УДК: 661.632.232

ЭКСТРАКЦИОН ФОСФАТ КИСЛОТАНИ ОҲАКТОШ ХОМАШЁСИ БИЛАН НЕЙТРАЛЛАШ АСОСИДА КАЛЬЦИЙ ВА МАГНИЙ ФОСФАТЛИ ЎҒИТЛАР ОЛИШ ЖАРАЁНИНИ ЎРГАНИШ

Шамшидинов И.Т.

Наманган давлат техника университети т.ф.д., профессор

Аннотация. Ишда маҳаллий карбонатли хомашё – оҳактошдан фойдаланган ҳолда таркибида кальций ва магний бўлган фосфорли оддий ўғит олиш жараёни келтирилган. Ишлаб чиқаришда мазкур усул фойдаланилганда фосфорли оддий ўғитлар олишга маҳаллий карбонаптли хомашёларни қамраб олиш мумкинлиги аниқланган.

Калит сўзлар: фосфат кислота, экстракцион фосфат кислота, ўғит, минерал ўғит, фосфорли ўғит, кальций карбонат, магний карбонат, оҳактош, монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, қўшалоқ суперфосфат.

Аннотация. В работе приведены процессы получения кальций и магнийсодержащих одинарных фосфорных удобрений с использованием местного карбонатного сырья – известняка. Установлено, что использование данного способа в производстве приводит к привлечению местного карбонатного сырья для получения одинарных фосфорных удобрений.

Ключевые слова: фосфорная кислота, экстракционная фосфорная кислота, удобрения, минеральные удобрения, фосфорные удобрения, карбонат кальция, карбонат магния, известняк, монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, двойной суперфосфат.

Abstract. The article presents the processes of obtaining calcium and magnesium-containing ordinary phosphorus fertilizers using local carbonate raw materials - limestone. It is established that the use of this method in production leads to the attraction of local carbonate raw materials to produce ordinary phosphorus fertilizers.

Keywords: phosphoric acid, extraction phosphoric acid, fertilizers, mineral fertilizers, phosphorus fertilizers, calcium carbonate, magnesium carbonate, limestone, monocalcium phosphate, dicalcium phosphate, double superphosphate.

Кириш

Бутун дунёда ишлаб чиқарилаётган фосфорли ўғитлар апатит ва фосфатли концентратлар асосида олинади. Ўғитлар ишлаб чиқариш Халқаро ассоциацияси (IFA) маълумотлари бўйича 2012 йилдан 2019 йилгача фосфорли ўғитлар 100% P_2O_5 ҳисобида 42,706 дан 46,648 миллион тоннагача ортган. Бу эса таъсир этувчи модда бўйича фосфорли ўғитларга талаб йилига ўртача 1 млн тоннага ортганлигини кўрсатади. Лекин бой фосфатли хомашёларнинг камайиб бориши натижасида ишлаб чиқаришга камбағал

ISSN 3030-3907

паст навли, хусусан, карбонатли хомашёларни қамраб олиш тенденцияси кузатилади, улар дунё миқёсидаги фосфатлар захирасининг учдан икки қисмини ташкил этади [1].

Қишлоқ хўжалигини жадал ривожлантиришнинг асосий бош омилларидан бири, биринчи навбатда ўғитлардан кенг қамровли ва самарали фойдаланиш билан боғлиқ бўлган кимёлаштириш ҳисобланади, шу орқали қишлоқ хўжалиги ўсимликларининг ҳосилдорлигини ўртача 40-50% оширишга эришиш мумкин [2, 3]. Ўғитларни ишлаб чиқариш ва қўллашга сарфланган харажатлар қўшимча ишлаб чиқарилган қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари ҳисобидан 2-3 баробар қопланади.

Республикамиз қишлоқ хўжалигида фосфорли ўғитлар сифатида асосан Қизилқум фосфоритларидан олинган аммофос, шунингдек оддий суперфосфат ишлатилади. Маълумки, аммофос таркибида кальций бўлмайди. Аммофосдан узоқ вақт мунтазам фойдаланиш натижасида тупроқ таркибидаги ҳаракатчан кальций ва магний йилдан-йилга камайиб боради. Бу эса ўсимлик ва тирик организмлардаги кальций ва магнийнинг етишмовчилигига олиб келади. Натижада тупроқ структураси ёмонлашади, ўсимликлар ҳосилдорлиги пасаяди, тирик организмларда касалликлар келиб чиқади.

