

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 661. 635. 213:622. 364.1

На правах рукописи

ТУРСУНОВА ИРОДА НЕМАТОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КЫЗЫЛКУМСКИХ
ФОСФОРИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Ташкент – 2011

Работа выполнена на кафедрах «Химия и химическая технология» Навоийского государственного горного института и ОАО «Навоийазот».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Эркаев А.У.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
заслуженный рационализатор и
изобретатель Республики Узбекистан
Намазов Шафоат Саттарович

кандидат технических наук
Волынскова Надежда Владимировна

Ведущая организация: Ферганский политехнический институт

Защита состоится «_» _____ 2011 года в «___» часов на заседании специализированного совета Д015.13.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 700170, г. Ташкент, ул. Х.Абдуллаева, 77^А. Факс (+99871) 162-79 -90, e-mail: igic@uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 700170, г. Ташкент, ул. Муминова, 13

Автореферат разослан «_____» _____ 2011г

**Учёный секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук**

Ибрагимова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Одним из основных направлений развития химической промышленности Республики Узбекистан является разработка наиболее эффективной технологии комплексной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. На решение этой важной научной и технической проблемы направлены все усилия ученых и специалистов химической отрасли.

В результате добычи и первичной переработки рядовых руд в Кызылкумском фосфоритовом комплексе из года в год происходит накопление большого количества забалансовых руд и хвостов обогащения, что создает ряд техногенно-экологических проблем, требующих скорейшего многоцелевого рационального решения.

По имеющимся результатам научных исследований и существующим технологиям добычи и переработки фосфоритовых руд за последние годы предпочтение отдается разработкам, позволяющим получать из сравнительно бедных фосфоритов более экономичные и качественные фосфоритные концентраты, пригодные для производства простых и сложных минеральных удобрений, а также других неорганических материалов. При этом уделяется больше внимания разработке методов, опирающихся не на использование дешевых, доступных химических реагентов, а по мере возможности, на применение отходов химической и горнодобывающей промышленности.

Одним из отходов химической промышленности загрязняющим в течении многих лет атмосферу и окружающую среду, являются вредные газообразные выбросы, образующиеся при производстве многотоннажных азотсодержащих веществ. Это также требует решения, направленного на улучшение существующей экологической обстановки в огромном оазисе, прилегающем к Навоийскому региону.

Степень изученности проблемы. Анализ научно-технической литературы показал, что переработка низкосортных фосфоритов нитрозными газами и механизм их взаимодействия с составными компонентами фосфоритов практически не изучены.

Физико-химические системы, включающие компоненты фосфоритов и нитрозных газов, изучены недостаточно. Не рассмотрено поведение карбонатов, дигидро-, гидрофосфатов кальция в присутствии нитрозных газов в широком интервале концентрации компонентов и pH среды. Имеющиеся отдельные сведения о системах, включающих N_xO_y , $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ и вода, недостаточны для физико-химического обоснования и рекомендации переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами.

Цель работы. Разработка новой экологически эффективной технологии получения высокачественного азотнофосфорнокальциевого концентрата и попутно азотнофосфорнокальциевого удобрения на основе забалансовых низкосортных фосфоритовых руд и нитрозных газовых выбросов

В соответствии с поставленной целью **задачей** работы было:

- проведение мониторинга изученности проблемы использования оксидов азота для различных целей, в том числе и для переработки фосфоритов;

- теоретическое и экспериментальное изучение физико-химических особенностей взаимодействия в водной среде нитрозных газов с плохо растворимыми карбонатами и фосфатами, являющихся основными компонентами Кызылкумских фосфоритов;

- изучение влияния технологических факторов на процессы поглощения нитрозных газов водной суспензией различных видов фосфоритов и их отдельных составных частей;

- исследование реологических свойств пульп, образующихся при обработке фосфоритов нитрозными газами;

- изучение химического и фазового составов азотнофосфорно-кальциевого концентрата с помощью химических и современных физико-химических методов анализа;

- исследование процесса поглощения выбросных нитрозных газов низкоконтрированной суспензией фосфорита в реальных производственных условиях;

- определение оптимальных технологических параметров процесса получения азотнофосфорнокальциевого концентрата обработкой низкосортных фосфоритов выбросными нитрозными газами;

- разработка принципиальной технологической схемы производства азотнофосфорнокальциевого концентрата и составление материального баланса;

- оценка экологической и экономической эффективности разработанной технологии.

Основные положения, которые выносятся на защиту: научные данные по растворимости и характеру твердых фаз в системах $N_xO_y - H_2O$; $CaCO_3 - N_xO_y - H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2 - N_xO_y - H_2O$ и фосфорит – $N_xO_y - H_2O$;

- оптимальные условия взаимодействия различных видов низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов и выбросных нитрозных газов – отходов производства азотной кислоты;

- состав и свойства полученных азотнофосфорнокальциевого концентратов и удобрений;

- технологическая схема производства азотнофосфорнокальциевого содержащего концентрата и удобрения.

Научная новизна. Новым в работе является использование для получения азотнофосфорнокальциевого концентрата различных видов низкосортного фосфорита Центральных Кызылкумов и выбросных нитрозных газов производства азотной кислоты. Получен новый вид азотнофосфорнокальциевого концентрата, обладающего хорошими физико-химическими и товарными свойствами.

Впервые получены новые научные данные по растворимости и характеру твердых фаз в системах: $N_xO_y - H_2O$; $CaCO_3 - N_xO_y - H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2 - N_xO_y - H_2O$ и фосфорит – $N_xO_y - H_2O$ при 25^0C , обосновывающие процесс получения нитрит-нитрата кальция, азотнофосфорнокальциевого концентрата при обработке низкосортных фосфоритов в водной среде нитрозными газами. Выявлены закономерности процесса получения азотнофосфорнокальциевого концентрата из низкосортных фосфоритов с определением оптимальных технологических параметров. Современными физико-химическими и инструментальными

методами исследований получены новые данные о технологических свойствах пульпы и продуктов.

