқур тозалаш ва томчилаб суғориш талабларига жавоб берувчи юқори маркали аммоний фосфатларини олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Қизилқум ЭФКсини сульфатсизлантириш ва тозалаш ҳамда тозаланган фосфор кислота асосида МАФ ва ДАФ, ундан ташқари суёқ комплекс ўғитлар олиш усули ишлаб чиқилган;

тозаланган аммофос суспензияси, аммоний нитрати, КАС-32 эритмаси, карбамид ва калий хлориди асосида NP- ва NPK-ўғитларнинг мувозанатлашган таркиби ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Кимёвий ва физик-кимёвий таҳлил натижалари, лаборатория тажрибалари ва тажриба-саноат синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шу билан белгиланадики, улар Қизилқум ЭФКсини органик эритувчилар билан тозалаш, иссиқхона хўжаликларида (жумладан, боғдорчилик, мевачилик, узумчилик ва бошқа экинларга мўлжалланган) томчилаб суғоришда қишлоқ хўжалиги талабларига жавоб берувчи юқори маркали аммоний фосфатлар ва суёқ ўғитлар олиш усулини ишлаб чиқиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, ишлаб чиқилган технология фосфорли тузлар ишлаб чиқаришини тоза фосфор кислотаси билан таъминлайди, кислотани тозалашда ҳосил бўлган шламлар узоқ таъсир муддатига эга бўлган фосформагнийли ўғит сифатида қўлланилади ҳамда тозалашда ишлатилган органик эритувчи эса енгил усулда қайта тикланади ва бир неча мартаба ишлатишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Қизилқум экстракцион фосфор кислотасини тозалаш ва юқори маркали аммоний фосфатларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Қизилқум экстракцион фосфор кислотасини кальций карбонати ва органик эритувчи ёрдамида тозалаш ҳамда юқори маркали аммоний фосфатларини олиш технологияси «Электрокимёзавад» ҚК-АЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Электрокимёзавад» ҚК-АЖнинг 2021 йил 10 сентябрда 87-сон

маълумотномаси). Натижада, фосфор кислотаси ва у асосидаги фосфорли ўғитларнинг сифатини сезиларли даражада яхшилаш имконини берган;

Қизилқум экстракцион фосфор кислотасини кальций карбонати ва аммиак ёрдамида тозалаш ҳамда юқори маркали аммоний фосфатларини олиш технологияси «Электрокимё завод» ҚК-АЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Электрокимё завод» ҚК-АЖнинг 2021 йил 10 сентябрда 87-сон маълумотномаси). Натижада, қишлоқ хўжалигининг томчилаб суғориш талабларига тўла жавоб берадиган юқори маркали моно- ва диаммонийфосфат, ундан ташқари суяқ комплекс ўғитлар олиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 2 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш чоп этилган. Жумладан, диссертациянинг (PhD) асосий илмий натижалари 6 та илмий мақола, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссияси томонидан чоп этиш тавсия этилган журналларда 2 таси республика ва 4 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 105 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқотнинг объект ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялар тараққиёти устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги баён қилинган ва натижаларнинг амалиётга жорий этилиши берилган, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Биринчи бобда «**Экстракцион фосфор кислотаси ва уни тозалаш усуллари**» адабиётлар шарҳи келтирилган бўлиб, унда термик ва тозаланган ЭФКнинг дунёдаги ишлаб чиқарилиш ҳолати, ундан ташқари уларни қўлланилиш соҳаси келтирилган. Тозалашнинг турли усуллари – фторсизлантириш, ион алмашинув ва сорбцион, чўктириш усуллари кўриб чиқилган.

ЭФКни турли хил органик эритувчилар билан тозалаш бўйича ишлар таҳлил қилинган. Чоп этилган ишлар таҳлили мазкур ишнинг мақсад ва вазифаларини шакллантиришга имкон берган.

Диссертациянинг «**Дастлабки материаллар тавсифи ва тадқиқотнинг физик-кимёвий усуллари**» деб номланган иккинчи бобида тажрибаларни бажаришда фойдаланилган хомашё ва реактивлар тўғрисидаги маълумотлар

келтирилган, намуналарни кимёвий ва физик-кимёвий таҳлилини ўтказиш усуллари берилган.

Тажрибаларни бажариш учун таркиби қуйидагича бўлган «Amphofos-Maxam» АЖ ишлаб чиқаришининг иккита маркадаги ЭФК олинди (оғир.%):

1) 18,23 P₂O₅; 0,60 CaO; 0,38 MgO; 0,48 Al₂O₃; 0,35 Fe₂O₃; 0,23 SO₃.

2) 18,40 P₂O₅; 0,21 CaO; 0,30 MgO; 0,51 Al₂O₃; 0,41 Fe₂O₃; 2,05 SO₃.

ЭФКнинг физик-кимёвий хоссалари (зичлик, қовушқоқлик, тўйинган буг босими) ўрганилди. Уни тозалаш учун реагентлар сифатида сирка кислотаси (99,5%), ацетон (99,5%) ва этил спирти (96%) ишлатилди. Солиштириш намуналари сифатида “тоза” маркадаги пропил, изопропил ва изобутил спиртлари танланган. Моно- (МАФ) ва диаммонийфосфат (ДАФ), суяқ комплекс ўғитлар (СКЎ) олиш мақсадида тозаланган ЭФК нейтраллаш учун 100 %-ли NH₃ ишлатилди.

Хомашё, чўкмалар, тозаланган фосфор кислотаси, МАФ, ДАФ ва СКЎ турли компонентларига кимёвий таҳлиллари маълум усуллар бўйича ўтказилди. Суспензияларнинг 10 %-ли сувли суспензиясининг рН қиймати ўлчови 0,05 бирлик аниқликда И-130М иономерида амалга оширилди. Ўғит доналари мустақамлиги ГОСТ 21560.2-82 га мувофиқ аниқланди.

Рентгенографик таҳлил XRD-6100 (Shimadzu, Японияда ишл./чиқ.) дифрактометрида ўтказилди. Минерал фазалар таққослаш 2013 International Centre for Diffraction Data базасини қўллаш орқали амалга оширилди.

Диссертациянинг учинчи боби «**Қизилқум экстракцион фосфор кислотасини органик эритувчилар ёрдамида тозалаш**» ЭФКни сульфатсизлантириш ва органик эритувчилар билан чуқур тозалаш жараёнларини тадқиқ этишга бағишланган. Дастлабки вазифа таркибида 18,23% P₂O₅ ва 0,23% SO₃ (марка - 1), яъни минимал миқдорда сульфат ионларини тутган ЭФКни тозалаш жараёни ҳисобланди. Тозалаш жараёнини H₃PO₄ : CH₃COOH (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5) оғирлик нисбати, ҳарорат (25; 30; 40; 50; 60; 70°C) ва аралаштириш давомийлиги (5; 10; 30; 60; 120 дақиқа) боғлиқ равишда ўрганилди. Аралаштириш жараёнидан сўнг чўкмалар Бунзен колбасини фойдаланган ҳолда Бюхнер воронкасида 0,65 мм рт. ст. босим остида бир қаватли «оқ» лентали фильтр қоғозда ажратиб олинди. Фильтрдаги чўкма сирка кислотаси билан ювилди ва 100-105°C да қуритилди. Қуритилган чўкма турли хил компонентларга таҳлил қилинди. У ёки бу компонентнинг чўкиш коэффициенти чўкмадаги таркибни кислотадаги таркибга нисбатан фоизларда ҳисобланди.

H₃PO₄ : CH₃COOH мақбул нисбатини 1 : 4 деб ҳисоблаш мумкин. Кам бўлганида ЭФК таркибидан қўшимчаларнинг етарлича йўқолиши таъминланмайди, кўп миқдорда аралаштиришда эса жараён иқтисодий самарасиз ҳисобланади. ЭФКнинг органик кислота билан ўзаро таъсирлашув вақтининг мақбул нуқтаси 30 дақиқани ташкил этади. Қайта ишловни давомийлигини 30 дақиқадан кам бўлган вақтда олиб борилганда, қўшимчаларнинг етарлича йўқотилиши таъминланмайди. Вақтнинг кейинги ортиши, гарчанд CaO, Fe₂O₃ ва SO₃ лар чўкиш даражасининг ортишига олиб келса ҳам, MgO ва Al₂O₃ лар чўкишини камайтиради. Ажратиб олиш

жараёнининг ҳароратини 25 дан 70°C гача кўтариш бир томондан CaO ва Al₂O₃ чўкиш даражасини оширишга имкон беради, бошқа томондан MgO ва SO₃ чўкиш самарадорлигини сезиларли камайтиришга олиб келади.

Шундай қилиб, мақбул шароитларда: H₃PO₄ : CH₃COOH = 1 : 4 оғирлик нисбати, аралаштириш давомийлиги – 30 дақиқа ва жараён ҳарорати – 25°C бўлганда қуйидаги таркибдаги (оғир. %): 18,23 P₂O₅; 0,60 CaO; 0,38 MgO; 0,48 Al₂O₃; 0,35 Fe₂O₃; 0,23 SO₃ экстракцион фосфор кислотаси CaO; MgO; Al₂O₃; Fe₂O₃ ва SO₃ дан мос равишда 69,29; 79,44; 81,41; 82,9 ва 85,66% гача тозаланади. Бунда дастлабки кислотадаги умумий фосфор беш оксидининг 10,41% миқдори тузлар кўринишида боғланади.

Бунда қуритилган чўкма таркиби қуйидаги кўринишда бўлади: 40,55% P₂O₅, 8,47% CaO, 3,91% MgO, 6,52% Al₂O₃, 4,95% Fe₂O₃, 2,49% SO₃ ва узоқ муддатли таъсир қилувчи концентрланган фосфорли ўғит сифатида қўлланилиши мумкин.

Кейинчалик объект сифатида 2-маркали, яъни сезиларли миқдорда сульфат ионларини тутган ЭФК фойдаланилди. H₃PO₄ : CH₃COOH мақбул нисбатини 1 : 4 деб қабул қилинади, бунда чўкма билан 71,52% CaO, 69,89% MgO, 77,69% Fe₂O₃, 79,06% Al₂O₃, 21,54% SO₃ йўқолади. Аммо, H₃PO₄:CH₃COOH, ҳарорат ва аралаштириш вақтига боғлиқ бўлмаган ҳолда ЭФКнинг сульфат ионлари жуда ёмон тозаланади (атиғи 13,75-23,62%).

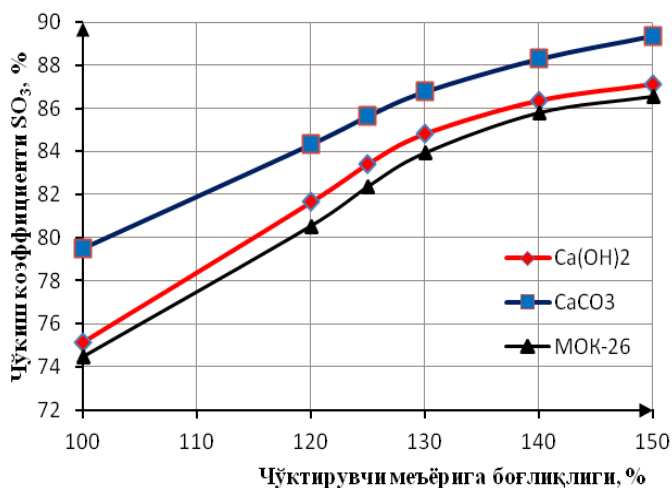
Шунинг учун биринчи босқич қуйидаги таркибдаги (оғир. %): P₂O₅ – 16,46; CaO – 0,052; MgO – 1,11; SO₃ – 2,98; Fe₂O₃ – 0,28; Al₂O₃ – 0,42; F – 0,99 ЭФКни сульфатсизлантириш вазифаси ҳисобланди. ЭФКдан сульфатни йўқотишнинг sanoатдаги усули – уни табиий кальцийли материал ёки фосфорит минерали билан ишлов бериш усули ҳисобланади. Сульфат ионларини чўктиргичлари сифатида Ca(OH)₂ (64,5% CaO, 24,98% CO₂) ва CaCO₃ (55,72% CaO, 43,78% CO₂), ундан ташқари ўзининг таркибида 20% CaO_{эркин} тутган МОК-26 (26% P₂O₅) қўлланилди.

ЭФКни сульфат ионларидан тозалашнинг мақбул шароитларини аниқлаш мақсадида тажрибаларни H₂SO₄ ни CaSO₄ га боғлаш учун чўктиргичларнинг меъёрини стехиометриядан 100-150% оралиғида олиб борилди. Сульфатсизлантириш давомийлиги – 15 дақиқа. Вақт тугаши билан реактордаги суспензия 30 дақиқа давомда 60-65°C да тиндирилди. Кейинчалик сульфатсизланган ЭФК чўкмадан филтрлаш усулида ажратиб олинди, сўнг таҳлил қилинди. Сульфатсизланиш даражаси қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисоб қилинди:

$$\omega(SO_3) = \frac{m_{\text{чўкма}}(SO_3)}{m_{\text{ЭФК}}(SO_3)} \cdot 100\%$$

бу ерда, $\omega_{SO_3\text{экс}}$ - тиниклашган ЭФКдаги эркин SO₃ нинг масса улуши; $\omega_{SO_3\text{ЭФК}}$ - дастлабки ЭФКдаги эркин SO₃ нинг масса улуши.

Олинган натижалар 1-расмда келтирилган.



1-расм. Чўқтиргич тури ва меъёрига боғлиқ равишда ЭФКнинг сульфатсизланиш коэффициентини.

да – 71,58-82,93; 1,11-4,87; 7,77-15,42; 7,1-9,96 ва 2,35-3,21% ташкил этади.

Чўқтиргичлар меъёрининг кейинги оширилиши, табиийки, сульфат ионининг чўқиш даражасининг ($K_{\text{чўқиш}}$) ортишига олиб келади. 125 %-ли меъёрнинг танланиши шу билан изоҳланадики, унинг камайишида SO_3 чўқиш коэффициенти камаяди. Юқори меъёрда эса кислотанда CaO миқдорининг 1,33% гача ортишига олиб келади, бу ўз навбатида кўшимча кальцийсизлантириш талаб этади. Фосфор кислотасини сульфатсизлантириш борасида CaCO_3 энг юқори самара (85,65%) беради, қолган компонентлар P_2O_5 – 10,72%, CaO – 73,54%, MgO – 33,66%, Fe_2O_3 – 7,77%, Al_2O_3 – 9,67% ва F – 4,27% чўқади.