Республикамиз ҳудудида саноат ишлаб чиқариш технологик талабларига жавоб берадиган кальций ва магний карбонатларидан ташкил топган: кальцит, оҳактош, доломит ва бошқа маҳаллий норуда минерал хомашёлар кўп миқдорда учрайди [4]. Республикамиз давлат балансига олинган 24 та оҳактош ва доломитлашган оҳактош конлари (шунингдек 4 та бошқа турдаги карбонат хомашёлари конлари) бўлиб, уларнинг заҳираси 1017,8 млн тоннани ташкил қилади, саноат категориялари бўйича оҳак олиш учун атиги 294 минг тонна оҳактош ишлатилади. Бундан ташқари, сув тозалаш иншоотларида катта миқдорда таркибида кальций ва магний карбонатлари бўлган чиқиндилар ҳосил бўлади ва уларни комплекс қайта ишлаш йўлга қўйилмаган. Кальций ва магний карбонатли хомашёлар ва чиқиндиларни технологик нуқтаи назардан комплекс ўрганиш ҳамда улардан саноат миқёсида сифатли маҳсулотлар – ўсимликлар томонидан осон ўзлаштириладиган кальций (шунингдек магний) фосфатли ўғитлар ишлаб чиқаришда фойдаланишни йўлга қўйиш муҳим аҳамият касб этади.

Амалда фосфоритлардан олинган экстракцион фосфат кислотани (ЭФК) нейтраллашга асосланган ҳолда концентрланган фосфорли ўғитлар ишлаб чиқарилади. Бунда нейтрализловчи восита сифатида аммиак гази (аммофос ишлаб чиқаришда), фосфорит (қўшалоқ суперфосфат туридаги ўғитлар ишлаб чиқаришда) кабилардан фойдаланилади [7-14]. ЭФКни

ISSN 3030-3907

нейтралланиш жараёнини табиий карбонатли хомашёлар – бўр, оҳактош, доломит кабилар билан ҳам амалга оширилиши мумкин. Натижада таркибида осон ўзлашадиган шаклдаги кальций ва магний тутган фосфорли ўғитлар олиш мумкин бўлади.

Фосфат кислотали тузлар эритмаларига аммоний нитрат қўшилганда эритма таркибидаги тузларнинг сувда эрувчанлиги яхшиланади [15-17]. Шу сабабли бошланғич ЭФКга аммоний нитрат қўшилади ва уни карбонатли хомашёлар билан нейтраллаш орқали осон ўзлашадиган шаклдаги кальций ва магний тутган концентрланган фосфорли ўғитлар олишга эришилади.

Тадқиқот объекти сифатида таркибида, оғ. % ҳисобида: CaO – 54,09, MgO – 1,07, R_2O_3 – 0,19, SO_3 – 0,09, CO_2 – 43,65, H_2O – 0,29, э.қ – 0,62 бўлган Наманган вилояти Янгиқўрғон тумани Паромон кони оҳактоши ва таркибида, оғ.% ҳисобида: P_2O_5 – 17,23, CaO – 0,32, MgO – 0,66, Fe_2O_3 – 0,30, Al_2O_3 – 0,41, F – 1,18 бўлган «Аммофос-Максам» АЖ экстракцион фосфат кислотаси (ЭФК) хомашёлари ишлатилди. Оҳактошни куйдириш муфель печида амалга оширилди, бошланғич хомашёлар, оралиқ ва тайёр маҳсулотларни кимёвий таҳлиллари маълум бўлган усулларда амалга оширилди [16-18].

ЭФКни фосфоритлар ва карбонатли хомашёлар билан нейтралланганда кўп миқдорда кўпик ҳосил бўлади. Сўниши қийин бўлган бундай кўпик ишлаб чиқариш самарадорлигининг кескин пасайишига олиб келади. Шунинг учун ЭФКни нейтраллашда кўпикланиш жараёнига оҳактош хомашёсини дастлабки термик қайта ишлашнинг таъсири ўрганилди. Бунинг учун таркибида, оғ. % ҳисобида: CaO = 54,09, MgO = 1,07, R_2O_3 = 0,19, SO_3 = 0,09, CO_2 = 43,65, H_2O = 0,29, эримайдиган қолдиқ = 0,62 бўлган оҳактош хомашёсига 100÷1050^OC ҳарорат интервалида термик ишлов берилди ва ҳосил қилинган маҳсулотларнинг кимёвий таркиби аниқланди (1-жадвал).