Исследовано влияние технологических параметров на процесс получения азотнофосфорнокальциевого концентрата и удобрения на модельной лабораторной установке. Разработана высокоэффективная технология производства фосфоконцентрата с одновременным получением азотнофосфорнокальциевого удобрения.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость работы заключается в создании научных основ технологии получения азотнофосфорнокальциевого концентрата и удобрения путем химической активации различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов нитрозными газами.

Практическая значимость определяется тем, что разработана эффективная технология получения азотнофосфорнокальциевого концентрата и удобрения на основе низкосортных фосфоритов и газовых отходов азотной промышленности.

На модельной установке, имитирующей производственные условия на ОАО “Навоийазот” были отработаны технология переработки Кызылкумских фосфоритов с использованием нитрозных газов с получением азотнофосфорнокальциевого концентрата. Полученные данные явились основой разработки технологической схемы, материальных балансов, технологических регламентов.

Разработанная технология защищена патентом Республики Узбекистан.

Полученные результаты могут быть использованы в учебном процессе при изучении специальных дисциплин по технологии неорганических веществ, обогащению минерального сырья и экологии.

Личный вклад автора. Автору принадлежит непосредственное личное участие во всех разделах и этапах работы от постановки цели и задач исследования до формулирования выводов, в том числе самостоятельное проведение экспериментов, обработка, обобщение и интерпретация полученных результатов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на международной научно – технической конференции Киргизско-русскославянского университета “Ресурсосберегающие и современные технологии в горнодобывающей отрасли” (Бишкек, 2004г), международной конференции молодых ученых Томского политехнического университета (Томск, 2008г), Республиканских научно-технических конференциях “Истиклол” (с международным участием) “Современная техника и технология горно- металлургической отрасли и пути их развития” (Навоий, 2004, 2008, 2010г), Республиканской научной конференции «Экологические проблемы нижнего Амударьинского региона Средней Азии (Бухара, 2003г), международной конференции “Инновация” (Тошкент, 2005г), Республиканской научно-технической конференции «Разработка эффективной технологии и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике» (Ташкент, 2010г.), Специализированном совете Д 015.13.01 при ИОНХ АН РУз (6.10.2011 г.).

Данная работа была представлена на конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых Республики Узбекистан по направлению «Создание энерго-, ресурсосберегающих, наукоемких, экологически чистых технологий для

химической промышленности и в области экологии» и была награждена Дипломом первой степени Международного комитета «ЭКОСАН» (2008г).

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы получен патент, опубликованы 2 научные статьи и 15 тезисов докладов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 158 страницах компьютерного текста, включает 22 рисунка и 25 таблиц. Список использованной литературы состоит из 129 наименований.

Автор выражает огромную благодарность к.х.н., доценту кафедры “Химическая технология” Мардонову У.М. за оказанную научно-методическую помощь при выполнении диссертационной работы, а также руководству ОАО “Навоийазот”: главному инженеру В.В. Пак и заместителю начальника производственного отдела Пирманову Н.Н. за помощь при проведении опытных и опытно-промышленных испытаний.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проводимых исследований.

Первая глава представляет собой обзор литературы по состоянию изученности проблемы использования оксидов азота в различных целях, в том числе в переработке фосфоритов. На основе анализа литературных данных сформулированы основные задачи исследования.

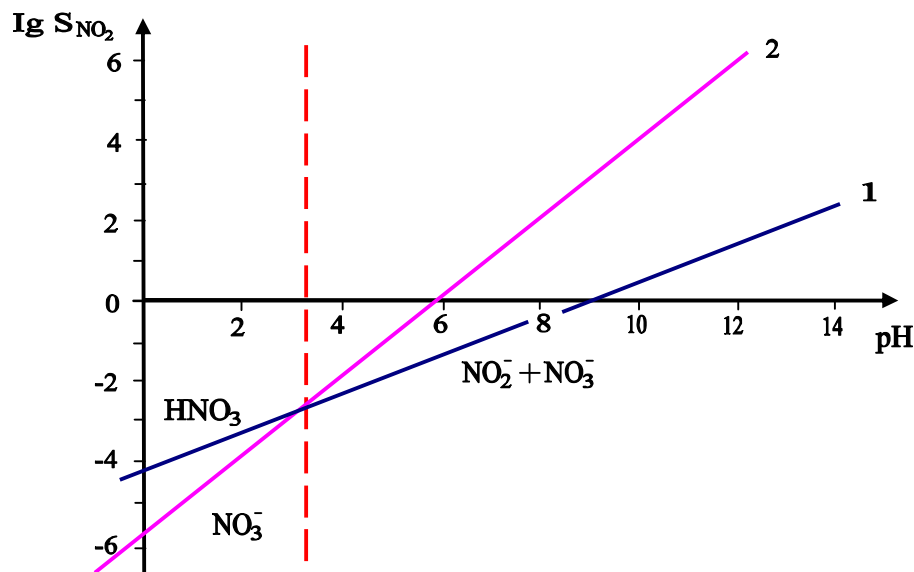
Во второй главе представлены характеристика объектов исследования, методика проведения экспериментов, химические и физико-химические методы исследования состава, структуры и геотехнологических характеристик исходных и конечных продуктов. Фосфориты Центрального Кызылкума впервые исследованы методом растровой сканирующей электронной микроскопии – РЭМ (SEM). С установлением содержания в них от 13 до 15 химических элементов, образующих две отличающиеся по химической природе составно – структурные составляющие, которые чувствительны к изменению рН среды, что является фундаментальной основой основных технологических способов их переработки.

Глава 3. Физико- химические основы переработки фосфоритов нитрозными газами

Термодинамическим и графико-аналитическим способами в зависимости от количества поглощаемых водой нитрозных газов установлены компонентный состав и изменение концентрации водородных ионов (рН) как функции кислотной активности образуемой системы. Построением зависимости графика “ E_h – рН” изучена система “ NO_2 – H_2O ” и выявлено, что она при определенных количествах поглощенного NO_2 проявляет достаточно сильную кислотную и окислительную активность.