Бунда чўкма таркиби кўйидагича бўлади (оғир.%): P_2O_5 – 22,12, CaO – 24,51, MgO – 4,69, SO_3 – 32,01, F – 0,53. У кальций сульфатининг икки дигидрати, кальций, магний фосфати ва кальций фториди кўринишида намоён бўлади. Уни тўлақонли фосфорли ўғит сифатида қўллаш мумкин, чунки фосфор миқдори бўйича оддий суперфосфатга тенглашган.

Сульфатсизлантириш ва гипсли шламни ажрагандан сўнг қуйидаги таркибдаги (оғир.%): P_2O_5 – 18,42, CaO – 0,50, MgO – 0,83, Fe_2O_3 – 0,26, Al_2O_3 – 0,38, SO_3 – 0,50 ва F – 0,95 тиниқ ЭФК олинди, у эса органик эритувчилар билан кейинги тозалаш жараёнининг объекти бўлди.

Кейинчалик, ушбу сульфатсизланган ЭФКни кўшимчалардан кимёвий таркиб ва тузилиши жиҳатидан фарқ қилувчи органик эритувчилар (ОЭ) билан чуқур тозалаш амалга оширилди.

Тозалаш бўйича тажрибалар вазелин суртилган затвор билан таъминланган аралаштиргичли колбада ўтказилди. Сульфатсизланган ЭФК миқдори ОЭ билан H_3PO_4 : ОЭ = 1 : 3 нисбат ва 25°C ҳароратда 30 дақиқа давомида аралаштирилди. Бунда елимсифат чўкмалар тушди, уларни «оқ» летнали бир қаватли фильтр қоғозида фильтрация усулида ажратиб олинди. Фильтрда чўкма ацетонда ювилди ва 100-105°Cда қуритилди. Қуритилган чўкма таҳлил қилинди. У ёки бу компонентнинг чўқиш коэффициенти чўкма таркибни кислотандаги таркибга нисбатан фоизларда ҳисобланди (1-жадвал).

1-расмдан кўринмоқдаки, Ca(OH)_2 меъёрининг 100 дан 150% гача ошиши билан SO_3 нинг чўқиш даражаси 75,15 дан 86,74% гача, CaCO_3 да 79,52 дан 89,57% гача ва МОК-26 да 74,46 дан 87,57% гача ортади. Бунда бошқа компонентлар ҳам чўқади. Масалан, Ca(OH)_2 қўлланилганда CaO ; MgO ; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ва F чўқиш даражаси мос равишда 79,77; 31,26-38,79; 5,06-8,60; 6,45-9,42 ва 1,24-7,38%, CaCO_3 да – 69,08-82,17; 23,33-38,7; 7,14-8,43; 9,05-10,69 ва 1,26-6,38%, МОК-26

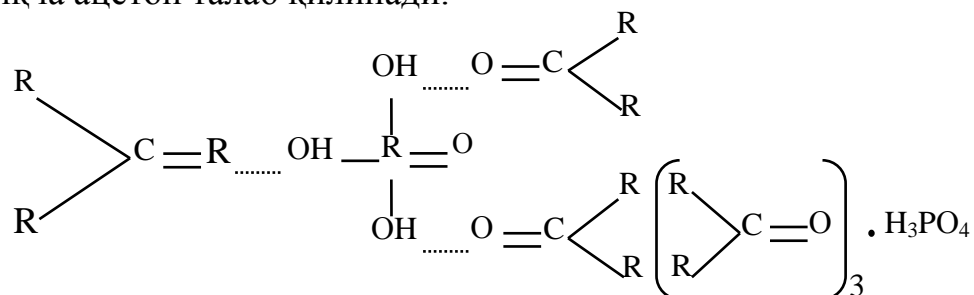
**Сульфатсизланган ЭФКни органик эритувчилар ёрдамида
тозалангандаги компонентларнинг чўкиш даражаси**

Эритувчилар номи	Чўкиш даражаси, оғир. %						
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	F
Пропил спирти	23,43	87,68	96,66	76,67	77,82	87,09	64,90
Изопропил спирти	27,54	94,19	97,58	88,83	93,88	83,70	68,47
Изобутил спирти	1,98	7,08	7,47	6,13	5,91	6,31	4,99
Этил спирти	7,97	81,67	67,95	79,56	89,09	74,49	61,12
Ацетон	16,56	97,89	95,65	91,08	96,89	86,25	60,10

Маълумотлардан келиб чиқмоқдаки, бошқа ОЭга қараганда, изобутил спирти номақбул кўшимчаларни анча ёмон чўктиради (7,08% CaO, 7,47% MgO, 6,13% Fe₂O₃, 5,91% Al₂O₃, 6,31% SO₃ ва 4,99% F). Самарали чўктиргич сифатида ацетонни тавсия қилиш мумкин (чўкиш даражаси CaO - 97,89%, MgO - 95,65%, Fe₂O₃ - 91,08%, Al₂O₃ - 96,89%, SO₃ - 86,25% ва F - 60,1%).

MgO ва F (97,58 ва 68,47%) нисбатан изопрропил спирти яхши ҳисоблансада, аммо фосфорнинг чўкма билан сезиларли йўқолиши содир бўлади (27,54% P₂O₅). Пропил спирти мақбул кўрсаткичларни таъминлайди – 87,68% CaO, 96,66% MgO, 76,67% Fe₂O₃, 77,82% Al₂O₃, 87,09% SO₃ ва 64,9% F, аммо бир вақтнинг ўзида фосфор йўқолиш даражаси юқори бўлади. ЭФКдан кўшимча компонентларни йўқотиш борасида этил спирти ўзини яхши намоён қилди: у билан CaO; MgO; Fe₂O₃; Al₂O₃; SO₃ ва F чўкиши мос равишда 81,67%; 67,95%; 79,56%; 89,09%; 74,49% ва 61,12% ташкил этди.

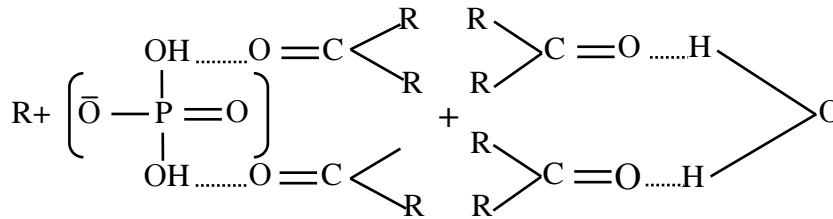
Кучсиз водород боғлари ёрдамида турғун бўлмаган комплекслар ҳосил қилиши натижасида фосфор кислотаси ацетонда яхши эрийди. Қуйидаги формуладан кўриш мумкинки, H₃PO₄ ни максимал ажратиб олиш учун 3 карра ортиқча ацетон талаб қилинади.



Комплекслар ҳосил бўлиши сольватация қилиш жараёнига ўхшаш, аммо табиати шу билан фарқланадики, диссоциацияланмаган кислота ва эритувчининг молекулалари билан комплекс ҳосил қилади. Шунинг ҳам ҳисобга олиш лозимки, агарда кислота сувли эритма кўринишида қўлланилса, ундан экстракция жараёнига элетролитик диссоциация жараёни сезиларли таъсир кўрсатади. Маълумки, H₃PO₄ ионизациянинг биринчи босқичи диссоциация бўлади:



Ундаги эриган кислота, тузлар, ва сув мувозанат ҳолатида жойлашган мураккаб системани ҳосил қилади.



Шундан келиб чиққан ҳолда, юқорида келтирилган таркибдаги сульфатсизланган ЭФКни тозалаш жараёни $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 3$ нисбатда ўрганилди. Аралашмани 30 дақиқа давомида 25°C да аралаштирилди. Чўкма ва тозаланган ЭФК таркиби, ундан ташқари компонентлар чўкиш даражаси 2-жадалда келтирилган.

2-жадвал

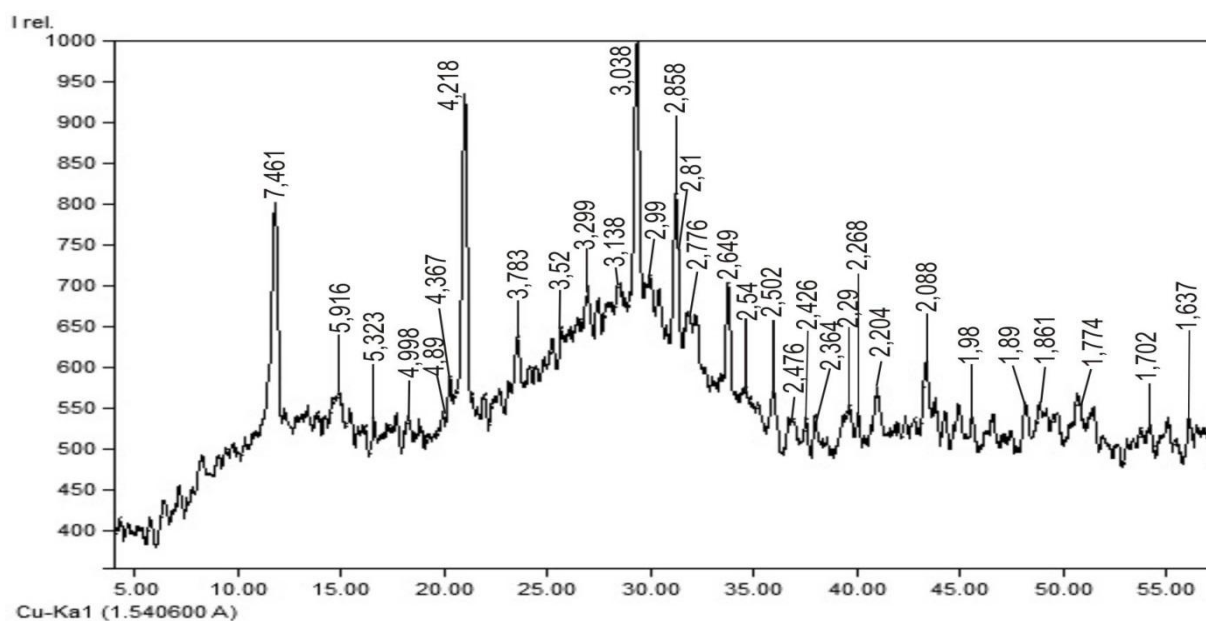
Сульфатсизланган ЭФКни ацетон ёрдамида ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 3$) қайта ишлашда чўкма ва тозаланган ЭФК, компонентлар чўкиш даражаси

P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	F
Чўкма таркиби, оғир. %						
34,22	9,58	9,95	3,26	5,12	5,10	6,25
Компонентларнинг чўкиш коэффиценти, %						
16,56	97,89	95,65	91,08	96,89	86,25	60,10
Тозаланган ва буғлатилган ЭФК таркиби, оғир. %						
35,16	0,028	0,065	0,059	0,024	0,163	0,84

Жадвалдан кўринмоқдаки, сульфатсизланган ЭФКдан таркибида сезиларли миқдорда ўзлашувчан шаклдаги фосфор, кальций, магний, темир ва алюминий – макро- ва мезоэлементларни тутган қаттиқ чўкма ажралиб чиқади, уни фосфор-кальций-магнийли (PCaMg) ўғит сифатида тавсия қилиш мумкин. Бунда P_2O_5 ; MgO ; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; SO_3 ва F чўкиш даражаси мос равишда 16,56; 97,89; 95,65; 91,08; 96,89; 86,25 ва 60,10% ни ташкил этади.

2-расмда чўкманинг рентгенограммаси келтирилган бўлиб, унда $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,218; 3,038; 3,768; 3,06; 2,426; 2,268Å), MgHPO_4 (3,06Å), AlPO_4 (2,71Å), FePO_4 (8,63; 2,54Å), $(\text{Fe,Mg})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (3,299; 3,138Å), $(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,367; 2,93; 2,776Å) ажралиб туради. Ундан ташқари кальций $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7,461; 4,367; 2,858; 2,649; 2,088Å) ва комплекс фторид тузлар кўринишида боғланган бўлади.

Тозалаш жараёнида қўлланилган ацетон енгил тикланади ва тоза порциядаги сульфатсизланган ЭФКдан қўшимчаларни йўқотиш учун фойдаланилади. Бунинг учун H_3PO_4 ва CH_3COCH_3 тутган аралашма вакуум остида (0,65 мм.рт.ст.) буғлатишга учратилди. Бу ҳолатда аввал ацетон (58°C), кейинчалик сув ҳайдалади. Улар совутгич ёрдамида конденсация қилинди ва қайта тикланган ацетон тозалаш циклига қайтарилди.



2-расм. Сульфатсизланган ЭФКдан олинган чўкма рентгеноргаммаси.

Этил спирти ва ацетон «ўрта» (78°C) ва «паст» (56°C) қайнаш ҳароратларига эгадир, яъни ортиқ даражада юқори бўлмаган, масалан эритувчининг ҳайдалишини қийинлаштирадиган сирка кислотасига (118°C) қараганда энгил ҳайдалади. Бу эса ЭФКни тозалаш учун уни ацетон билан аралашма сифатида қўллашни жуда ҳам мақбул қилади.

Шу нуқтаи назардан, сульфатсизланган ЭФКни тозалаш учун C_2H_5OH : CH_3COCH_3 оғирлик нисбати 1 : 0,35 дан 1 : 3 гача этил спирти ва ацетондан иборат аралашмалар тайёрланди.

3-жадвалда сульфатсизланган ЭФКдаги компонентларнинг чўкиш коэффициенти бўйича маълумотлар келтирилган. Ундан кўринмоқдаки, аралашмада ацетоннинг масса улуши қанчалик кўп бўлса, компонентларнинг чўкиш коэффициенти шунча юқори бўлади.