Хомашёга 100÷500^OC ҳарорат интервалида термик ишлов берилганда ундаги намлик ва кристаллизация сувларининг ажралиб чиқиши ҳамда темир ва алюминий гидроксидларининг парчаланишидан ҳосил бўлган сув буғи ҳисобига намунанинг массаси 0,29% га камаяди.

Назарий маълумотларга кўра, магний карбонатнинг ($MgCO_3$) парчаланиши 500^OC, доломитнинг ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) парчаланиши 600^OC, кальцитнинг ($CaCO_3$) парчаланиши эса 850-900^OC дан бошланади [19] ва 1050^OC ҳароратда 1 соат давомида карбонатли минералларнинг барчаси тўла парчаланади. Бунинг натижасида таркибида, оғ. % ҳисобида: CaO = 96,49, MgO = 1,91, R_2O_3 = 0,34, SO_3 = 0,16 ва эримайдиган қолдиқ = 1,11 бўлган маҳсулот олинади.

Экстракцион фосфат кислотани оҳактош хомашёси билан нейтралланганда сўниши қийин бўлган кўпикнинг ҳосил бўлиши

ISSN 3030-3907

карбонатларнинг парчаланишидан ажралиб чиқадиган карбонат ангидридгагина боғлиқ бўлиб қолмасдан, балки хомашё таркибидаги органик бирикмалар қолдиғи мавжуд бўлишига ҳам боғлиқ бўлади. Нейтраллаш жараёнида ҳосил бўладиган кўпикнинг сўниши бошқа хомашёларга (бўр, сув тозалаш иншооти чиқиндиси) нисбатан жадал бориши кузатилади. Термик ишлов бериш жараёнида органик бирикмаларнинг хомашё таркибидан йўқолиши сўниши қийин бўлган кўпикнинг камайишига олиб келади.

1-жадвал

Доломитлашган бўрсимон хомашё кимёвий таркибининг куйдириш ҳароратига боғлиқлиги

№	Куйдириш ҳарорати, ^{o}C	Куйдириш давомийлиги, минут	Масса йўқотилиши, %	Олинган маҳсулот кимёвий таркиби, %						
				CaO	MgO	R_2O_3	SO_3	CO_2	H_2O	э.қ.
				54,09	1,07	0,19	0,09	43,65	0,29	0,62
1.	100	60	0,07	54,13	1,07	0,19	0,09	43,68	0,22	0,62
2.	200	60	0,08	54,13	1,07	0,19	0,09	43,68	0,21	0,62
3.	300	60	0,13	54,16	1,07	0,19	0,09	43,71	0,16	0,62
4.	400	60	0,19	54,19	1,07	0,19	0,09	43,73	0,10	0,62
5.	500	60	0,21	54,20	1,07	0,19	0,09	43,74	0,08	0,62
6.	600	60	0,29	54,25	1,07	0,19	0,09	43,78	-	0,62
7.	700	60	1,08	54,68	1,08	0,19	0,09	43,33	-	0,63
8.	800	60	3,05	55,79	1,10	0,20	0,09	42,18	-	0,64
9.	850	60	6,77	58,02	1,15	0,20	0,10	39,87	-	0,67
10.	900	60	18,87	66,67	1,32	0,23	0,11	30,90	-	0,76