На основании расчета изменения изобаро-изотермического потенциала (ΔG_{298}), константы равновесия (K_p) и рН раствора построен график зависимости « $\lg S_{NO_2} \sim$ рН» (рис. 1). Экспериментально изучен механизм взаимодействия

компонентов с установлением состава и области существования продуктов реакции в бинарной двухфазной системе «NO₂ – H₂O» (T=298K, P = 101,325 КПа).



1. Линия растворимости NO₂ по реакции 1;
2. Линия растворимости NO₂ по реакции 2.

Рис. 1. График зависимости «lg S_{NO2} ~ pH» от pH.

Установлено, что наиболее термодинамически вероятным является протекание реакции диспропорционирования поглощенного NO₂ в водной фазе:

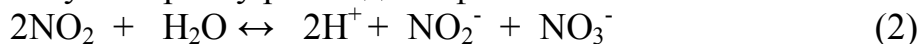


Константа равновесия этой реакции выражается уравнением, в котором количество жидкой фазы составляет [H₂O] = 1 моль/л:

$$K_1 = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{P^2_{\text{NO}_2}} = \frac{[S_{\text{NO}_2}]^2 \cdot [\text{H}^+]}{P^2_{\text{NO}_2}} = \exp\left\{-\frac{\Delta G}{RT}\right\} = 7,12 \cdot 10^{-10}, \quad \text{где}$$

произведение концентраций [HNO₂][NO₃⁻] в растворе выражает растворимость NO₂ в воде, т.е. $S^{\text{ж}}_{[\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]}$, (моль/л).

Следующим вероятным протекаемым процессом в изучаемой системе является реакция, предусматривающая полную диссоциацию продуктов поглощения по всему интервалу pH жидкой фазы:



Константа равновесия этой реакции (K₂):

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NO}_2^-] \cdot [\text{NO}_3^-]}{P^2_{\text{NO}_2}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [p - \text{cmб}]^2}{P^2_{\text{NO}_2}} = \exp\left\{-\frac{\Delta G}{RT}\right\} = 3,65 \cdot 10^{-13}$$

где [NO₂⁻][NO₃⁻] = $C^{\text{ж}}_{[\text{HNO}_2][\text{NO}_3^-]}$, а [H₂O] = const = 1 моль/л.

Как показывают уравнения 1 и 2 в обоих случаях основными продуктами взаимодействия в системе “NO₂ – H₂O”, в той или иной степени, являются HNO₂, H⁺, NO₂⁻ и NO₃⁻.

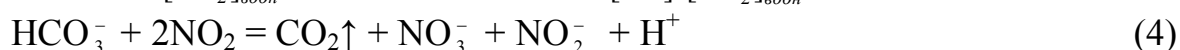
Проведенными исследованиями выявлено, что данная система в зависимости от количества поглощенного NO₂ обладает достаточно сильной кислотной и окислительной активностью и может быть пригодна для переработки труднорастворимых минералов и руд.

Изучение взаимодействия NO₂ с труднорастворимыми веществами в воде. С целью нахождения практического применения системы “NO₂-H₂O” изучено взаимодействие труднорастворимых, но кислотноразлагаемых веществ с продуктами данной системы. Теоретическим исследованием растворимости труднорастворимых веществ в системах “CaCO₃-NO₂-H₂O” и “Ca₃(PO₄)₂-NO₂-H₂O” установлено протекание обменно – разлагающих (ионообменных) реакций между твердой и жидкой фазой и усиление их эффекта с понижением pH среды. Определено, что продуктами реакций являются диоксид углерода, гидро-, дигидрофосфаты и нитрит – нитратные соли кальция, что подтверждает обменно – разлагающие свойства системы “NO₂-H₂O” и возможность её использования для переработки труднорастворимых веществ.

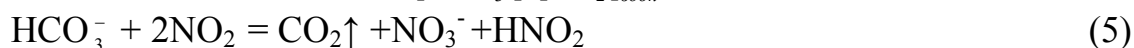
Для определения термодинамической вероятности растворения CaCO₃ в воде под действием NO₂ в системе «CaCO₃–H₂O_(ж)–NO_{2(г)}» в соответствии с химической природой компонентов были проведены термодинамические исследования следующих химических реакций:



$$K_{p(3.4)} = \frac{[\text{Ca}^{+2}]^2 \cdot [\text{HCO}_3^{-}]^2 [\text{NO}_2^{-}] [\text{NO}_3^{-}]}{[\text{NO}_2]_{\text{водн}}} = \frac{[\text{Ca}^{+2}]^2 \cdot [\text{HCO}_3^{-}]^2 \cdot K_{\text{HNO}_3} \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{NO}_3^{-}]}{[\text{H}^{+}] \cdot [\text{NO}_2]_{\text{водн}}^2} = 4,4 \cdot 10^{-4}$$



$$K_p = \frac{[\text{NO}_3^{-}] [\text{NO}_2^{-}] [\text{H}^{+}]}{[\text{HCO}_3^{-}] \cdot [\text{NO}_2]_{\text{водн}}} = 5,1 \cdot 10^{-3}$$



$$K_p = \frac{[\text{NO}_3^{-}] [\text{HNO}_2]}{[\text{HCO}_3^{-}] \cdot [\text{NO}_2]_{\text{водн}}^2} = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

Таблица 1.

Значение термодинамических параметров реакций в системе “CaCO₃-NO₂-H₂O”

Реакция	ΔH _{х.р.} , кДж/моль	ΔS _{х.р.} , Дж/моль·град	ΔG _{х.р.} , кДж/моль	K _p
3	-150,8	-384,5	-36,0	4,4·10 ⁻⁴
4	-95,96	-63,2	-77,26	5,1·10 ⁻³
5	-84,06	-90,8	-56,01	4,6·10 ⁻³

Анализ подсчитанных термодинамических данных (табл.1) показывает, что протекание процесса определяется энергетическими (ΔH) и структурными эффектами (ΔS). Последняя особенность сильнее проявляется в начале процесса, т.е. определяющим является количество поглощенного NO₂ и диффузия продуктов абсорбции NO₂ к поверхности твердой фазы в межфазном контакте компонентов системы.