3-жадвал

Этил спирти ва ацетондан иборат аралашма ёрдамида сульфатсизланган ЭФКдаги компонентлар чўкиш коэффициенти

C_2H_5OH : CH_3COCH_3 масса нисбати	Чўкиш коэффициенти, оғир.%						
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	F
1 : 0,33	11,07	92,29	46,21	92,19	94,56	78,59	58,25
1 : 0,5	11,11	92,50	50,98	93,48	95,84	83,11	61,32
1 : 1,26	12,35	94,82	65,98	98,70	97,66	92,63	61,51
1 : 2	12,38	95,58	79,16	98,69	98,84	93,72	62,25
1 : 3	13,88	97,56	81,93	99,18	99,18	94,94	62,74

Масалан, агарда C_2H_5OH : CH_3COCH_3 = 1 : 0,33 да сульфатсизланган ЭФКдан CaO; MgO; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; SO_3 ва F ларнинг чўкиш коэффицентлари 92,29; 46,21; 92,19; 94,56; 78,59 ва 58,25% ташкил этса, унда C_2H_5OH : CH_3COCH_3 = 1 : 3 да бу қиймат 97,56; 81,93; 99,18; 99,18; 94,94 ва 62,74% га етади. Чўкма билан фосфор йўқолиши 11,07 дан 13,88% гача P_2O_5 ортади.

Гарчанд, 29,51-33,17% P_2O_5 , 11,99-12,71% CaO, 6,75-10,74% MgO, 3,70-3,89% Fe_2O_3 , 5,55-5,98% Al_2O_3 , 5,91-6,52% SO_3 ва 9,19-10,02% F тутган

чўкмалар цитрат эрувчан ва узоқ муддат таъсир қилувчи ўғит сифатида тўла яроқли ҳисобланади. Улар кристалл ва аморф шаклларда $(Ca, Mg)HPO_4$, $(Ca, Mg)SO_4$, $(Fe, Al)PO_4$, $(Ca, Mg)SiF_6$ намоён бўлган.

CH_3COCH_3 , C_2H_5OH ва H_3PO_4 дан иборат аралашма вакуум остида (0,65 мм.рт.ст.) буғлатишга учратилди. Буғлатиш жараёнида дастлаб ацетон (58°C да), сўнг спирт (80°C да) ва кейинчалик сув ҳайдалади. Улар музлатгич ёрдамида конденсация қилинди, бунда регенерация қилинган ацетон ва этил спирти ЭФКни тозалаш циклига қайтарилади. Аниқландики, ацетон, этил спирти ва қисман сувни ҳайдашда кўшимча компонентлар ва қисман фосфор беш оксидининг кўшимча равишда чўкиши содир бўлди. Бу эса ЭФК таркибини икки- ва учламчи металллар, сульфат ва фторид ионларидан максимал озод қилишни таъминлайди.

4-жадвалда вакуумли буғлатиш усулида ацетон ва спирт реэкстракция қилинганидан сўнг 45% дан юқори P_2O_5 концентрацияли тозаланган ва буғлатилган ЭФК намуналарининг таркиби келтирилган.

4-жадвал

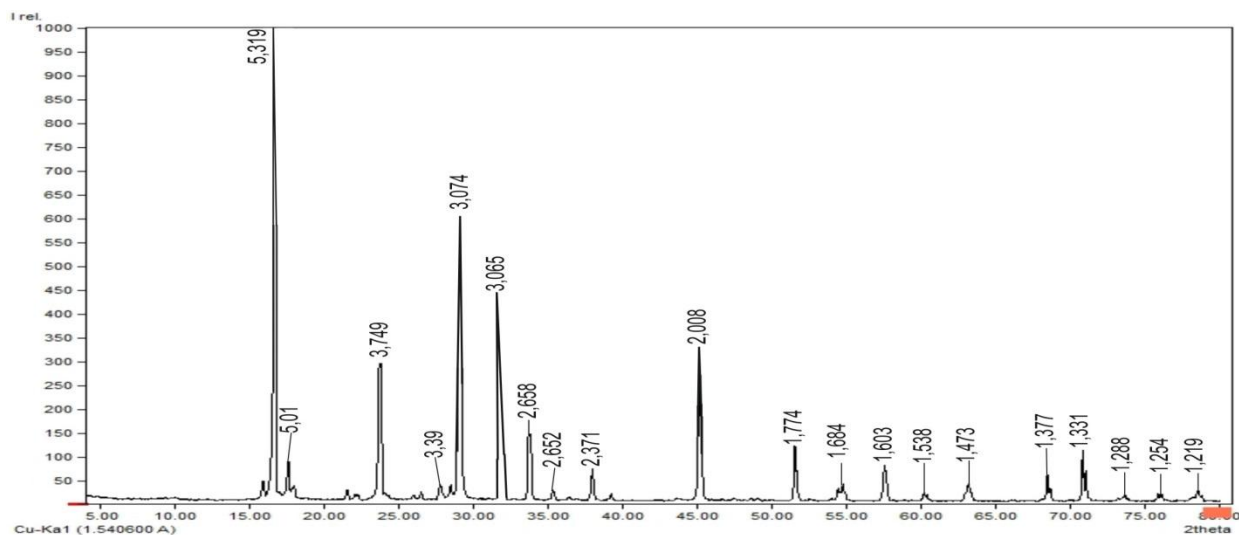
Органик эритувчиларни реэкстракция қилинганидан сўнг буғлатилган фосфор кислотаси таркиби

$C_2H_5OH : CH_3COCH_3$ масса нисбати	Компонентлар миқдори, оғир.%						
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	F
1 : 0,33	45,30	0,21	1,57	0,08	0,07	0,24	0,43
1 : 0,5	45,32	0,19	1,38	0,07	0,06	0,18	0,42
1 : 1,26	45,35	0,17	0,98	0,07	0,06	0,11	0,39
1 : 2	45,42	0,15	0,61	0,06	0,05	0,09	0,35
1 : 3	45,63	0,14	0,53	0,05	0,04	0,07	0,32

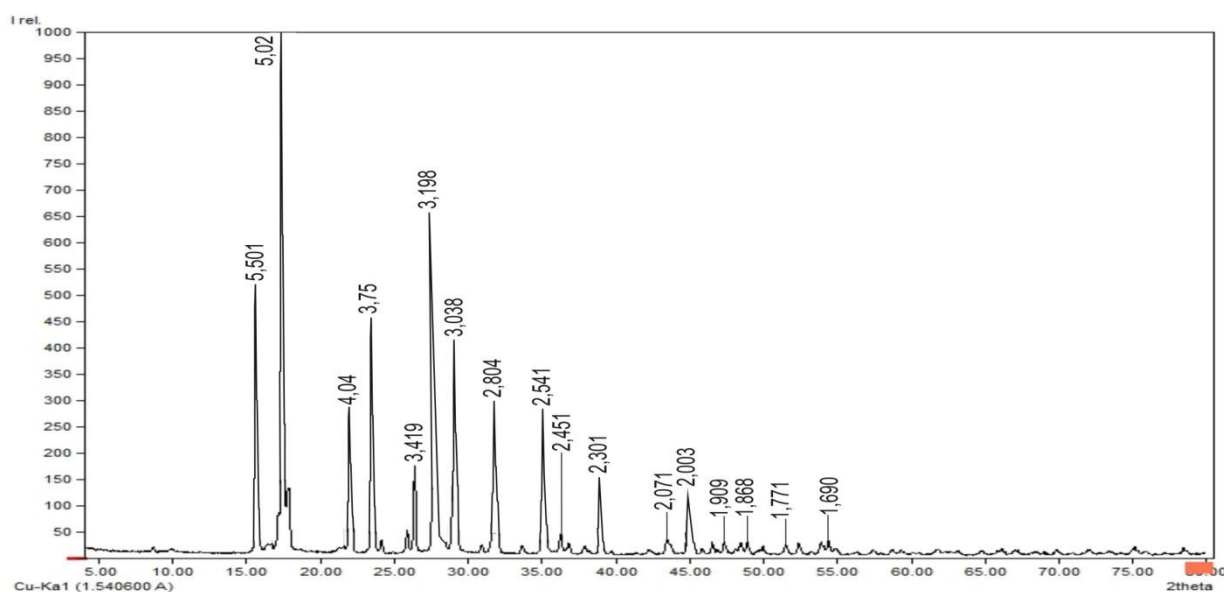
Якуний босқичда таркибида (оғир.%): 35,16% P_2O_5 , 0,028% CaO, 0,065% MgO, 0,059% Fe_2O_3 , 0,024% Al_2O_3 , 0,163% SO_3 ва 0,84% F (2-жадвал) тутган олдин сульфатсизлантирилган, тозаланган ва буғлатилган ЭФКни мос равишда МАФ ва ДАФ олиш мақсадида рН = 5,5 ва 8,5 гача аммонийлаштирилди. Аммиак йўқолишини олдини олишда аммонийлаштириш 70°C дан паст ҳароратда ўтказилди. Аммонийлаштирилган фосфат бўтқасини донадорлаш окатка усулида амалга оширилди.

Синов натижалари кўрсатдики, маҳсулотлардаги фосфор фақатгина сувда эрувчан ҳолатда бўлади. МАФ ўзининг таркибида (оғир.%): N – 12,83; $P_2O_{5\text{ўзл}}$ – 60,81 ва доналар мустаҳкамлиги 2,70 МПа. ДАФ таркибида 19,26% N ва 53,64% $P_2O_{5\text{ўзл}}$ ва унинг доналар мустаҳкамлиги – 2,98 МПа. Улар ГОСТ 18918-85 (МАФ – 12% N ва 52% $P_2O_{5\text{ўзл}}$ дан кам эмас) ва ТУ 113-08-537-83 (ДАФ – 18% N ва 48% $P_2O_{5\text{ўзл}}$ дан кам эмас) талабларига тўла жавоб беради.

Аммоний фосфати намуналарининг тузли таркиби аниқланди (3 ва 4-расмлар). МАФ рентгенограммасида 5,319; 3,749; 3,074; 3,065; 2,658; 2,652; 2,008; 1,774; 1,684; 1,603; 1,538; 1,473; 1,377; 1,331; 1,289; 1,254 ва 1,218 Å каби дифракцион максимумлари аниқ намоён бўлиб, $NH_4H_2PO_4$ га тегишли бўлади.



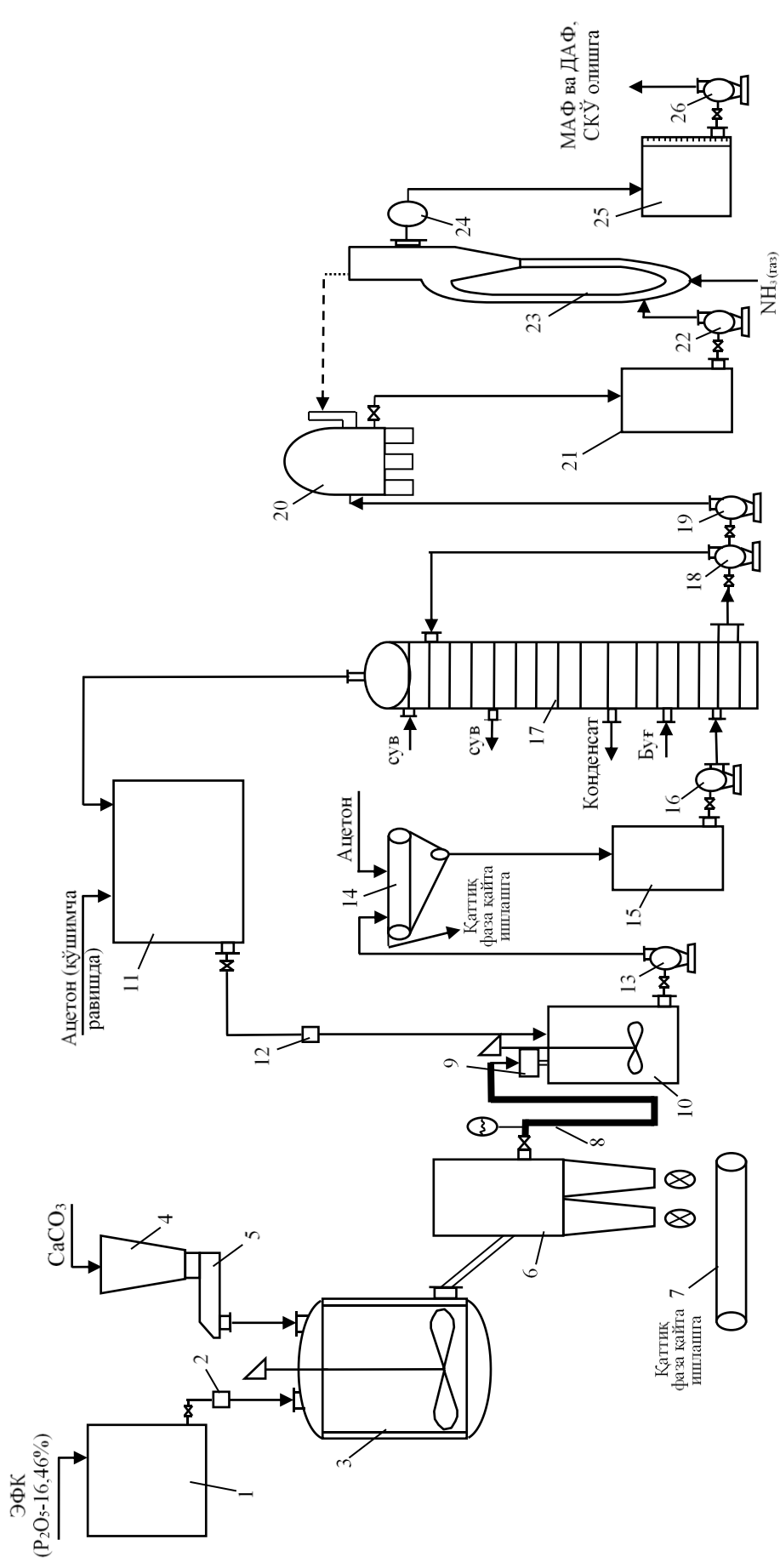
3-расм. Тозаланган ЭФКдан олинган МАФ намунаси рентгенограммаси.



4-расм. Тозаланган ЭФКдан олинган ДАФ намунаси рентгенограммаси.

Штрихдиаграммада 5,01; 3,39Å чизиқлари пайдо бўлиши маҳсулотда $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ҳосил бўлганлигидан далолат беради. МАФ намунасидан фарқли ўларок, ДАФ рентгенограммасида бошқача ҳолатни кузатамиз (4-расм). Бу ерда фақатгина $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ чўққилари намоён бўлган, унга 5,501; 5,502; 4,04; 3,75; 4,419; 3,198; 3,038; 2,804; 2,541; 2,451; 2,301; 2,071; 2,003; 1,909; 1,868; 1,690Å дифракцион максимумларини кўрсатиб ўтиш мумкин.