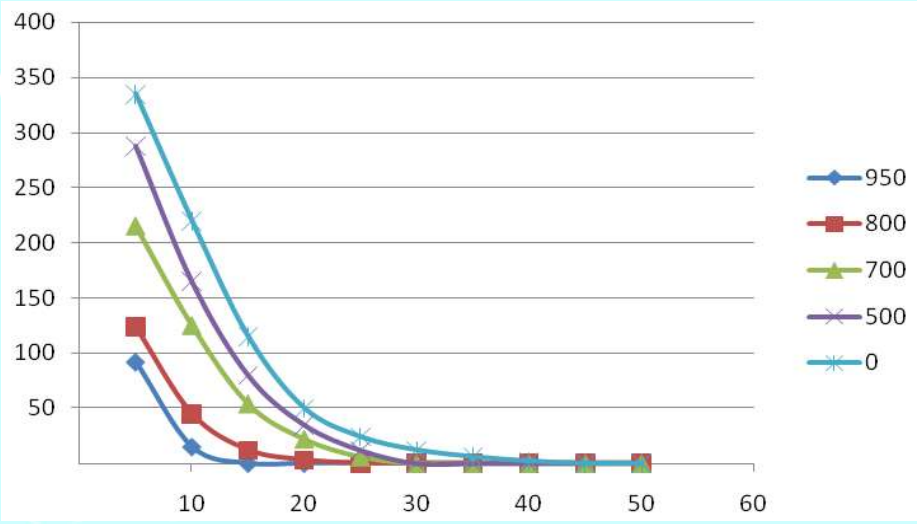
ISSN 3030-3907

11.	950	60	31,9	79,43	1,57	0,28	0,13	17,68	-	0,91
12.	1000	180	43,92	96,45	1,91	0,34	0,16	0,04	-	1,11
13.	1050	180	43,94	96,49	1,91	0,34	0,16	-	-	1,11

Оҳактош хомашёсига 500÷950^{O}C ҳарорат интервалида термик ишлов беришдан ҳосил қилинган маҳсулотлар билан таркибида, оғ. % ҳисобида: P_2O_5 = 17,23, CaO = 0,32, MgO = 0,66, Fe_2O_3 = 0,30, Al_2O_3 = 0,41, F = 1,18 ва бошқалар бўлган ЭФК нейтралланди ва бу жараёнлардаги кўпикланиш ва ҳосил бўлган кўпикланиш даражасининг вақт давомида ўзгариши ўрганилди (1-расм). ЭФКни хомашёнинг куйдириш маҳсулотлари билан нейтраллаш жараёнида кислота меъёри монокальцийфосфат, мономагнийфосфат, темир ва алюминий фосфатлари ҳосил бўлишига мувофиқ келадиган стехиометрик миқдорга нисбатан 100% ни ташкил этди.

Жараёнда кўпик ҳосил бўлиш даражасини белгилаш учун реакция аралашмаси (суспензия) баландлигига нисбатан ҳосил бўлган кўпик баландлигининг фоиздаги ифодасини кўпикланиш даражаси деб олинди.

ЭФКни термик ишлов берилмаган хомашё билан нейтралланганда хосил бўладиган кўпикланиш даражаси 5 минутда 335% га кўтарилади, у 15 минутда 115% гача, кўпикланишнинг батамом сўниши учун 45 минут вақт сарфланади.



1-расм. Оҳактош хомашёсига термик ишлов бериш ҳароратига боғлиқ ҳолда ЭФКни нейтраллаш жараёнида кўпикланиш даражасининг вақт давомида ўзгариши: 1 – оҳактош хомашёсига термик ишлов берилмаган; 2 – 500^{O}C; 3 – 700^{O}C; 4 – 800^{O}C; 5 – 950^{O}C.

Оҳактош хомашёсига термик ишлов берилишидан ҳосил қилинган маҳсулотлар билан ЭФК нейтралланганда кўпикланиш даражаси анчагина

ISSN 3030-3907

пасаяди: 500^{O}C, 700^{O}C, 800^{O}C ва 950^{O}C ҳароратда термик ишлов берилган хомашёлардан фойдаланилганда кўпикланиш даражаси мувофиқ ҳолда 5 минут давомида 288%, 215%, 124% ва 92% ни, 15 минут давомида 80%, 54%, 12% ва 0% ни ташкил этади. Суспензияни аралаштириб туриш 20 минутгача давом эттирилганда 800^{O}C ва 950^{O}C ҳароратда термик ишлов берилган хомашёлардан ҳосил бўладиган кўпиклар тўла сўниши кузатилади.

ЭФКни оҳактош хомашёси билан нейтраллаш жараёнида кўпикланишни камайтириш мақсадида бошланғич хомашёга термик ишлов берилмаган (кимёвий таркиби юқорида келтирилган) ҳамда таркибида, оғ. % ҳисобида: CaO = 55,79, MgO = 1,1, R_2O_3 = 0,20, SO_3 = 0,09, CO_2 = 42,18 ва эримайдиган қолдиқ = 0,64 бўлган 800^{O}C ҳароратда термик ишлов берилган оҳактош хомашёлари ишлатилди. Дастлабки термик ишлов берилмаган ва 800^{O}C ҳароратда термик ишлов берилган оҳактош хомашёлари билан ~17% P_2O_5 концентрацияли ЭФКни аммоний нитрат (1%) иштирокида кислота меъёри монокальцийфосфат, мономагнийфосфат, темир ва алюминий фосфатлари ҳосил бўлишига мувофиқ келадиган стехиометрик миқдорга нисбатан 100% ни ташкил этган ҳолда хона ҳароратида (20-25^{O}C), 60 минут давомида нейтралланди. Бунинг натижасида ҳосил қилинган суспензиялар буғлатилди ва 95-100^{O}C ҳароратда қуритилди.