Последующие реакции 4 и 5 обеспечивают необратимость процесса растворения (ΔG_{х.р.}≤0), составляя кинетическую область протекания процесса. Термодинамическим определяющим этой стадии взаимодействия являются, как ΔH_{х.р.}, так и ΔS_{х.р.}. Однако, при этом возникающий некоторый энергетический недостаток понижения тепловых эффектов перекрывается значительным энтропийным выигрышем этих стадий (ΔS≥0), что в основном обусловлено

достаточно большим количеством поглощенного $\text{NO}_{2(\text{газ})}$ в жидкой фазе с образованием NO_2^- , NO_3^- и H^+ , сопровождающееся выделением CO_2 с одной стороны, и диссоциативно-ассоциативными процессами $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{HNO}_2$ этих же продуктов (реакция 5) с другой стороны. Оказывается, что глубину протекания процесса в кинетической области определяет не только содержание поглощенного NO_2 , а также ассоциированность H^+ и NO_2^- в виде HNO_2 , но и удаление CO_2 из системы с повышением кислотности среды.

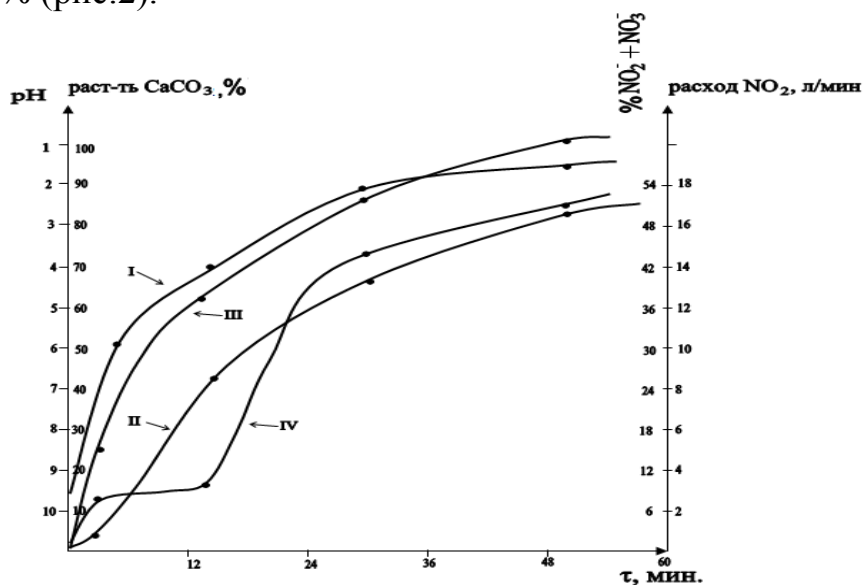
По совокупности полученных данных можно заключить, что в начале процесса, поглощенные N_xO_y превращаются в HNO_2 , NO_3^- и H^+ , после чего образовавшиеся ионы в растворе H^+ вступают в обменно-разлагающие реакции с частицами твердого CaCO_3 , образуя Ca^{+2} и HCO_3^- , о чем свидетельствуют данные таблицы 2.

Таблица 2.

Химический состав жидкой фазы в узловой точке системы $\text{CaCO}_3 - \text{N}_x\text{O}_y - \text{H}_2\text{O}$

№	рН суспензии	Продолжительность процесса, мин	Расход газа, л.	Химический состав жидкой фазы, %			Остаток твердой фазы, %
				CaO	HCO_3^-	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	
1	6,2	5	1,38	2,43	3,45	8,69	79,5
2	4,0	15	8,72	6,24	6,8	9,93	37,4
3	2,0	30	13,4	7,10	7,81	44,02	11,2
4	1,50	50	16,9	7,57	0	51,89	-

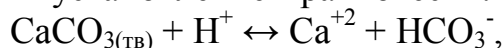
Экспериментально установлено, что с кинетической точки зрения определяющим скорости процесса является интервал изменения рН от 6,2 до 4,2. В этой области рН твердая фаза (CaCO_3) превращается в HCO_3^- , количество которого достигает максимума (2,96 моль/л) при рН = 2,0, а содержание CO_2 в твердой фазе составляет 11,2% (рис.2).



1. Изменение рН от времени;
2. Изменение растворимости CaCO_3 от времени;
3. Изменение расхода NO_2 от времени
4. Изменение содержания ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) в растворе от времени.

Рис. 2. Изменения основных параметров системы « $\text{CaCO}_3 - \text{N}_x\text{O}_y - \text{H}_2\text{O}$ ».

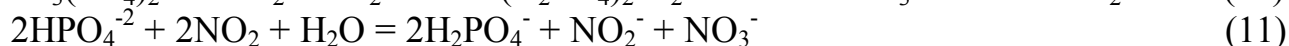
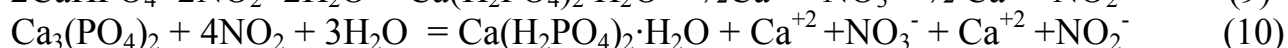
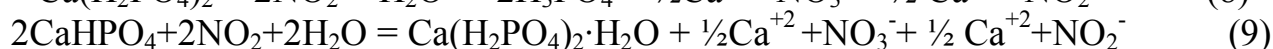
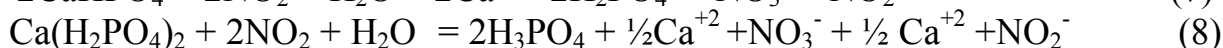
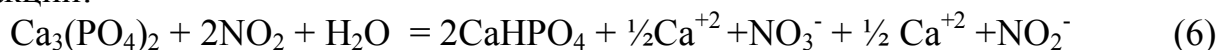
В этом интервале рН 68,3% твердой фазы переходит в раствор. Медленное протекание данного этапа процесса, видимо, связано со структурными особенностями карбоната кальция, насыщенностью жидкой фазы ионами Ca^{+2} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- и установлением равновесия:



смещение которого зависит от концентрации водородных и гидрокарбонат – ионов, следовательно, от количества поглощенного N_xO_y . Наличие HCO_3^- , как аниона слабой кислоты, в данном случае может создать буферное действие, препятствующее уменьшению значения рН среды, т.е. проявляется поглощающий эффект образовавшихся H^+ - ионов при поглощении N_xO_y раствором.