Тўртинчи боб «Аммоний фосфатлари ва суюқ комплекс ўғитлари ишлаб чиқариши учун Қизилкум фосфор кислотаси тозалаш технологиясининг технологик синовлари» ЭФКни тозалаш ҳамда МАФ ва ДАФ олиш жараёнларининг «Электрокимёзавад» ҚК-АЖ нинг тажриба қурилмасида синов натижалари, тавсия этилган технологик тизими ва ҳисобланган моддий баланси, ундан ташқари тахминий техник-иқтисодий кўрсаткичлари келтирилган. 5-расмда юқори маркали МАФ ва ДАФ ишлаб чиқариши учун ЭФКни сульфатсизлантириш ва тозалаш жараёнларининг технологик тизими келтирилган.



5-расм. МАФ ва ДАФ ишлаб чиқариши учун Қизилқум ЭФҚсини тозалаш жараёнини технологик тизими:

1 - ЭФҚ учун саклагич; 2 - сарфлагич; 3 - реактор-аралаштиргич; 4 - охак учун сарфлагичли бункер; 5 - шнекли дозатор; 6 - тиндиргич; 7 - лентали транспортер; 8 - сифон; 9 - сарфлагич; 10 - реактор-экстрактор; 11 - ацетон учун босимли бак; 12 - сарфлагич; 13 - насос; 14 - лентали вакум-фильтр; 15 - мицелла учун йиғгич; 16 - насос; 17 - ректификацион колонна; 18, 19 - герметик циркуляцион насослар; 20 - дистилляция куб; 21 - буғлагилган, тозаланган ЭФҚ учун йиғгич; 22 - насос; 23 - аппарат САИ (тезор аммонийлаштиргич-буғлаггич); 24 - потенциометр; 25 - улчовли йиғгич; 26 - МАФ ва ДАФ бўтқаларини ташиш учун насос, кейинчалик маълум технология бўйича куригиш ва дондорлаш.

Жараённинг асосий босқичлари сифатида ЭФКни кальций карбонати билан сульфатсизлантириш, гипсли шламни ажратиш, кислотани ацетон билан чуқур тозалаш, чўкмаларни ажратиш, эритувчини ҳайдаш, тозаланган ЭФКни буғлатиш, буғлатилган кислотани аммонийлаштириш орқали МАФ, ДАФ ва СКЎ олиш ҳисобланади.

Лаборатория тажрибалари натижалари асосида жараённинг мақбул технологик параметрлари аниқланди. Тозаланган, буғлатилган ЭФКдан МАФ ва ДАФ ишлаб чиқаришнинг моддий баланси ҳисобланди.

Янги турдаги юқори маркали аммоний фосфатларини ишлаб чиқаришнинг техник-иқтисодий кўрсаткичлари ҳисобланди. Бунда уларнинг таннари $N : P_2O_5 = 12 : 53$ маркали («Аmmofos-Махам» АЖ) озуқа аммоний фосфати (ОАФ) таннари билан солиштирилди, унинг нархи 5 279 094 сўм. Кўрсатдики, ОАФ даги 1 тонна озуқа компонентлар (NP) таннари 8 119 246 сўмни ташкил этади, тавсия этилган МАФ ва ДАФ да бу кўрсаткич 6 439 871 ва 6 451 715 сўм, яъни 1,3 баробар арзондир.

«Электрокимёзавад» ҚК-АЖ тажриба қурилмасида маркали аммоний фосфатлар ёки суюқ комплекс ўғитлар олиш учун Қизилқум ЭФКсини кальцийли минераллар ва ацетон ёрдамида тозалаш технологиясининг синовлари ўтказилди. Тажриба қурилмасида олинган МАФ ва ДАФ таркиби, лаборатория шароитларида олинган маҳсулотлар таркибига жуда яқиндир.

$N : P_2O_5 = 1:0,5; 1:0,7; 1:1$ ва $N : P_2O_5 : K_2O = 1:0,5:0,3; 1:0,7:0,5; 1:1:1$ оғирлик нисбатларда тозаланган ва 35% P_2O_5 гача буғлатилган фосфор кислотаси, NH_4NO_3 , $CO(NH_2)_2$, КАС-32 эритмаси ва КС1 асосида суюқ NP-ва NPK-ўғитларнинг мувозанатлаштирилган таркиблари ишлаб чиқилди. Бунинг учун буғлатилган ЭФКни 70°C дан юқори бўлмаган ҳароратда pH=6,5 гача газсимон аммиак билан нейтралланди. Энг кўп миқдордаги озуқа компонентларга $CO(NH_2)_2$, энг кам миқдордаги КАС-32 асосида тайёрланган СКЎлар эга бўлган.

$N : P_2O_5$ нисбатга боғлиқ равишда NH_4NO_3 , $CO(NH_2)_2$, КАС-32 эритмаси учун СКЎ намуналари таркиби 21,14% N, 10,57-15,22% $P_2O_{5\text{умум.}}$, $P_2O_{5\text{сув.эрув.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 100\%$; 16,38-24,16% N, 12,08-16,38% $P_2O_{5\text{умум.}}$, $P_2O_{5\text{сув.эрув.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 100$ ва 14,88-20,32% N, 10,16-14,88% $P_2O_{5\text{умум.}}$, $P_2O_{5\text{сув.эрув.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 100\%$.

NH_4NO_3 қўлланилганда, NPK-композиция маркасига боғлиқ равишда озуқа компонентлар ($N+P_2O_5+K_2O$) суммаси 34,42-36,42%, улардан 12,14-19,12% N, 5,74-12,14% K_2O ва 9,56-12,14% $P_2O_{5\text{умум.}}$, бу ерда $P_2O_{5\text{ўзл.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}}$ – 99,83-99,89 ва $P_2O_{5\text{сув.эрув.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 99,73-99,78\%$ ташкил этади.

Карбамид қўлланилганда, маҳсулотларда $N+P_2O_5+K_2O$ умумий суммаси 38,19-38,88%, улардан 12,87 дан 21,87% гача N, 6,47 дан 12,87% гача K_2O ва 10,78 дан 12,87% гача $P_2O_{5\text{умум.}}$, ундан $P_2O_{5\text{ўзл.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 99,81-99,88\%$ ва $P_2O_{5\text{сув.эрув.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 99,75-99,78\%$ ташкил этади.

КАС-32 эритмаси қўлланилганида ушбу кўрсаткичлар уч компонентли ўғитларда 33,19-35,76%, улардан 11,92-18,44% N, 5,53-11,92% K_2O , 9,22-11,92% $P_2O_{5\text{умум.}}$ ундан $P_2O_{5\text{ўзл.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 99,85-99,93\%$ ва $P_2O_{5\text{сув.эрув.}}$: $P_2O_{5\text{умум.}} = 99,76-99,80\%$ ташкил этади.

Кўрсатдики, улар энгил оқувчан, иссиқ климат шароитларида кам учувчанликка эга бўлиб, ўзининг физик-кимёвий хоссаларини ёмонлаштирмасдан узоқ вақт сақлаши мумкин.

ХУЛОСА

Диссертация иши бажарилишида олинган асосий илмий ва амалий натижалар куйидагича:

1. Қизилқум ЭФКсини (18% P_2O_5) органик эритувчилар билан тозалаш жараёни ўрганилди. Тозалашнинг мақбул шароитлари топилди: $H_3PO_4 : CH_3COOH = 1 : 4$ оғирлик нисбати, аралаштириш давомийлиги – 30 дақиқа ва жараён ҳарорати – $25^\circ C$. Бунда ЭФКнинг сульфат ионлари жуда қийин тозаланади – атиги 13,75-23,62%.

2. $Ca(OH)_2$ ва $CaCO_3$, таркибида 20% гача $CaO_{эркин}$ тугган МОК-26 қўллаш орқали сульфат ионларини олдиндан сульфатсизлантириш амалга оширилди. 125 %-ли меъёрдаги $CaCO_3$ қўлланилганда SO_3 нинг максимал чўкиш коэффициенти (85,65%) таъминланади. Сульфатсизланган ЭФК уч карра ортиқча миқдордаги ацетон билан чуқур тозалаш ўтказилди, бунда фосфор кислотаси етарлича тўлиқ тозаланади.

3. Аниқландики, ацетон ва қисман сувни буғлатишда иккиламчи ва учламчи металллар, сульфатли ва фторидли ионларнинг янада қўшимча равишда йўқотилиши, шу орқали юқори маркали аммоний фосфатлари ишлаб чиқариши учун тўла яроқли бўлган 35% P_2O_5 концентрацияга эга фосфор кислотасини олиш таъминланади.

4. Сульфатсизланган ЭФКни тозалаш учун $C_2H_5OH : CH_3COCH_3 = 1 : 0,35$ дан 1 : 3 гача оғирлик нисбатларда этил спирти ва ацетондан иборат аралашма тайёрланди. Тозалашда кристалл ва аморф шаклларга эга бўлган $(Ca, Mg)HPO_4$, $(Ca, Mg)SO_4$, $(Fe, Al)PO_4$, $(Ca, Mg)SiF_6$ тузлардан иборат чўкма тушади.

5. Кўрсатдики, тозаланган, буғлатилган ЭФК (35% P_2O_5) дан N: $P_2O_5 = 13:61$ ва 19:54 маркалардаги МАФ ва ДАФ олинди. Бундай кўрсаткичларга эга маҳсулотлар юқори талаб билан фойдаланилади. Ушбу маҳсулотларда фосфор фақатгина сувда эрувчан ҳолатда бўлади.

6. Тозаланган аммофос суспензияси ($pH=6,5$), NH_4NO_3 , $CO(NH_2)_2$, КАС-32 эритмаси ва КС1 асосида суяқ NP- ва NPK-ўғитларнинг мувозанатлаштирилган таркиблари ишлаб чиқилди. Улар энгил оқувчан, иссиқ климат шароитларида кам учувчанликка эга бўлиб, ўзининг физик-кимёвий хоссаларини ёмонлаштирмасдан узоқ вақт сақланиши мумкин.

7. ЭФКни сульфатсизлантириш ва тозалаш ҳамда юқори маркали аммоний фосфатларни олишнинг технологик тизими тавсия этилди. Жараённинг мақбул технологик параметрлари ишлаб чиқилди. МАФ ва ДАФ ишлаб чиқаришининг моддий баланси ҳисобланди. N: $P_2O_5 = 13:61$ ва 19:54 маркалардаги МАФ ва ДАФ таннархи N: $P_2O_5 = 12 : 53$ маргадаги ОАФ (озуқа аммоний фосфати) таннархидан 1,3 баробар арзон бўлади.

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

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КАРШИЕВ БЕКЗОД НОСИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ КЫЗЫЛКУМСКОЙ
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА ФОСФАТОВ АММОНИЯ И ЖИДКИХ
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ**

02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе

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

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2021.2.PhD/Т2235 Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

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

Научный руководитель:

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Кучаров Бахром Хайриевич

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Умиров Фарход Эргашович

доктор технических наук, доцент

Ведущая организация:

Наманганский инженерно-технологический институт

Защита состоится «10» декабря 2021 года в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за №17, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «26» ноября 2021 года (реестр протокола рассылки №17 от «26» ноября 2021 года).

Закиров Б.С.

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

Салиханова Д.С.

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

Намазов Ш.С.

Председатель Научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мировом масштабе увеличение потребности в чистых фосфорных кислотах, растущая стоимость термической фосфорной кислоты, обуславливают необходимость интенсивного развития исследований и опытно-промышленных разработок, связанных с глубокой очисткой экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). ЭФК, в отличие от термической кислоты, без очистки может быть использована только для производства ограниченного ряда продуктов (технических солей). Поэтому разработка технологии глубокой очистки ЭФК является весьма актуальной, экономически целесообразной и востребованной в связи с непрерывным ростом её производства.

В мире ведутся научные исследования по очистке ЭФК от одной или нескольких примесей с применением методов: сорбции, органической экстракции, кристаллизации, осаждения примесей в виде малорастворимых солей, осаждение примесей при нейтрализации ЭФК. В этом аспекте при разработке способа очистки ЭФК из низкокачественного фосфатного сырья от сопутствующих примесей в замкнутом цикле уделяется особое внимание выполнению следующих научно-технических решений: исследование и подбор наиболее доступных и эффективных органических растворителей; нахождение оптимальных условий осаждения примесных компонентов; разработка технологии очистки ЭФК органическими растворителями и получения на её основе моноаммонийфосфата (МАФ) и диаммонийфосфата (ДАФ), жидких комплексных удобрений (ЖКУ).

В Республике на основе реализации широкомасштабных мероприятий достигаются определенные научные и практические результаты по очистке ЭФК и получение на её основе различных чистых фосфорных солей. В третьем направлении Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, предусмотренной в 2017-2021гг. отмечены важные задачи, направленные на «...развитие высокотехнологичных перерабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов...»¹. В этом плане важное значение имеет разработка технологии очистки ЭФК от посторонних примесей и получения МАФ, ДАФ и ЖКУ, так необходимых для капельного орошения.

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 дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», ПП-4919 от 11 декабря 2020 года «О мерах по возмещению части затрат сельскохозяйственных

¹Указ Президента Республики Узбекистан «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

производителей на внедрение водосберегающих технологий», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В литературе имеются сведения о способах очистки ЭФК от примесей с использованием различных методов – выпаривания, осаждения, ионообменная очистка, сорбционный способ с применением адсорбентов, охлаждения и кристаллизации, органическая экстракция (Кочетков С.П., Бушуев Н.Н., Кармышов В.Ф., Искулов В.Ф., Злобина Е.П., Смирнов Н.Н., Namza Wiem, Хужамкулов С.З., Гафуров К., Мирзакулов Х.Ч., Беглов, Б.М., Хромов С.В., Рашева Д.А., Нурмуродов Т.И., Лембриков В.М., Дмитревский Б.А.).

Каждый из этих методов имеет определенные достоинства и недостатки. Это узкая избирательность к некоторым группам примесей, поэтому для достижения требуемой чистоты часто приходится прибегать к различным сочетаниям этих методов. Наиболее эффективный путь очистки ЭФК от нежелательных примесей – экстракция с помощью органических растворителей. С 1995 года на ОАО "Воскресенский НИУИФ" (Россия) начато опытно-промышленное производство очищенной ЭФК с применением трибутилфосфата (ТБФ). Технология состоит из этапов: I – концентрирование; II – обессульфачивание; III – осветление; IV – очистка органическим экстрагентом; V – концентрирование и отдувка соединений фтора (Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.). Однако имеются недостатки: утилизация промывных растворов со стадии регенерации экстрагента в рафинат, и, как следствие этого, превышение допустимых концентраций ТБФ в рафинате. Высокая стоимость ТБФ делает технологический процесс малоэкономичным. Поэтому необходим поиск доступных органических растворителей.