ЭФКни оҳактош ва уни куйдириш маҳсулоти билан нейтраллашда ҳосил қилинган суспензия, олинган маҳсулот ҳамда жараённинг технологик параметрлари 2-жадвалда келтирилган.

Дастлабки термик ишлов берилмаган ва 800^{O}C ҳароратда термик ишлов берилган оҳактош хомашёлари билан ~17% P_2O_5 концентрацияли ЭФКни аммоний нитрат (1%) иштирокида нейтралланганда, таркибида мос ҳолда оғ. % ҳисобида: $P_2O_{5умум.}$ = 15,64 ва 15,95; $P_2O_{5ўзл.}$ = 15,40 ва 15,67; $P_2O_{5с.э.}$ = 14,48 ва 14,73; CaO = 6,76 ва 6,79; MgO = 0,74 ва 0,76; N = 0,32 ва 0,32; H_2O = 67,75 ва 67,27 бўлган суспензия олинади. Бундай суспензиядаги ўзлашадиган фосфатлар миқдори, яъни ($P_2O_{5ўзл.}$:$P_2O_{5умум.}$)x100 нисбат 98,45 ва 98,24% ни ташкил қилади.

2-жадвал

ЭФКни оҳактош хомашёси билан нейтраллашда ҳосил қилинган суспензия ҳамда уни қуритилишидан олинган маҳсулотнинг кимёвий таркиби ва жараённинг технологик кўрсаткичлари

Кўрсаткичлар	Суспензия		Қуритилган маҳсулот	
Бошланғич карбонатли хомашёга термик ишлов бериш ҳарорати	–	800^{O}C	–	800^{O}C

ISSN 3030-3907

P_2O_5 (умумий), %	15,64	15,95	48,05	47,88
P_2O_5 (ўзлашадиган), %	15,40	15,67	47,26	46,98
P_2O_5 (сувда эрийдиган), %	14,48	14,73	44,18	43,96
CaO (умумий), %	6,76	6,79	20,77	20,38
MgO (умумий), %	0,74	0,76	2,29	2,23
R_2O_3 (умумий), %	1,10	1,11	3,38	3,33
SO_3 (умумий), %	0,76	0,76	2,33	2,28
F, %	1,03	1,05	0,60	0,58
N (умумий), %	0,32	0,32	0,99	0,97
H_2O, %	67,75	67,27	0,92	1,75
$(P_2O_{5ўзл.}:P_2O_{5умум.})$x100, %	98,45	98,24	98,36	98,12
$(P_2O_{5с.э.}:P_2O_{5умум.})$x100, %	92,58	92,36	91,94	91,83

Ҳосил қилинган суспензия 95÷100^OC ҳарорат интервалида қуритилганда, таркибида оғ. % ҳисобида: $P_2O_{5умум.}$ = 48,05 ва 47,88; $P_2O_{5ўзл.}$ = 47,26 ва 46,98; $P_2O_{5с.э.}$ = 44,18 ва 43,96; $P_2O_{5эркин}$ = 2,05 ва 1,96; CaO = 20,77 ва 20,38; MgO = 2,29 ва 2,23; N = 0,99 ва 0,97; H_2O = 0,92 ва 1,75 бўлган кальций ва магнийфосфатли ўғит ҳосил бўлади. Олинган маҳсулотдаги $(P_2O_{5ўзл.}:P_2O_{5умум.})$x100 нисбат 98,36 ва 98,12% ни, $(P_2O_{5с.э.}:P_2O_{5умум.})$x100 нисбат эса 91,94 ва 91,83% ни ташкил этади.

Натижада ЭФКни оҳактош хомашёси билан нейтраллаш йўли билан таркибида монокальцийфосфат ва мономагнийфосфат бўлган фосфорли ўғитлар олиш жараёнининг оптимал (мақбул) шароити: бошланғич оҳактош хомашёсига термик ишлов бериш ҳарорати – 800^OC, бошланғич ЭФК концентрацияси – ~17% P_2O_5, ЭФК меъёри – 100%, нейтраллаш вақти – 60 минут, суспензияни қуритиш ҳарорати – 95÷100^OC бўлиши аниқланди.