Об этом свидетельствует сравнение значений термодинамических потенциалов $\Delta G_{\text{х.р.}}$ реакции 3.5 и 3.6, что дает основание предположить о наличии некоторого количества молекул воды в составе конечного продукта.

При изучении взаимодействия $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с нитрозными газами в водной среде исходили из возможности протекания следующих последовательных реакций:



Термодинамическая вероятность протекания этих процессов установлена соответствующими расчётами ΔG_{298} для каждой реакции (таблица 3).

Таблица 3.

Значение термодинамических параметров возможно - протекаемых реакций “ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - NO_2 - H_2O ”

Номер уравнения реакции	$\Delta H_{\text{х.р.}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{х.р.}}$, Дж/моль·град	$\Delta G_{\text{х.р.}}$, кДж/моль	K_p
6	-152,7	-399,5	-33,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$
7	-153,4	-321,6	-57,74	$3,3 \cdot 10^{-4}$
8	-33,26	+118,6	-68,6	$3,5 \cdot 10^{-4}$
9	-376,0	-10,11	-373,04	$2,71 \cdot 10^{-2}$
10	-276,81	-719,98	-66,85	$5,68 \cdot 10^{-4}$
11	-103,34	-27	-95,29	$4,47 \cdot 10^{-4}$

$$\Delta G_{298}^{3,7} = -152,7 + 0,3995 \cdot T$$

$$\Delta G_{298}^{3,10} = -376,0 + 0,01011 \cdot T$$

$$\Delta G_{298}^{3,8} = -153,4 + 0,321 \cdot T$$

$$\Delta G_{298}^{3,11} = -276,8 + 0,719 \cdot T$$

$$\Delta G_{298}^{3,9} = -33,26 - 0,1186 \cdot T$$

$$\Delta G_{298}^{3,12} = -103,34 + 0,027 \cdot T$$

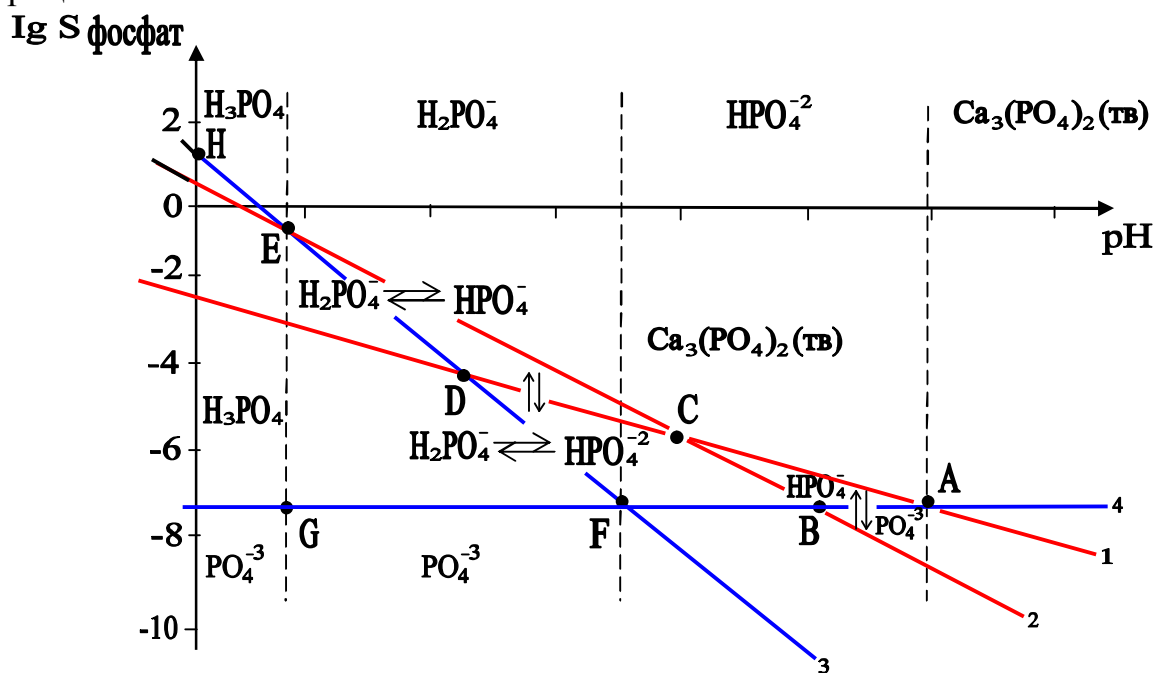
В процессах, протекаемых при температурах незначительно выше комнатной, теплоемкость компонентов системы практически постоянна с изменением температуры расчет термодинамических параметров можно провести

при $T=298\text{K}$. По этому для данного случая они выполнены в пределах 298-318 (25-42 $^{\circ}\text{C}$) как для случая $T = 298\text{ K}$.

Значения $K_{\text{равн}}$ для каждой реакции вычислено по формуле:

$$K_{\text{равн}} = \exp \{-\Delta G/RT\}.$$

Теоретические исследования процесса растворения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в зависимости от количества поглощенного NO_2 и образовавшихся ионов H^+ (раствор) проведены графоаналитическим методом. Для этого был построен график растворимости фосфата кальция в зависимости от pH ($S_{\text{фосфат}} \sim \text{pH}$) (рис. 3) с учетом равновесного характера и изменения термодинамического потенциала в каждой стадии процесса.