В наших условиях необходимо предусмотреть применение уксусной кислоты, ацетона и этилового спирта. Выбор данных растворителей диктуется тем, что они производятся в Республике. И главное, эти органические экстрагенты легко регенерируются и возвращаются в технологический цикл очистки, то есть используются многократно. Совершенно отсутствуют сведения по очистке Кызылкумской ЭФК органическими растворителями и получение МАФ, ДАФ и ЖКУ на основе очищенной фосфорной кислоты.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Данное диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по прикладному проекту: ПЗ-20170928461 «Разработка эффективной технологии получения очищенной экстракционной фосфорной кислоты и высокомарочного фосфата аммония на её основе» (2018-2020 гг.).

Целью исследования является разработка технологии очистки Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты для получения высокомарочных фосфатов аммония и жидких комплексных удобрений.

Задачи исследования:

изучение состава и свойств ЭФК производства АО «Аmmofos-Махам». Исследование процесса удаления сульфатных ионов из Кызылкумской ЭФК с помощью кальциевых минералов;

исследование процесса очистки ЭФК с помощью уксусной кислотой в зависимости от весового соотношения $H_3PO_4:CH_3COOH$, продолжительности перемешивания и температуры. Определение состава осадков на сухую массу и выхода P_2O_5 в фосфорную кислоту;

исследование процесса очистки ЭФК с помощью ацетона и этилового спирта в зависимости от соотношения $H_3PO_4 : CH_3COCH_3$ и $H_3PO_4 : C_2H_5OH : CH_3COCH_3$. Определение состава осадков и выхода P_2O_5 в фосфорную кислоту;

исследование процессов отгонки органических растворителей и концентрирования очищенной ЭФК методом выпаривания. Изучение физико-химических свойств образцов очищенной, упаренной ЭФК;

исследование процесса получения МАФ и ДАФ путем нейтрализации очищенной, упаренной ЭФК газообразным аммиаком до рН = 5,5 и 8,5;

установление солевого состава фосфатов аммония рентгенографическим методом исследования. Исследование процесса переработки очищенной, упаренной ЭФК в ЖКУ;

разработка технологической схемы и составление материального баланса процесса очистки ЭФК с получением МАФ, ДАФ и ЖКУ;

апробация технологии очистки ЭФК и получения фосфатов аммония. Проведение технико-экономических расчетов о целесообразности организации производства очищенной ЭФК и высокомарочных фосфатов аммония.

Объектом исследования является экстракционная фосфорная кислота, ацетон, уксусная кислота, этиловый спирт, осадок, очищенная фосфорная кислота, аммиак, моно- и диаммонийфосфаты, азотные и калийные соли, жидкие комплексные удобрения.

Предметом исследования состоит из процессов жидкостной очистки ЭФК органическими растворителями и переработки очищенной кислоты на моно- и диаммонийфосфаты, жидкие комплексные удобрения.

Методы исследования. В диссертационном исследовании использованы химический, физико-химический (реологические свойства, температура кристаллизации, упругость паров, электропроводность) и рентгенографический методы анализа.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

определены оптимальные условия обессульфачивания ЭФК кальциевыми минералами – гидроксидом и карбонатом кальция, мытым обожженным концентратом, содержащим свободный оксид кальция;

установлено, что ацетон и этиловый спирт при очистке ЭФК работают по двум механизмам: гидратносолюватному и механизму химического взаимодействия;

доказано, что для максимального извлечения фосфорной кислоты необходим не менее трёхкратный избыток органического растворителя;

установлен химический и вещественный состав образующихся осадков, состоящих из сульфата кальция, фосфатов кальция, магния, полуторных окислов и комплексных солей при обессульфачивании и глубокой очистке ЭФК органическими растворителями;

разработаны оптимальные технологические параметры, при которых обеспечиваются глубокая очистка фосфорной кислоты ацетоном и получение МАФ и ДАФ марок $N : P_2O_5 = 13 : 61$ и $19 : 54$, отвечающих требованиям сельского хозяйства для капельного орошения;

разработана технология глубокой очистки Кызылкумской ЭФК органическими растворителями и получения высокомарочных фосфатов аммония, отвечающих требованиям капельного орошения.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны способ обессульфачивания и очистки Кызылкумской ЭФК органическими растворителями и получение на основе очищенной фосфорной кислоты высокомарочных МАФ и ДАФ, а также жидких комплексных удобрений;

разработаны уравновешенные составы жидких NP- и NPK-удобрений на основе очищенной аммофосной суспензии, нитрата аммония, раствора КАС-32, карбамида и хлорида калия.

Достоверность результатов исследования. Результаты химического и физико-химического анализа подтверждены лабораторными экспериментами и опытно-промышленными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования определяется тем, что они заложили основу для создания способа очистки Кызылкумской ЭФК органическими растворителями, получения высокомарочных фосфатов аммония и жидких комплексных удобрений, отвечающих требованиям сельского хозяйства для капельного орошения, тепличных хозяйств (в том числе в садах, ягодниках, виноградниках и для других культур).

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что разработанные технологии обеспечивают чистой фосфорной кислотой производства различных фосфорсодержащих солей, шламы, образующиеся после очистки фосфорной кислоты применяются в качестве фосфорно-магниевое удобрения пролонгированного действия, а органический растворитель, используемый в процессе очистки, легко восстанавливается и используется многократно.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологии очистки Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты и получения высокомарочных фосфатов аммония:

технология очистки Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты с помощью карбоната кальция и органического растворителя с получением высокомарочных фосфатов аммония включена в перечень перспективных разработок для реализации на СП-АО «Электрокимёзавод» (справка СП-АО «Электрокимёзавод» от 10 сентября 2021 года № 87). В результате появилась возможность значительно улучшить качество фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений на её основе;

технология очистки Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты с помощью карбоната кальция и аммиака, с получением высокомарочных фосфатов аммония, включена в перечень перспективных разработок для реализации на СП-АО «Электрокимёзавод» (справка СП-АО «Электрокимёзавод» от 10 сентября 2021 года №87). В результате дано возможность получения высокомарочных моно- и диаммонийфосфата, а также жидких комплексных удобрений, вполне отвечающих требованиям сельского хозяйства для капельного орошения.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 2 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 2 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 105 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе «**Экстракционная фосфорная кислота и методы её очистки**» приводится обзор, в котором дано состояние мирового производства термической и очищенной ЭФК, а также области их применения. Рассмотрены различные методы очистки – обесфторивание фосфорной кислоты методом упаривания, охлаждение и кристаллизации, ионообменная и сорбционная, осадительные методы очистки.

Проанализированы работы по очистке ЭФК различными органическими растворителями. Анализ опубликованных работ позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Характеристика исходных материалов и физико-химические методы исследования»** приведены данные о сырье и реактивах, использованных при выполнении экспериментов, даны методы проведения химических и физико-химического анализа образцов.

Для проведения экспериментов взяты две марки ЭФК производства АО «Аmmofos-Махам» состава (вес. %):

1) 18,23 P₂O₅; 0,60 CaO; 0,38 MgO; 0,48 Al₂O₃; 0,35 Fe₂O₃; 0,23 SO₃.

2) 18,40 P₂O₅; 0,21 CaO; 0,30 MgO; 0,51 Al₂O₃; 0,41 Fe₂O₃; 2,05 SO₃.

Изучены физико-химические свойства ЭФК (плотность, вязкость, давление насыщенных паров). В качестве реагентов для её очистки использованы уксусная кислота (99,5%), ацетон (99,5%) и этиловый спирт (96%). В качестве образцов для сравнения были выбраны пропиловый, изопропиловый и изобутиловый спирты марки “ч”. Для нейтрализации очищенной ЭФК с целью получения моно- (МАФ) и диаммонийфосфата (ДАФ), жидких комплексных удобрений (ЖКУ) использован 100 %-ный NH₃.

Химический анализ сырья, осадков, очищенной фосфорной кислоты, МАФ, ДАФ и ЖКУ на содержание различных компонентов проводили по известным методикам. Измерение величины рН 10 %-ных водных суспензий осуществляли на иономере И-130М с точностью до 0,05 единиц рН. Прочность гранул удобрений в соответствии с ГОСТом 21560.2-82.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, пр-во Япония). Идентификация минеральных фаз производилась с использованием базы данных 2013 International Centre for Diffraction Data.

Третья глава диссертации **«Очистка Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты с помощью органических растворителей»** посвящена изучению процессов обессульфачивания и глубокой очистке ЭФК органическими растворителями и аммиаком. Первоначальной задачей явилась очистка ЭФК с содержанием 18,23% P₂O₅ и 0,23% SO₃ (марка - 1), то есть с минимальным содержанием сульфатных ионов. Процесс очистки проводили в зависимости от массового соотношения H₃PO₄ : CH₃COOH (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5), температуры (25; 30; 40; 50; 60; 70°C) и продолжительности перемешивания (5; 10; 30; 60; 120 минут). После процесса смешения, выпадающие осадки отделяли на воронке Бюхнера с использованием колбы Бунзена при разряжении 0,65 мм рт. ст. через один слой фильтровальной бумаги «белая» лента. Осадок на фильтре промывали уксусной кислотой и высушивали при 100-105°C. Высушенный осадок анализировали на содержание различных компонентов. Коэффициент осаждения того или иного компонента рассчитывали по их содержанию в осадке по отношению к содержанию в кислоте.

Оптимальным соотношением H₃PO₄ : CH₃COOH можно считать 1 : 4. При меньших не обеспечивается достаточное удаление примесей из состава ЭФК, а при большем разведении процесс неэкономичен. Оптимальное время взаимодействия ЭФК с органической кислотой составляет 30 минут. При продолжительности обработки менее 30 минут не происходит достаточное удаление примесных компонентов. Дальнейшее увеличение времени, хотя

приводит к существенному повышению степени осаждения CaO, Fe₂O₃ и SO₃, но не снижает осаждения MgO и Al₂O₃. Повышение температуры процесса выщелачивания от 25 до 70°C с одной стороны позволяет повысить степень осаждения CaO и Al₂O₃, но с другой приводит к значительному снижению эффективности осаждения MgO и SO₃.

Таким образом, при оптимальных условиях: массовое соотношение H₃PO₄ : CH₃COOH = 1 : 4, продолжительность перемешивания – 30 минут и температура процесса – 25°C экстракционная фосфорная кислота состав (вес. %): 18,23 P₂O₅; 0,60 CaO; 0,38 MgO; 0,48 Al₂O₃; 0,35 Fe₂O₃; 0,23 SO₃ очищается от CaO; MgO; Al₂O₃; Fe₂O₃ и SO₃ на 69,29; 79,44; 81,41; 82,9 и 85,66%, соответственно. При этом 10,41% пятиокси фосфора от общего содержания в исходной кислоте связывается в виде солей.

При этом состав высушенного осадка выглядит: 40,55% P₂O₅, 8,47% CaO, 3,91% MgO, 6,52% Al₂O₃, 4,95% Fe₂O₃, 2,49% SO₃ и может использоваться в качестве концентрированного, фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия.

Далее в качестве объекта была использована ЭФК марки -2, то есть имеющая значительное количество сульфатных ионов. Оптимальным соотношением H₃PO₄ : CH₃COOH является 1 : 4, при котором с осадком удаляется 71,52% CaO, 69,89% MgO, 77,69% Fe₂O₃, 79,06% Al₂O₃, 21,54% SO₃. Однако, что независимо от соотношения H₃PO₄:CH₃COOH, температуры и времени перемешивания сульфатные ионы ЭФК очищаются очень плохо (всего 13,75-23,62%).

Поэтому первоначальным этапом явилось обессульфачивание ЭФК состава (вес. %): P₂O₅ – 16,46; CaO – 0,052; MgO – 1,11; SO₃ – 2,98; Fe₂O₃ – 0,28; Al₂O₃ – 0,42; F – 0,99. Промышленный способ удаления сульфатов из ЭФК – это обработка её природным кальцийсодержащим материалом или фосфоритным минералом. В качестве осадителей сульфатных ионов в исходной кислоте применены Ca(OH)₂ (64,5% CaO, 24,98% CO₂) и CaCO₃ (55,72% CaO, 43,78% CO₂), а также МОК-26 (26% P₂O₅), имеющий в своем составе 20% CaO_{своб.}.

С целью определения оптимальных условий очистки ЭФК от сульфатных ионов эксперименты проводили в диапазоне нормы осадителей 100-150% от стехиометрии для связывания H₂SO₄ в CaSO₄. Длительность обессульфачивания – 15 минут. По истечении времени содержимое реактора отстаивали в течение 30 минут при 60-65°C. Далее обессульфаченную ЭФК отделяли от осадка методом фильтрования, затем анализировали. Степень обессульфачивания рассчитывали согласно уравнению:

$$\omega(SO_3) = \frac{m_{\text{осаж}}(SO_3)}{m_{\text{ЭФК}}(SO_3)} \cdot 100\%$$

где, $\omega_{SO_3\text{своб}}$ - массовая доля свободной SO₃ в осветленной части ЭФК; $\omega_{SO_3\text{ЭФК}}$ - массовая доля свободной SO₃ в исходной ЭФК.

Полученные результаты приведены на рисунке 1.

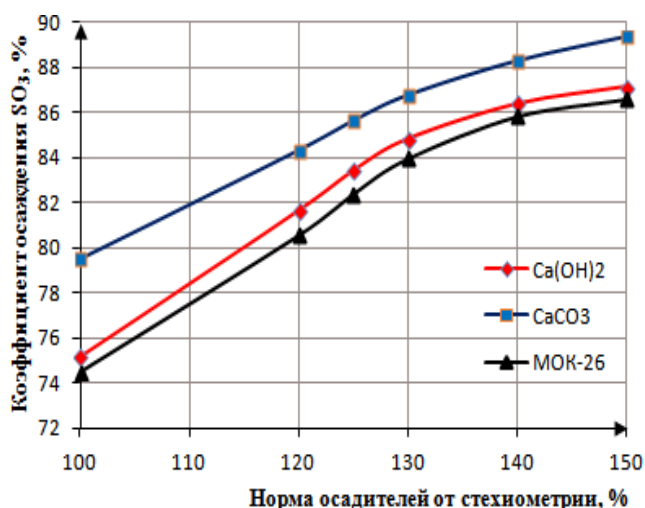


Рис. 1 – Коэффициент обессульфачивания ЭФК в зависимости от вида и нормы осадителей.