Шундай қилиб, экстракцион фосфат кислотани термик ишлов берилган оҳактош хомашёси билан нейтраллаш, суспензияни буғлатиш, қуритиш ва донадорлаш йўли билан осон ўзлашадиган кальций ва магнийфосфатли ўғитлар ишлаб чиқаришни мавжуд аммофос ишлаб чиқариш усулига солиштирилганда аммиак хомашёси сарфини батамом камайтириш ва маҳсулот умумий ҳажмини 4-5% га ошириш имконияти яратилади. Фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришнинг мазкур усулида қимматбаҳо хомашё – фосфорит термоконцентрати сарфини қўшалоқ суперфосфат ишлаб чиқариш усулидагига нисбатан 15-20% га камайтиришга эришилади.

Адабиётлар

1. Ваккари Дэвид. (2009). Фосфор: грядущий кризис. В мире науки. № 8. – С. 50-56.

2. Последние достижения в развитии промышленности по производству удобрений. ООН: Нью-Йорк, 1973. – С. 162.

ISSN 3030-3907

3. Казарян П. Е. (1975). Химизация народного хозяйства и ее экономическая эффективность. – М.: Знание, – С. 45.
4. Геология и полезные ископаемые Республики Узбекистан / Т. Н. Долимов, Т. Ш. Шаякубов и др. (1998). Редкол.: Т. Ш. Шаякубов (гл. ред.) и др. – Т.: Университет, – 724 с.
5. Позин М. Е. (1989). Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. – Л.: Химия, – 352 с.
6. Шамшидинов И.Т. (2017). Қоратоғ ва Марказий Қизилқум фосфоритларидан экстракцион фосфат кислота ишлаб чиқаришнинг такомиллашган ва концентрланган фосфорли ўғитлар олиш технологияларини яратиш. Техника фанлари доктори (DSc) илмий даражасини олиш учун диссертация – Т.: – 193 б.
7. G'afurov Q. (2010) Mineral o'g'it ishlab chiqarish nazariyasi va texnologik hisoblari: Darslik. – T.: Fan va texnologiya, – 360 b.
8. Шамшидинов И.Т. Переработка фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов на экстракционную фосфорную кислоту и концентрированные фосфорсодержащие удобрения. – М.: Издательство Lambert Academic Publishing, 2021. – 225 с.
9. Шамшидинов И.Т. Получение удобрений типа двойного суперфосфата из фосфоритов Каратау. Автореферат дисс. канд. техн. наук. – Ташкент, 1994. – 28 с.
10. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов. Автореферат дисс. докт. техн. наук. – Ташкент, 2017. – 68 с.
11. Arislanov, A., Shamshidinov, I., Usmanov, I., Normatov, G., Isomiddinov, O. The process of decomposition of tricalcium phosphate by phosphoric acid with partial replacement of P_2O_5 to sulfuric acid // E3S Web of Conferences / 2024, 486, 01037.
12. Kambarov, A., Shamshidinov, I., Najmiddinov, R., ...Ruzibayev, B., Samadiy, M. Study of the Effect of Magnesium Sulfate and Ammonium Nitrate on the Chemical Activity of Solutions of Phosphoric Acid // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science / 2023, 1275(1), 012002.
13. Shamshidinov, I., Gafurov, K., Ikramov, M. Investigation on the phosphoric acid production from low grade phosphorites with high content of magnesium // Journal of Chemical Technology and Metallurgy / 2016, 51(2), P. 157-162.

ISSN 3030-3907

14. Shamshidinov, I., Kambarov, A., Najmiddinov, R., Usmanov, I., Samadiy, M. Study of Physico-Chemical Properties of Phosphorate Solutions // E3S Web of Conferences / 2023, 392, 02036.
15. G'afurov Q. , (2007). Mineral o'g'itlar va tuzlar texnologiyasi: Darslik. – T.: Fan va texnologiya– 360 b.
16. Винник М.М., Ербанова Л.Н. и др. (1975). Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия. -2018 с.
17. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. (1963). Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Госхимиздат, -352 с.
18. Крашенинников С.А. (1986) Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 280 с.
19. Рабинович В. А. Краткий химический справочник/ В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. – М.: Химия, 1978. – С.71-79.

ISSN 3030-3907