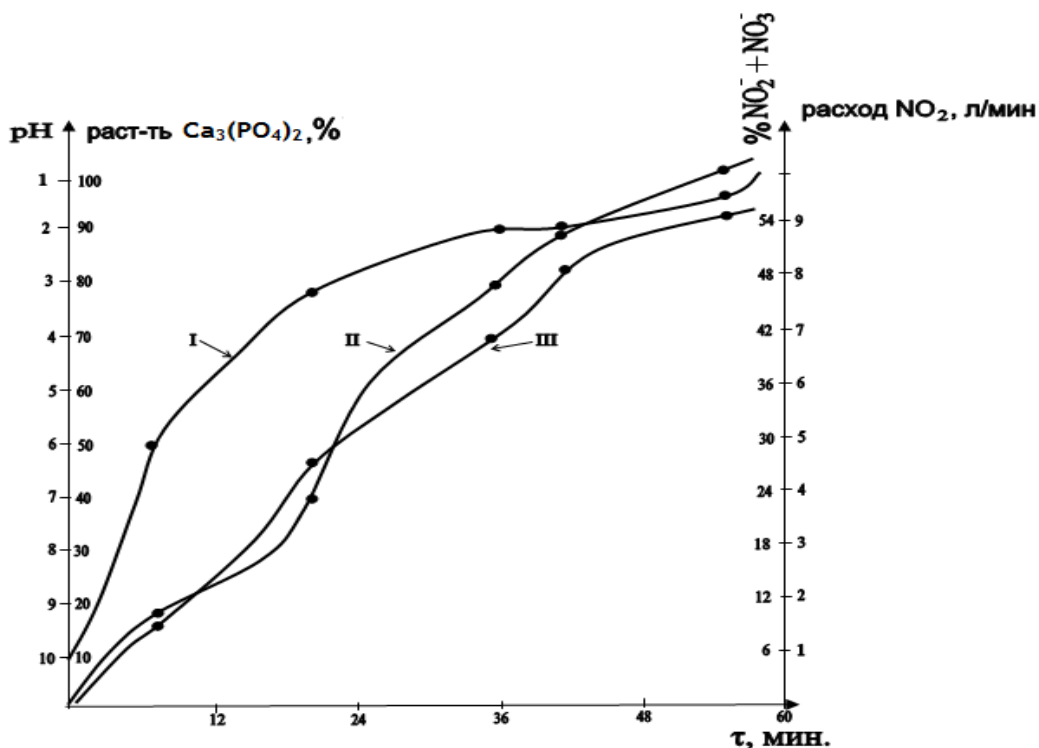


1. Линия $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в соответствии уравнением реакций 6
2. Линия $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в соответствии уравнением реакций 7
3. Линия $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в соответствии уравнением реакций 8
4. Линия растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде, независимая от pH – среды.

Рис. 3. График зависимости “ $\lg S_{\text{фосфат}} \sim \text{pH}$ ”

Как подтверждение результатов графоаналитических исследований системы « $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--N}_x\text{O}_y\text{--H}_2\text{O}$ » экспериментально установлено, что процесс растворения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ идет с двумя медленными стадиями при $\text{pH} = 6,2$ и $4 \div 3,8$, а полное растворение твердой фазы происходит при $\text{pH} = 1,8$. На протяжении всего процесса обнаружено образование нитрит- и нитрат – ионов с постепенным увеличением их содержания. Фосфат-ионы в основном переходят в H_2PO_4^- - ионы.

Исследования изменения основных параметров системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--N}_x\text{O}_y\text{--H}_2\text{O}$ показали, что в зависимости от объема поглощенных нитрозных газов и pH среды, фосфат кальция последовательно в интервале $\text{pH} = 10\text{--}6,2$ образуется в CaHPO_4 , а в интервале $\text{pH} = 6,2\text{--}4,0$ в $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и нитрит – нитрат кальция в различных количественных соотношениях. Количественное соотношение изменяется в пользу монокальцийфосфата с понижением pH от 4 до 1,8. Однако при этом в интервале $4,0\text{--}2,8$ в растворе создается очень устойчивое кислотное буферное действие, обусловленное различными количественными соотношениями HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- ионов, т.е. $[\text{HPO}_4^{2-}]:[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1\text{--}10$.



1. Изменение pH среды от времени.
2. Изменение растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ от времени.
3. Изменение содержания $(\text{NO}_2^-; \text{NO}_3^-)$ в зависимости от поглощенного N_xO_y и времени.

Рис. 4. Изменения основных параметров системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{N}_x\text{O}_y - \text{H}_2\text{O}$

При $\text{pH} = 1,8$ и ниже в растворе начинает образовываться H_3PO_4 в незначительном количестве. Образование гидро-, дигидрофосфатов и нитрит-нитрата кальция подтверждено изучением ИК – спектров и рентгенограммы полученных промежуточных и конечных продуктов.

Глава 4. Исследование влияния технологических параметров на процесс переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов нитрозными газами.

Изучение взаимодействия фосфоритов Центральных Кызылкумов с нитрозными газами. На основе экспериментальных исследований процесса растворения различных низкосортных фосфоритов ($9-18\% \text{P}_2\text{O}_5$) в системе «фосфорит- NO_2 - H_2O » установлено, что под действием нитрозных газов в водной суспензии фосфорита происходят процессы декарбонизации карбонатов, растворение и активирование фосфатных составляющих.

Установлено, что в реакционной системе одновременно происходят процессы декарбонизации и превращения фосфатной группы в гидро – или дигидрофосфаты. В конце опыта содержание карбонатов в твердой фазе уменьшается от 19,03 до 0,6%, а в жидкой фазе наличие карбонатов или гидрокарбонатов не обнаружено. Степень декарбонизации фосфорита составляет 91,33%.

Количество основного компонента – P_2O_5 увеличивается от 15,66 до 22,8% в твердой фазе для рядовой фосмуки, от 18,8 до 27,2% для пылевидной фракции, от 9,75 до 17,62% для шламового отхода, помимо этого его определенное количество 6,3 – 8,4% переходит в жидкую фазу (таблица № 4). Это свидетельствует о том, что под действием продуктов поглощения нитрозных газов водой фосфорит

подвергается химическим изменениям, способствующим одновременно обогащению по P_2O_5 и превращению труднорастворимых фосфатов в более растворимые.

Усвояемость по фосфору полученных конечных продуктов и установлено, что в продуктах переработки фосфоритов усвояемая форма P_2O_5 составляет: по лимонной кислоте - 60%, по трилону Б - 50%, по водорастворимой форме - 50%, кальциевый модуль (CaO/P_2O_5) снижается от 4,13 до 1,96% для шламового отхода, от 2,4 до 1,36 для пылевидной фракции и от 2,62 до 1,45 для бедной рядовой руды, что убедительно показывает высокие качественные характеристики конечного фосфорсодержащего продукта.