Из рис. 1 видно, что по мере увеличения нормы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от 100 до 150% степень осаждения SO_3 повышается с 75,15 до 86,74%, CaCO_3 с 79,52 до 89,57% и МОК-26 с 74,46 до 87,57%. При этом осаждаются и другие компоненты. Так, с применением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – коэффициент осаждения ($K_{\text{осаж.}}$) CaO ; MgO ; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 и F составляют 66-79,77; 31,26-38,79; 5,06-8,60; 6,45-9,42 и 1,24-7,38%, CaCO_3 – 69,08-82,17; 23,33-38,7; 7,14-8,43; 9,05-10,69 и 1,26-6,38%, МОК-26 –

71,58-82,93; 1,11-4,87; 7,77-15,42; 7,1-9,96 и 2,35-3,21%, соответственно.

Увеличение нормы осадителей, естественно, приводит к дальнейшему повышению коэффициента осаждения ($K_{\text{осаж.}}$) сульфатного иона. Выбор 125 %-ной нормы вызвано также тем, что при её уменьшении снижается коэффициент осаждения SO_3 . Высокая норма приводит к увеличению содержания CaO в кислоте до 1,33%, что за собой влечет необходимость её обескальцинации. В плане обессульфачивания фосфорной кислоты CaCO_3 даёт наибольший эффект (85,65%), остальные компоненты P_2O_5 – 10,72%, CaO – 73,54%, MgO – 33,66%, Fe_2O_3 – 7,77%, Al_2O_3 – 9,67% и F – 4,27%.

При этом состав осадка выглядит следующим образом (вес. %): P_2O_5 – 22,12, CaO – 24,51, MgO – 4,69, SO_3 – 32,01, F – 0,53. Он представлен в виде дигидрата сульфата кальция, фосфатов кальция, магния и фторида кальция. Его вполне можно применить в качестве фосфорного удобрения, т.к. по содержанию фосфора приравнивается к простому суперфосфату.

После обессульфачивания и отделения гипсового шлама получена осветленная ЭФК состава (вес.%): P_2O_5 – 18,42, CaO – 0,50, MgO – 0,83, Fe_2O_3 – 0,26, Al_2O_3 – 0,38, SO_3 – 0,50 и F – 0,95, что стала объектом дальнейшего процесса очистки органическими растворителями.

Далее осуществлена более глубокая очистка этой обессульфаченной ЭФК от примесей с применением различных, по химическому составу и строению, органических растворителей (ОР).

Опыты по очистке проводились в колбе, снабженной мешалкой с затвором из вазелинового масла. Навеска обессульфаченной ЭФК перемешивалась с ОР при соотношении H_3PO_4 : ОР = 1 : 3 и температуре 25°C в течение 30 мин. При этом выпадали желеподобные осадки, которые отделяли фильтрованием через один слой фильтровальной бумаги «белая» лента. Осадок на фильтре промывали ацетоном и сушили при 100-105°C. Высушенный осадок анализировали на содержание компонентов. Степень осаждения (%) того или иного компонента рассчитывали по их содержанию в осадке по отношению к содержанию в кислоте (табл. 1).

Таблица 1

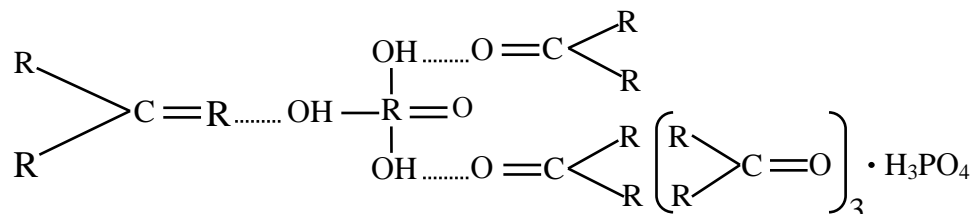
Коэффициент осаждения компонентов из обессульфаченной ЭФК с помощью органических растворителей

Название растворителя	Коэффициент осаждения, вес. %						
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	F
Пропиловый спирт	23,43	87,68	96,66	76,67	77,82	87,09	64,90
Изпропиловый спирт	27,54	94,19	97,58	88,83	93,88	83,70	68,47
Изобутиловый спирт	1,98	7,08	7,47	6,13	5,91	6,31	4,99
Этиловый спирт	7,97	81,67	67,95	79,56	89,09	74,49	61,12
Ацетон	16,56	97,89	95,65	91,08	96,89	86,25	60,10

Из данных следует, что изобутиловый спирт осаждает нежелательные примеси значительно хуже (7,08% CaO, 7,47% MgO, 6,13% Fe₂O₃, 5,91% Al₂O₃, 6,31% SO₃ и 4,99% F), чем либо другие ОР. В качестве эффективного осадителя можно рекомендовать ацетон (степень осаждения: CaO - 97,89%, MgO - 95,65%, Fe₂O₃ - 91,08%, Al₂O₃ - 96,89%, SO₃ - 86,25% и F - 60,1%).

Хотя по отношению к MgO и F (97,58 и 68,47%) лучшим считается изопропиловый спирт, но в этом случае происходит значительная потеря фосфора с осадком (27,54% P₂O₅). Пропиловый спирт обеспечивает приемлемые показатели – 87,68% CaO, 96,66% MgO, 76,67% Fe₂O₃, 77,82% Al₂O₃, 87,09% SO₃ и 64,9% F, одновременно степень потерь фосфора также высока – 23,43% P₂O₅. В плане удаления примесных компонентов из ЭФК, этиловый спирт также хорошо зарекомендовал себя при ней степень осаждения CaO; MgO; Fe₂O₃; Al₂O₃; SO₃ и F составляют 81,67%; 67,95%; 79,56%; 89,09%; 74,49% и 61,12%, соответственно.

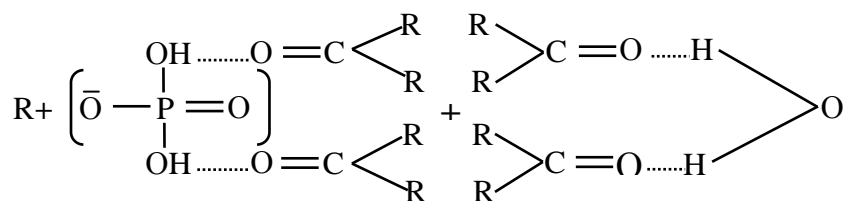
Фосфорная кислота хорошо растворяется в ацетоне вследствие образования нестойких комплексов с помощью слабых водородных связей. Из ниже приведенной формулы видно, что для максимального извлечения H₃PO₄ необходим 3-х кратный избыток растворителя:



Процесс образования комплексов подобен процессу сольватации, но отличается от него природой тем, что комплексы образуются недиссоциированными молекулами кислоты и растворителя. Необходимо учитывать, что если используется кислота в виде водного раствора, то на процесс экстракции оказывает значительное влияние электролитическая диссоциация. Как известно, H₃PO₄ диссоциирует преимущественно по первой ступени ионизации:



Кислота, соли, растворенные в ней, и вода образуют сложную систему, которая находится в состоянии равновесия.



Исходя из этого изучен процесс очистки обессульфаченной ЭФК, вышеуказанного состава, при соотношении $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 3$. Смесь перемешивали в течение 30 мин. при 25°C . Методика проведения опытов аналогична предыдущим. Составы осадка и очищенной ЭФК, а также коэффициент осаждения компонентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы осадка и очищенной ЭФК, коэффициент осаждения компонентов при обработке обессульфаченной ЭФК с помощью ацетона ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 3$)

P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	F
Состав осадка, вес. %						
34,22	9,58	9,95	3,26	5,12	5,10	6,25
Коэффициент осаждения компонентов, %						
16,56	97,89	95,65	91,08	96,89	86,25	60,10
Состав очищенной и упаренной ЭФК, вес. %						
35,16	0,028	0,065	0,059	0,024	0,163	0,84

Из неё видно, что из обессульфаченной ЭФК выделяется твердый осадок, содержащий значительные количества макро- и мезоэлементов – фосфора, кальция, магния, железа и алюминия в усвояемой форме, его можно рекомендовать в качестве фосфорно-кальциево-магниевого (PCaMg) удобрения. При этом коэффициент осаждения P_2O_5 ; MgO ; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; SO_3 и F составляет 16,56; 97,89; 95,65; 91,08; 96,89; 86,25 и 60,10%, соответственно.

На рис. 2 приведена рентгенограмма осадка, где выделяются соединения, как $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,218; 3,038; 3,768; 3,06; 2,426; 2,268Å), MgHPO_4 (3,06Å), AlPO_4 (2,71Å), FePO_4 (8,63; 2,54Å), $(\text{Fe,Mg})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (3,299; 3,138Å), $(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,367; 2,93; 2,776Å). Кальций также связывается в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7,461; 4,367; 2,858; 2,649; 2,088Å) и комплексных фторидных соединений.

Ацетон, используемый в процессе очистки, легко восстанавливается и повторно используется для удаления примесей из свежей порции обессульфаченной ЭФК. Для этого смесь, состоящую из H_3PO_4 и CH_3COCH_3 подвергли упариванию под вакуумом (0,65 мм.рт.ст.). В этом случае сначала отгонялся ацетон (58°C), в дальнейшем H_2O . Они с помощью холодильника конденсировались и восстановленный ацетон возвращался в цикл очистки.

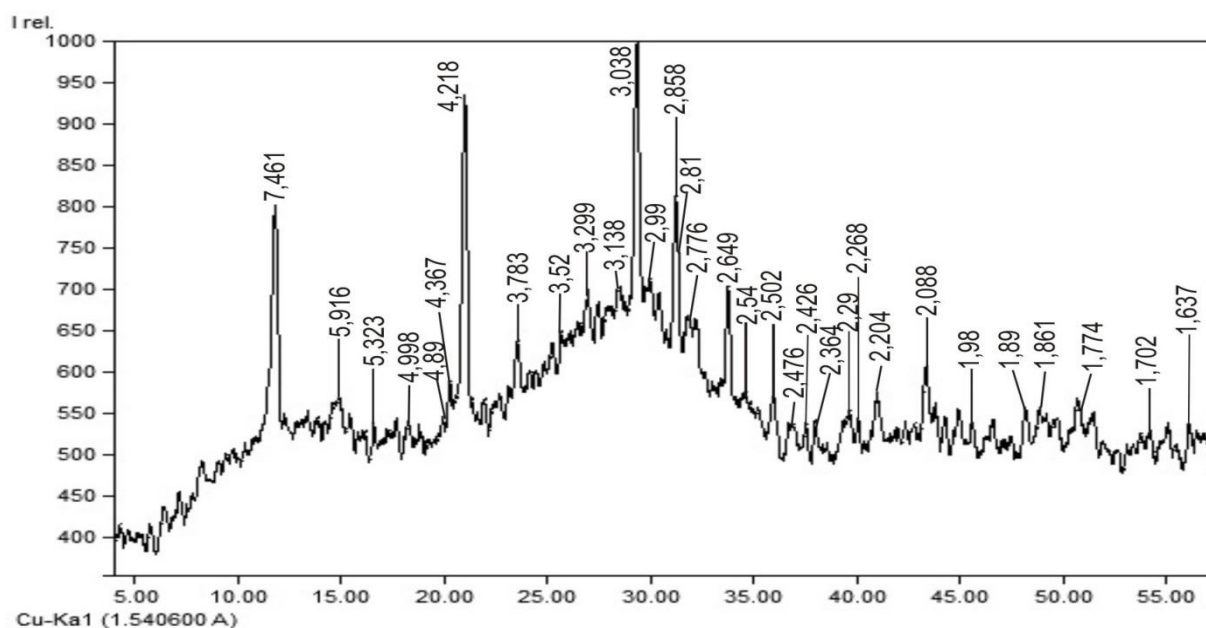


Рис. 2 – Рентгенограмма осадка из обессульфаченной ЭФК.

Этиловый спирт и ацетон обладают «средней» (78°C) и «низкой» (56°C) температурой кипения, т.е. не слишком высокой, как, например, у уксусной кислоты (118°C), что может затруднять отгонку растворителя. Это делает применение их в виде смеси с ацетоном для очистки ЭФК весьма перспективной.

С этой точки зрения, для очистки обессульфаченной ЭФК, были приготовлены смеси из этилового спирта и ацетона при массовых соотношениях $C_2H_5OH : CH_3COCH_3$ от 1 : 0,35 до 1 : 3.

В табл. 3 приведены данные по коэффициенту осаждения компонентов из обессульфаченной ЭФК. Из неё видно, что чем больше массовая доля ацетона в смеси, тем выше коэффициент осаждения компонентов.

Таблица 3
Коэффициент осаждения компонентов из обессульфаченной ЭФК с помощью смеси из этилового спирта и ацетона

Массовое соотношение $C_2H_5OH : CH_3COCH_3$	Коэффициент осаждения, вес.%						
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	F
1 : 0,33	11,07	92,29	46,21	92,19	94,56	78,59	58,25
1 : 0,5	11,11	92,50	50,98	93,48	95,84	83,11	61,32
1 : 1,26	12,35	94,82	65,98	98,70	97,66	92,63	61,51
1 : 2	12,38	95,58	79,16	98,69	98,84	93,72	62,25
1 : 3	13,88	97,56	81,93	99,18	99,18	94,94	62,74

Так, если при $C_2H_5OH : CH_3COCH_3 = 1 : 0,33$ коэффициенты осаждения CaO; MgO; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; SO_3 и F из обессульфаченной ЭФК составляют 92,29; 46,21; 92,19; 94,56; 78,59 и 58,25%, то при $C_2H_5OH : CH_3COCH_3 = 1 : 3$ эти значения достигают 97,56; 81,93; 99,18; 99,18; 94,94 и 62,74%. При этом потеря фосфора с осадками возрастает с 11,07 до 13,88% P_2O_5 .

Хотя осадки, содержащие 29,51-33,17% P_2O_5 , 11,99-12,71% CaO, 6,75-10,74% MgO, 3,70-3,89% Fe_2O_3 , 5,55-5,98% Al_2O_3 , 5,91-6,52% SO_3 и 9,19-

10,02% F цитратнорастворимы и они вполне приемлемы в качестве удобрения пролонгированного действия. Они представлены солями (Ca, Mg)HPO₄, (Ca, Mg)SO₄, (Fe, Al)PO₄, (Ca, Mg)SiF₆ в кристаллическом и аморфном формах.