Присутствие азотсодержащих продуктов в твердой фазе обусловлено процессом адсорбции в пульпе нитрит-нитратных ионов частицами твердой фазы фосфорита. Поглощенные нитрозные газы превращаются в нитрит – нитраты, количество которых составляет в пересчете на общий азот 3,09 – 4,32%.

В процессе взаимодействия продуктов поглощения нитрозных газов до 6,2; 4,2; 2,2; 1,5; 0,5 общая масса твердой фазы уменьшается на 10,07%; 19,31; 52,33; 88,20 и 92,20% соответственно, необходимо отметить, что последние два значения достигаются в течении относительно большего времени - 180 минут и более. Уменьшение массы твердой фазы обусловлено не только декарбонизацией и переходом части P_2O_5 в раствор, но и переходом кальция и магния в жидкую фазу.

При уменьшении pH от 9,8 до 2 в конечной пульпе суммарное уменьшение содержания кальция в твердой фазе составляет 65,66%, а магния -90,95% от исходного.

По совокупности полученных результатов в изученной системе, изменение состава и содержания основных компонентов фосфорита свидетельствуют о том, что под действием продуктов поглощения нитрозных газов эти труднорастворимые компоненты фосфорита переходят в более растворимые формы.

Исследование реологических свойств пульп, образующихся при обработке фосфоритов нитрозными газами. Пульпы были получены путем разложения высококарбонизированных Кызылкумских фосфоритов нитрозными газами на модельной установке в различных соотношения “фосфорит: H_2O ” от 1:2 до 1:5. Температурная зависимость плотности при всех изученных соотношения Т:Ж имеет одинаковый характер, который сводится к тому, что с повышением температуры плотность пульп уменьшается. Вязкость пульп, так же как и плотность, заметно снижается с возрастанием температуры в зависимости от разновидности фосфоритов в 6 раз. Это объясняется образованием и влиянием количества более вязкого компонента – нитрит – нитрата кальция на общую вязкость пульпы. В целом, исследование данного раздела свидетельствует о том, что реологические свойства азотнофосфорнокальциевых пульп, получаемых при разложении Кызылкумских фосфоритов нитрозными газами, вполне приемлемы для технологических целей, т.е., пульпы текучи и без особых затруднений их можно перекачивать из аппарата в аппарат.

Таблица 4.

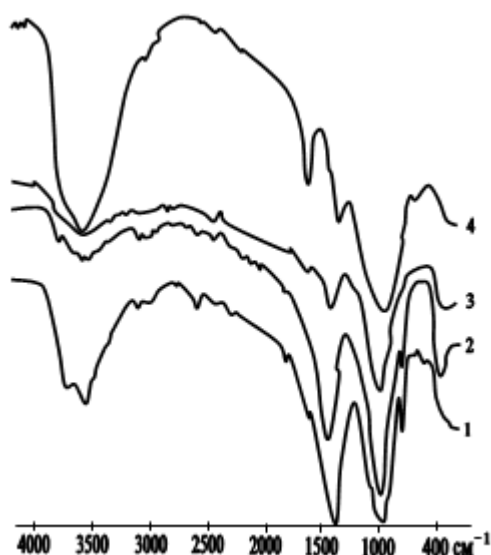
**Химический состав азотнофосфорнокальциевых пульп образующихся при
переработке фосфоритов нитрозными газами**

№	рН суспензии	Продолж. процесса, мин	Расход газа, литр	Степень растворения, %	Химический состав жидкой фазы, г/л				Химический состав твердой фазы, %									
					N _{общ}	P ₂ O ₅	CaO	MgO	N _{общ}	P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ усв по 2% лим. кис.	P ₂ O ₅ усв по трБ.	CaO _{общ}	CaO _{усв} по лим.кис.	CaO _{вод}	MgO	CO ₂	CaO P ₂ O ₅
При применении рядовой фосмуки																		
1	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-	15,3	2,30	1,50	41,17	30,87	1,28	5,59	19,0	2,67
2	8,2	5	2,65	5,84	1,31	0,43	0,08	0,02	0,89	15,8	2,40	1,65	41,09	30,76	2,37	4,68	18,5	2,60
3	6,2	10	5,3	10,07	1,46	0,91	0,16	0,10	0,99	16,2	3,25	2,68	41,01	31,47	3,21	3,75	13,5	2,51
4	5,5	15	7,95	10,2	1,73	1,13	1,41	0,22	1,51	16,5	3,87	3,56	39,76	31,13	3,56	1,60	11,3	2,40
5	4,2	25	13,2	19,31	2,45	2,75	3,87	0,24	2,06	18,1	8,10	7,50	37,3	29,89	8,15	1,58	10,3	2,05
6	3,5	90	47,7	47,5	2,74	2,83	5,37	0,58	2,17	18,2	9,60	8,10	35,8	29,2	8,23	1,24	2,92	1,96
7	2,2	135	71,5	52,33	2,86	2,91	7,51	0,77	2,45	18,2	10,8	8,40	33,66	28,9	9,45	1,05	2,05	1,80
8	1,5	165	87,4	82,2	2,98	6,13	8,37	0,83	2,8	21,5	11,2	9,25	32,8	28,2	9,47	0,99	1,24	1,52
9	0,5	180	95,4	92,2	3,09	6,63	9,12	1,8	2,92	22,0	12,4	10,12	32,05	28,0	10,2	0	1,09	1,45
При применении пылевидной фракции																		
1	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-	18,8	2,16	1,45	46,42	32,37	1,25	2,15	15,03	2,46
2	8,2	5	2,65	5,96	1,38	0,21	0,17	0,05	0,88	19,01	2,52	1,68	46,25	32,65	2,33	2,10	14,27	2,43
3	6,2	10	5,3	10,25	1,50	0,28	0,41	0,10	0,99	19,28	3,46	2,76	46,01	32,60	3,28	2,05	13,57	2,38
4	5,5	15	7,95	10,36	2,04	0,96	1,56	0,55	1,53	19,76	4,21	3,79	44,86	32,03	3,72	1,60	11,3	2,27
5	4,2	25	13,2	19,51	2,45	1,8	4,9	0,57	2,09	20,6	8,58	7,63	41,52	29,89	8,36	1,58	10,3	2,01
6	3,5	90	47,7	48,01	2,74	5,8	7,3	0,91	2,18	24,6	10,2	8,25	39,12	29,85	8,45	1,24	2,92	1,59
7	2,2	110	71,5	52,53	2,92	6,6	7,82	1,10	2,46	25,4	11,3	9,20	38,6	29,80	9,60	1,05	2,35	1,51
8	1,5	115	87,4	82,82	3,08	7,1	8,62	1,25	2,82	25,9	11,8	9,41	37,8	29,78	9,80	0,90	1,24	1,45
9	0,5	120	95,4	93,20	4,32	8,4	9,22	1,50	2,99	27,2	13,2	10,40	37,2	29,73	10,8	0	0,8	1,36
При применении шламового отхода																		
1	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-	9,75	0,97	0,86	40,3	39,52	1,15	1,38	17,05	4,13
2	8,2	5	2,65	5,67	1,29	0,50	0,52	0,03	0,91	10,26	1,56	1,45	39,78	38,24	2,31	1,35	15,38	3,87
3	6,2	10	5,3	9,87	1,36	1,11	0,65	0,1	1,02	10,86	1,78	1,63	39,65	38,04	2,98	1,28	14,32	3,65
4	5,5	15	7,95	10,20	1,69	1,48	1,89	0,18	1,53	11,23	1,95	1,82	38,41	29,93	3,54	1,20	11,56	3,42
5	4,2	25	13,2	19,20	2,45	4,12	3,37	0,21	2,08	13,87	3,48	3,21	36,93	29,12	7,83	1,17	10,71	2,66
6	3,5	90	47,7	47,34	2,74	5,11	4,58	0,26	2,10	14,86	4,58	4,02	35,72	28,23	8,43	1,12	3,21	2,40
7	2,2	135	71,5	51,33	2,86	6,97	4,87	0,28	2,18	16,72	7,10	5,25	35,43	28,11	9,25	1,10	2,98	2,11
8	1,5	165	87,4	82,12	2,98	7,30	5,28	0,3	2,20	17,05	7,25	5,51	35,02	27,69	9,43	1,08	1,32	2,05
9	0,5	180	95,4	91,88	3,08	7,87	5,65	0,48	2,4	17,62	7,63	5,92	34,65	27,24	10,05	0,90	1,01	1,96