Смесь, состоящий из CH₃COCH₃, C₂H₅OH и H₃PO₄, подвергли выпариванию под вакуумом (0,65 мм.рт.ст.). В процессе выпарки сначала отгонялся ацетон (при 58°C), затем спирт (при 80°C) и далее вода. Они с помощью холодильника конденсировались, при этом регенерированный ацетон и этиловый спирт возвращали в цикл очистки ЭФК. Установлено, что при отгонке ацетона, этилового спирта и частично воды происходит дополнительное выпадение примесных компонентов и частично пятиокси фосфора. А это обеспечивает максимальное освобождение состава ЭФК от двух- и трёхзамещенных металлов, сульфатных и фторидных ионов.

В табл. 4 приведён состав образцов очищенной и упаренной ЭФК с концентрацией более 45% P₂O₅, после рекстракции ацетона и спирта методом вакуумной выпарки.

Таблица 4

Состав упаренной фосфорной кислоты после рекстракции органических растворителей

Массовое соотношение C ₂ H ₅ OH : CH ₃ COCH ₃	Содержание компонентов, вес.%						
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	F
1 : 0,33	45,30	0,21	1,57	0,08	0,07	0,24	0,43
1 : 0,5	45,32	0,19	1,38	0,07	0,06	0,18	0,42
1 : 1,26	45,35	0,17	0,98	0,07	0,06	0,11	0,39
1 : 2	45,42	0,15	0,61	0,06	0,05	0,09	0,35
1 : 3	45,63	0,14	0,53	0,05	0,04	0,07	0,32

В заключительном этапе проведена аммонизация предварительной обессульфаченной, очищенной и упаренной ЭФК состава (вес.%): 35,16% P₂O₅, 0,028% CaO, 0,065% MgO, 0,059% Fe₂O₃, 0,024% Al₂O₃, 0,163% SO₃ и 0,84% F (табл. 2) до pH = 5,5 и 8,5 с целью получения МАФ и ДАФ, соответственно. Во избежание потери аммиака аммонизацию проводили при температуре ниже 70°C. Грануляцию аммонизированной фосфатной пульпы осуществляли методом окатывания.

Результаты испытаний показали, что фосфор в продуктах находится исключительно в водорастворимой форме. МАФ имеет в своём составе (вес. %): N – 12,83; P₂O₅_{у.с.в.} – 60,81 с прочностью гранул 2,70 МПа. ДАФ содержит 19,26% N и 53,64% P₂O₅_{у.с.в.} и, прочность его гранул – 2,98 МПа. Они вполне отвечают требованиям ГОСТ 18918-85 (МАФ – не менее 12% N и 52% P₂O₅_{у.с.в.}) и ТУ 113-08-537-83 (ДАФ – не менее 18% N и 48% P₂O₅_{у.с.в.}).

Установлен солевой состав образцов фосфата аммония (рис. 3 и 4). На рентгенограмме МАФ (рис. 3) четко проявляются дифракционные максимумы 5,319; 3,749; 3,074; 3,065; 2,658; 2,652; 2,008; 1,774; 1,684; 1,603; 1,538; 1,473; 1,377; 1,331; 1,289; 1,254 и 1,218Å, которые относятся к NH₄H₂PO₄.

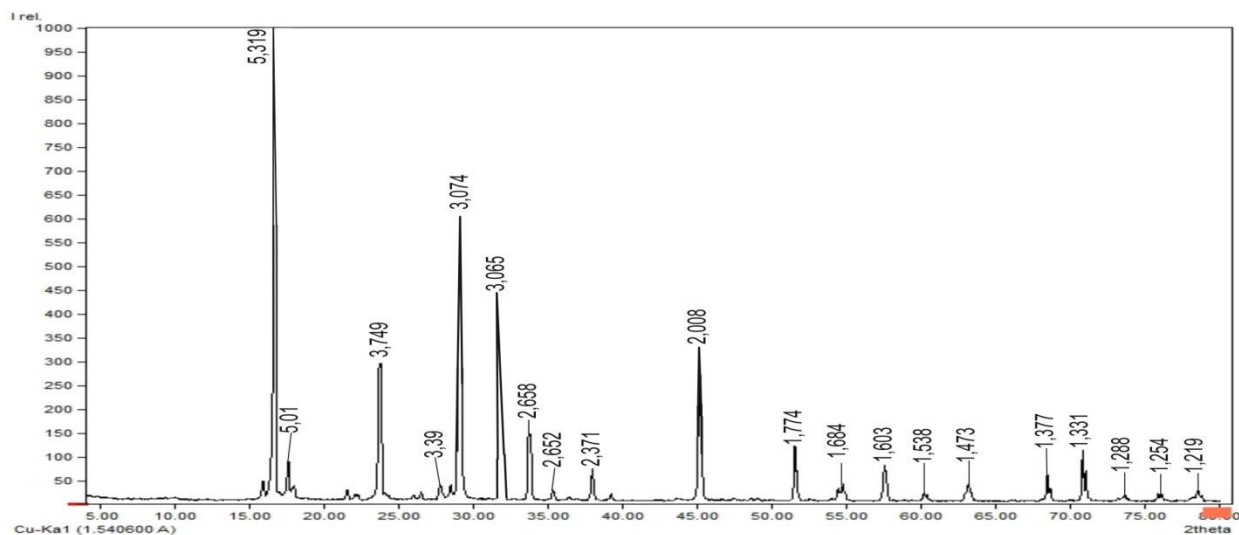


Рис. 3 – Рентгенограмма образца МАФ из очищенной ЭФК.

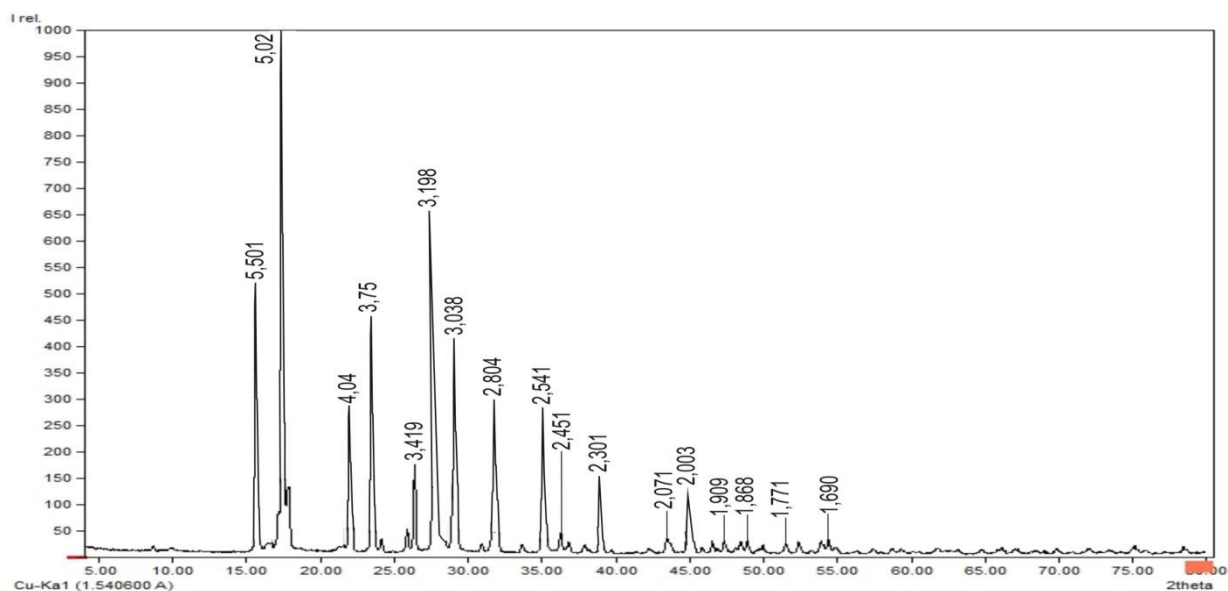
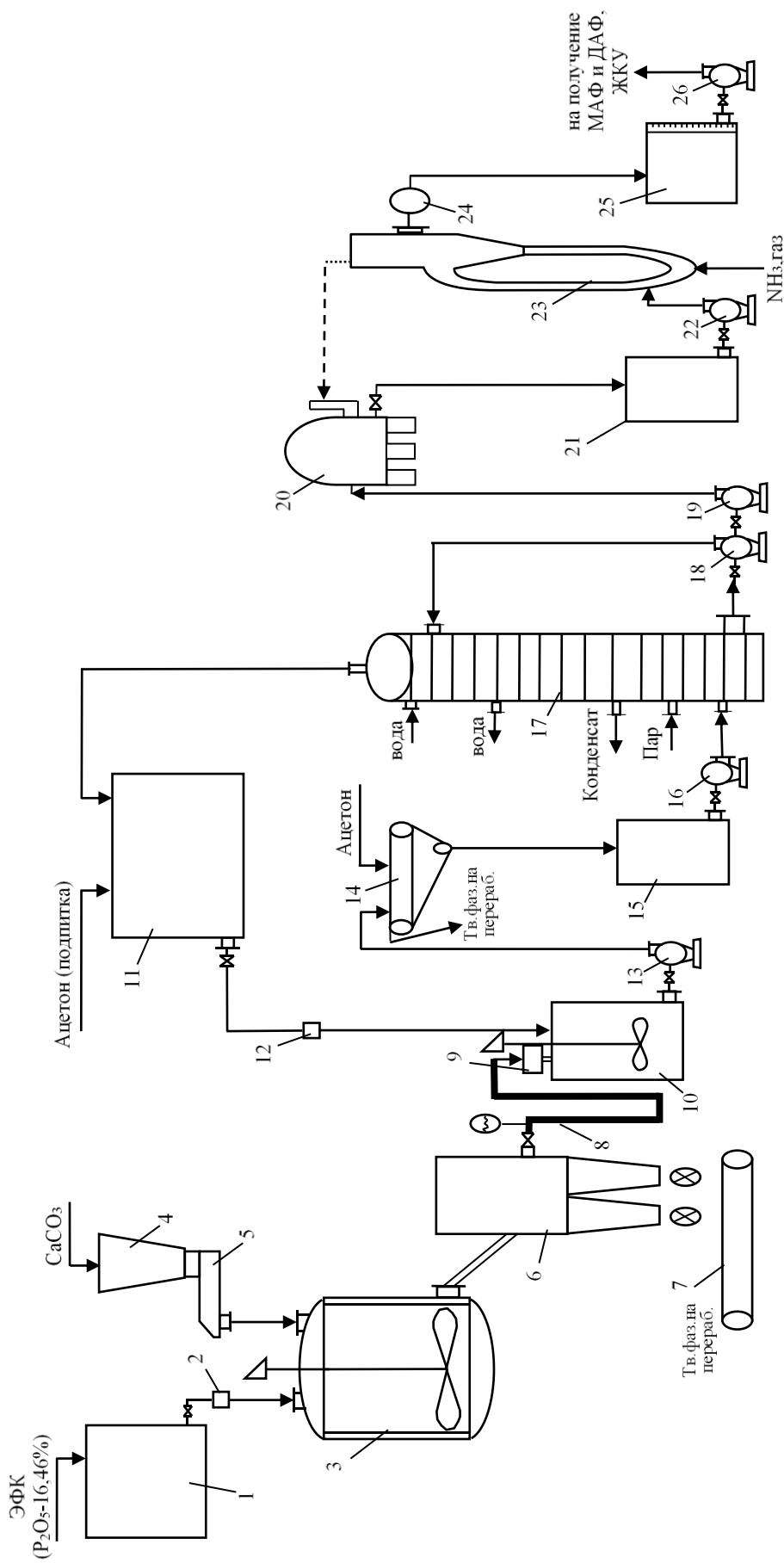


Рис. 4 – Рентгенограмма образца ДАФ из очищенной ЭФК.

На штрихдиаграмме появление полос 5,01; 3,39Å свидетельствует об образовании в продукте $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В отличие от образца МАФ на рентгенограмме ДАФ мы наблюдаем несколько иную картину (рис. 4). Здесь проявляются только полосы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, на что указывают дифракционные максимумы 5,501; 5,502; 4,04; 3,75; 4,419; 3,198; 3,038; 2,804; 2,541; 2,451; 2,301; 2,071; 2,003; 1,909; 1,868; 1,690Å.

В четвертой главе «**Технологические проработки технологии очистки Кызылкумской фосфорной кислоты для производства фосфатов аммония и жидких комплексных удобрений**» приведены результаты испытаний на опытной установке СП-АО «Электрохимзавод», предложенной технологической схема и рассчитаны материальный баланс, а также ориентировочные технико-экономические показатели процессов очистки ЭФК и получения МАФ и ДАФ. На рис. 5 приведена технологическая схема процессов обессульфачивания и очистки ЭФК для производства высокомарочных МАФ и ДАФ.



5-рис. Технологическая схема процесса очистки Кызыкумской ЭФК для производства МАФ и ДАФ:

1 - хранилище для ЭФК; 2 - расходомер; 3 - реактор-смеситель; 4 - расходный бункер для мела; 5 - шнековый дозатор; 6 - отстойник; 7 - ленточный транспортер; 8 - сифон; 9 - сборник для мицеллы; 10 - насос; 11 - реактор-экстрактор; 11 - напорный бак для ацетона; 12 - расходомер; 13 - насос; 14 - ленточный вакуум-фильтр; 15 - сборник для упаренной, очищенной ЭФК; 16 - насос; 17 - ректификационная колонна; 18, 19 - герметичные циркуляционные насосы; 20 - дистилляционный куб; 21 - сборник для упаренной, очищенной ЭФК; 22 - насос; 23 - аппарат САИ (скоростной аммонизатор-испаритель); 24 - потенциометр; 25 - мерный сборник; 26 - насос для перекачки пульпы МАФ и ДАФ с последующей сушкой и грануляцией по известной технологии.

Основными стадиями процесса являются обессульфачивание ЭФК карбонатом кальция, отделение гипсового шлама, глубокая очистка кислоты ацетоном, отделение осадков, отгонка растворителя, выпарка очищенной ЭФК, аммонизация упаренной кислоты с получением МАФ, ДАФ и ЖКУ.

На основании результатов лабораторных опытов установлены оптимальные технологические параметры процесса. Рассчитан материальный баланс производства МАФ и ДАФ из очищенной, упаренной ЭФК.

Рассчитаны технико-экономические показатели производства новых видов высокомарочных фосфатов аммония. При этом их себестоимость сравнивали со себестоимостью кормового фосфата аммония (КФА) марки N : $P_2O_5 = 12 : 53$ (АО «Аmmofos-Махам»), составляющий 5 279 094 сум. Показано, что себестоимость 1 тонны питательных компонентов (NP) в КФА составляет 8 119 246 сум, а в предложенных МАФ и ДАФ этот показатель 6 439 871 и 6 451 715 сум, то есть дешевле в 1,3 раза.

На опытной установке СП-АО «Электрохимзавод» проведены испытания технологии очистки Кызылкумской ЭФК с помощью кальциевых минералов и ацетона для получения марочных фосфатов аммония либо жидких комплексных удобрений. Показано, что состав как МАФ, так и ДАФ полученных на опытной установке очень близки к составам продуктов, полученных в лабораторных условиях.

Разработаны составы уравновешенных жидких NP- и NPK-удобрений на базе очищенной и упаренной до 35% P_2O_5 фосфорной кислоты, NH_4NO_3 , $CO(NH_2)_2$, раствора КАС-32 и КС1 при массовых соотношениях N : $P_2O_5 = 1:0,5; 1:0,7; 1:1$ и N : $P_2O_5 : K_2O = 1:0,5:0,3; 1:0,7:0,5; 1:1:1$. Для этого упаренную ЭФК нейтрализовали газообразным аммиаком до pH=6,5 при температуре не выше 70°C. Показано, что с наибольшим содержанием питательных компонентов обладают ЖКУ, приготовленные на основе $CO(NH_2)_2$, а с наименьшим на основе КАС-32.

В зависимости от соотношения N : P_2O_5 образцы ЖКУ содержат 15,22-21,14% N, 10,57-15,22% $P_2O_{5общ.}$, $P_2O_{5водн.} : P_2O_{5общ.} = 100\%$; 16,38-24,16% N, 12,08-16,38% $P_2O_{5общ.}$, $P_2O_{5водн.} : P_2O_{5общ.} = 100$ и 14,88-20,32% N, 10,16-14,88% $P_2O_{5общ.}$, $P_2O_{5водн.} : P_2O_{5общ.} = 100\%$, соответственно, для NH_4NO_3 , $CO(NH_2)_2$ и раствора КАС-32.

При применении NH_4NO_3 в зависимости марки NPK-композиции сумма питательных компонентов (N+ P_2O_5 + K_2O) составляет 34,42-36,42%, из них 12,14-19,12% N, 5,74-12,14% K_2O и 9,56-12,14% $P_2O_{5общ.}$, где $P_2O_{5усв.} : P_2O_{5общ.} - 99,83-99,89$ и $P_2O_{5водн.} : P_2O_{5общ.} = 99,73-99,78\%$.

При применении карбамида общая сумма N+ P_2O_5 + K_2O в продуктах составляет 38,19-38,88%, из которых от 12,87 до 21,87% N, от 6,47 до 12,87% K_2O и от 10,78 до 12,87% $P_2O_{5общ.}$, в них $P_2O_{5усв.} : P_2O_{5общ.} = 99,81-99,88\%$ и $P_2O_{5водн.} : P_2O_{5общ.} = 99,75-99,78\%$.

При применении раствора КАС-32 эти показатели в тройных удобрениях составляют 33,19-35,76%, из которых 11,92-18,44% N, 5,53-11,92% K_2O , 9,22-11,92% $P_2O_{5общ.}$, из них $P_2O_{5усв.} : P_2O_{5общ.} = 99,85-99,93\%$ и $P_2O_{5водн.} : P_2O_{5общ.} = 99,76-99,80\%$.

Показано, что они легко текучи, обладают малой летучестью в условиях жаркого климата и могут храниться длительное время без ухудшения своих физико-химических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Изучен процесс очистки Кызылкумской ЭФК (18% P_2O_5) органическими растворителями. Найдены оптимальные условия очистки: массовое соотношение $H_3PO_4 : CH_3COOH = 1 : 4$, продолжительность перемешивания – 30 минут и температура процесса – $25^\circ C$. При этом степени очистки кислоты от сульфат ионов очень низкая - 13,75-23,62%.

2. Осуществлено предварительное удаление сульфатных ионов с применением $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$, МОК-26, содержащий до 20% $CaO_{своб.}$. Максимальный коэффициент осаждения SO_3 (85,65%) обеспечивается с применением 125 %-ной нормы $CaCO_3$. Проведена глубокая очистка обессульфаченной ЭФК с помощью ацетона при его трёхкратном избытке, при котором происходит достаточно полная очистка.

3. Установлено, что при отгонке ацетона и частично воды ещё дополнительно обеспечивается удаление двух- и трёхзамещенных металлов, сульфатных и фторидных ионов, тем самым получение фосфорной кислоты с концентрацией 35% P_2O_5 , пригодной для производства высокомарочных фосфатов аммония.

4. Для очистки обессульфаченной ЭФК приготовлены смеси из этилового спирта и ацетона при массовых соотношениях $C_2H_5OH : CH_3COCH_3$ от 1 : 0,35 до 1 : 3. При очистке выпадают осадки, состоящий из солей $(Ca, Mg)HPO_4$, $(Ca, Mg)SO_4$, $(Fe, Al)PO_4$, $(Ca, Mg)SiF_6$ в кристаллическом и аморфном формах.

5. Показано, что на основе очищенной, упаренной ЭФК (35% P_2O_5) получают образцы МАФ и ДАФ марок $N:P_2O_5 = 13:61$ и $19:54$. Продукты с такими показателями пользуется большим спросом. Фосфор в этих продуктах находится исключительно в водорастворимой форме.

6. Разработаны составы уравновешенных жидких NP- и NPK-удобрений на базе очищенной аммофосной суспензии ($pH=6,5$), NH_4NO_3 , $CO(NH_2)_2$, раствора КАС-32 и КС1. Показано, что они текучи, обладают малой летучестью в условиях жаркого климата и могут храниться длительное время без ухудшения своих физико-химических свойств.

7. Предложена технологическая схема обессульфачивания и очистки ЭФК и получения высокомарочных фосфатов аммония. Разработаны оптимальные технологические параметры процесса. Рассчитан материальный баланс производства МАФ и ДАФ. Себестоимость МАФ и ДАФ марок $N:P_2O_5 = 13:61$ и $19:54$ обходится в 1,3 раза дешевле себестоимости КФА (кормовой фосфат аммония) марки $N:P_2O_5 = 12 : 53$.

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

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

KARSHIEV BEKZOD NOSIROVICH

**DEVELOPMENT OF PURIFICATION TECHNOLOGY OF THE
KYZYLKUM WET PROCESS PHOSPHORIC ACID FOR PRODUCTION
OF AMMONIUM PHOSPHATES AND LIQUID COMPLEX FERTILIZER**

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent – 2021

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2021.2.PhD/T2235.

Dissertation was carried out at Institute of general and inorganic chemistry.

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

Research supervisors:	Seytnazarov Atanazar Reypnazaovich doctor of technical science, senior scientific researcher
Official opponents:	Kucharov Baxrom Xayriyevich doctor of technical science, senior scientific researcher Umirov Farxod Ergashovich doctor of technical science, dotsent
Leading organization:	Namangan Engineering Technological Institute

The defense will take place "10" December 2021 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council No. DSc. 02/30.12.2019.K/T.35.01 at institute of General and Inorganic Chemistry (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99871) 262-56-60, fax: (+99871) 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 №17). 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 "26" November 2021 y.
(mailing report №17 from "26" November 2021 y.).

Zakirov B.S.

Chairman of the scientific council
awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

Salikhanova D.S.

Scientific secretary of the scientific
council awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

Namazov Sh.S.

Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degrees, doctor of technical sciences,
professor, academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to develop a technology for purification of the Kyzylkum wet process phosphoric acid to obtain high-quality brand ammonium phosphates and liquid complex fertilizers.

The object of the research are wet process phosphoric acid (WPA), acetone, acetic acid, ethyl alcohol, sludge, purified phosphoric acid, ammonia, mono- and diammonium phosphates, nitrogen and potassium salts, liquid complex fertilizers.

The scientific novelty of dissertational research consists in the following:

it was found the optimal conditions for desulfurization of WPA using calcium minerals - calcium hydroxide and carbonate, washed and cplcinated concentrate containing free calcium oxide;

it was established that acetone and ethyl alcohol during the purification of WPA work according to two mechanisms: hydrate-solvate and the mechanism of chemical interaction;

it has been proven that for the maximum extraction of phosphoric acid, at least a threefold excess of the organic solvent is required;

the chemical and material composition of precipitates formed, consisting of calcium sulfate, calcium phosphates, magnesium, sesquioxides and complex salts during desulfurization and deep purification of WPA with organic solvents, has been established;

optimal technological parameters have been developed, in which deep purification of phosphoric acid with acetone and obtain MAP and DAP grades N: P₂O₅ = 13: 61 and 19: 54 are ensured, which meet the requirements of agriculture for drip irrigation;

technology for deep purification of the Kyzylkum phosphorite's WPA with organic solvents and the production of high-quality ammonium phosphates that meet the requirements of drip irrigation has been developed.

Implementation of the research results:

Implementation of the research results:

the technology of purification of the Kyzylkum phosphorite's phosphoric acid using calcium carbonate and an organic solvent to obtain high-quality ammonium phosphates is included in the list of promising developments of JV-JSC "Elektrokimezavod". As a result, it became possible to significantly improve the quality of phosphoric acid and phosphorus-containing salts based on it;

the technology of purification of the Kyzylkum phosphorite's phosphoric acid using calcium carbonate and ammonia to obtain high-quality ammonium phosphates is included in the list of promising developments of JV-JSC "Elektrokimezavod". As a result, it is possible to obtain high-quality mono- and di-ammonium phosphate, as well as liquid complex fertilizers that fully meet the requirements for drip irrigation.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, the list of references, applications. The volume of the dissertation is 105 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Очистка экстракционной фосфорной кислоты из мытого обожженного фосфоконцентрата с помощью уксусной кислоты. // Universum. Технические науки: электронный научный журнал. – август, 2018. - №8 (53). – С. 20-27. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6265>. (02.00.00, №1)

2. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Уксуснокислотная очистка экстракционной фосфорной кислоты, полученной из мытого обожженного фосфоконцентрата. // Universum. Технические науки: электронный научный журнал. – сентябрь, 2018. – № 9(54). – С. 72-75. URL: <http://7universum.com/ru/mtech/archive/item/6330>. (02.00.00, №1).

3. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Очистка экстракционной фосфорной кислоты, полученной из мытого обожженного фосфоконцентрата ацетоном. // Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. – Ташкент, 2018 г. – № 2. – С. 116-118. (02.00.00, №4)

4. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Обессульфачивание и очистка экстракционной фосфорной кислоты с помощью кальциевых минералов и ацетона. // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2020. – т. 97. – № 3. – С.136-144. (02.00.00, №21)

5. Каршиев Б.Н., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Каймакова Д.А., Сайдуллаев А.А. Очистка Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты и получение концентрированных марок фосфатов аммония на её основе. // Научный вестник НамГУ. – Наманган, 2020. – № 7. – С. 33-42. (02.00.00, №18)

6. Karshiev Bekzod, Seytnazarov Atanazar, Alimov Umarbek, Namazov Shafoat, Akhmed Reymov. Purification Of Wet Process Phosphoric Acid By Desulfurization And Ammonization. // Voprosy Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii. – Dnipro (Ukraine), 2021. - No 1. – pp. 24-34. (Scopus IF – 0.382)

II бўлим (II часть; part II)

7. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Очистка экстракционной фосфорной кислоты из Кызылкумовских фосфоритов с применением ацетона. // Сбор. матер. Межд. науч.-техн. конф.: «Современное состояние и перспективы развития производства фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и Каратау». –25-26 октября 2018 года, Ташкент. – С. 36.

8. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р. Очистка экстракционной фосфорной кислоты с применением уксусной кислоты. // Тез. докл. Респ. науч.-техн. конф.: «Современные проблемы и

перспективы химии и химико-металлургического производства». – Навои, 22 ноября 2018 года. – С. 46-48.

9. Каршиев Б.Н., Сейтназаров А.Р., Кахаров Э.М., Намазов Ш.С. Очистка Кызылкумской экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения. // Матер. I Межд. науч.-прак. конф.: «Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях». – 24-25 мая 2019 года, Фергана. – 2-том. – С. 180-182.

10. Karshiev B., Kaharov E., Seytnazarov A., Alimov U., Reymov A. Desulfurization and purification of wet process phosphoric acid based on washed and calcinated concentrate. // International conference: “On integrated innovative development of Zarafshan region: achievements, challenges and prospects”. – 28-29 November, 2019, Navoiy. – pp. 281-286.

11. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Касымова М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Очистка обесульфаченной экстракционной фосфорной кислоты с применением ацетона. // “Қорақалпоғистон Республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва энгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Респ. илм.-амал. конф. Матер. тўплами. – 24 май 2019 йил, Нукус. – 271-273 б.

12. Karshiev B.N., Seytnazarov A.R., Namazov Sh.S., Tuychieva U.I. Desulfurization And Purification Of Wet Process Phosphoric Acid Based On Washed. // XIV-International Correspondence Scientific Specialized Conference «International Scientific Review Of The Technical Sciences, Mathematics And Computer Science». –March 11-12, 2020. – Boston (USA). – pp. 32-35.

13. Каршиев Б.Н., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Очистка экстракционной фосфорной кислоты с применением ацетона. // Материалы международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2020». – https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm.

14. Каршиев Б.Н., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Туйчиева У.И. Высокомарочные фосфаты аммония на основе глубокой очистки Кызылкумской ЭФК // Матер. Межд. науч.-техн. конф.: «Совершенствование и внедрения инновационных идей в области химии и химической технологии». – 23-24 октября 2020 года, Фергана. – С. 112-114.

15. Каршиев Б.Н., Кулибаев А.А., Реймов А.М., Сейтназаров А.Р., Маденов Б.Д. Тозаланган экстракцион фосфор кислотаси асосидаги аммоний фосфат тузлари. // Қорақалпоғистон Республикасида хизмат кўрсатган фан арбоби, кимё фанлари доктори, профессор Куанишбай Утениязовнинг 80 йиллик юбилейига бағишланган «Қорақалпоғистон Республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илм.-амал. конф. матер. тўплами. – 24 март 2021 йил, Нукус. –332-333б.

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

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 68/21.

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