Изучение химического и фазового составов азотнофосфорнокальцевого концентрата с помощью современных химических и физико-химических методов анализа.

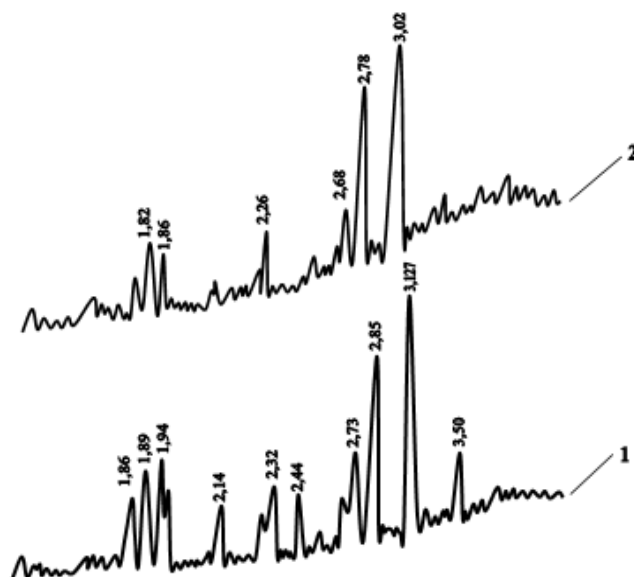
С целью подтверждения экспериментальных данных, полученных в лабораторных и производственных условиях были изучены хроматограммы ИК – спектры и рентгенограммы как исходных фосфоритов, так и их продуктов переработки. На основании спектральных данных (рис.6.) можно утверждать, сравнением значений частот $\nu(\text{CO}_3^{2-})$, $\nu(\text{PO}_4^{3-})$, $\nu(\text{NO}_3^-)$, $\nu(\text{HO})$, установлено что под действием нитрозных газов в суспензии фосфоритов с понижением рН среды фосфориты декарбонизируются. Выделение CO_2 подтверждено хроматографическим методом. Нитрозные газы превращаются в нитрит – нитрат –ионы, образуя нитрит – нитрофосфатные продукты переработки. Основной компонент фосфоритовых руд – труднорастворимые фосфаты превращаются в гидро- и дигидрофосфаты, т.е. в более растворимые и усвояемые формы. Что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис.7).

Основываясь на этом, можно заключить, что некондиционные фосфориты в водном растворе под действием нитрозных газов можно подвергать селективной переработке с одновременным улучшением их качественных характеристик.



- 1- исходный фосфорит
- 2 – фосфорит переработанный при рН = 4,5.
- 3 – фосфорит переработанный при рН = 2,4.
- 4 – фосфорит переработанный при рН = 1,5.

Рис. 6. ИК спектры.



- 1 – исходная рядовая фосмука;
- 2 – переработанная рядовая фосмука до рН = 2,2

Рис. 7. Рентгенограммы.

Глава 5. Получение азотнофосфорнокальцевого концентрата на модельной производственной установке

Модельная производственная установка состояла из цилиндрического реактора объемом 5 литров ($0,005\text{м}^3$), изготовленного из нержавеющей стали марки Х18Н10Т, снабженного барботером и электромеханическая мешалкой, ситчатой тарелкой с диаметром отверстий 2 мм. В крышке реактора расположен карман для установления электродов рН-метра и термометра (термокомпенсатора), а также воздушник для отвода выходящих газов. Для измерения количества газов на входе

расположен газовый счетчик с максимальным расходом 10л/мин. Для измерения и поддержания стабильного давления на входе в реактор установлен манометр. Отборы проб газов выходящих из реактора осуществляется через пробоотборник. Движение суспензии и газа противоточное.

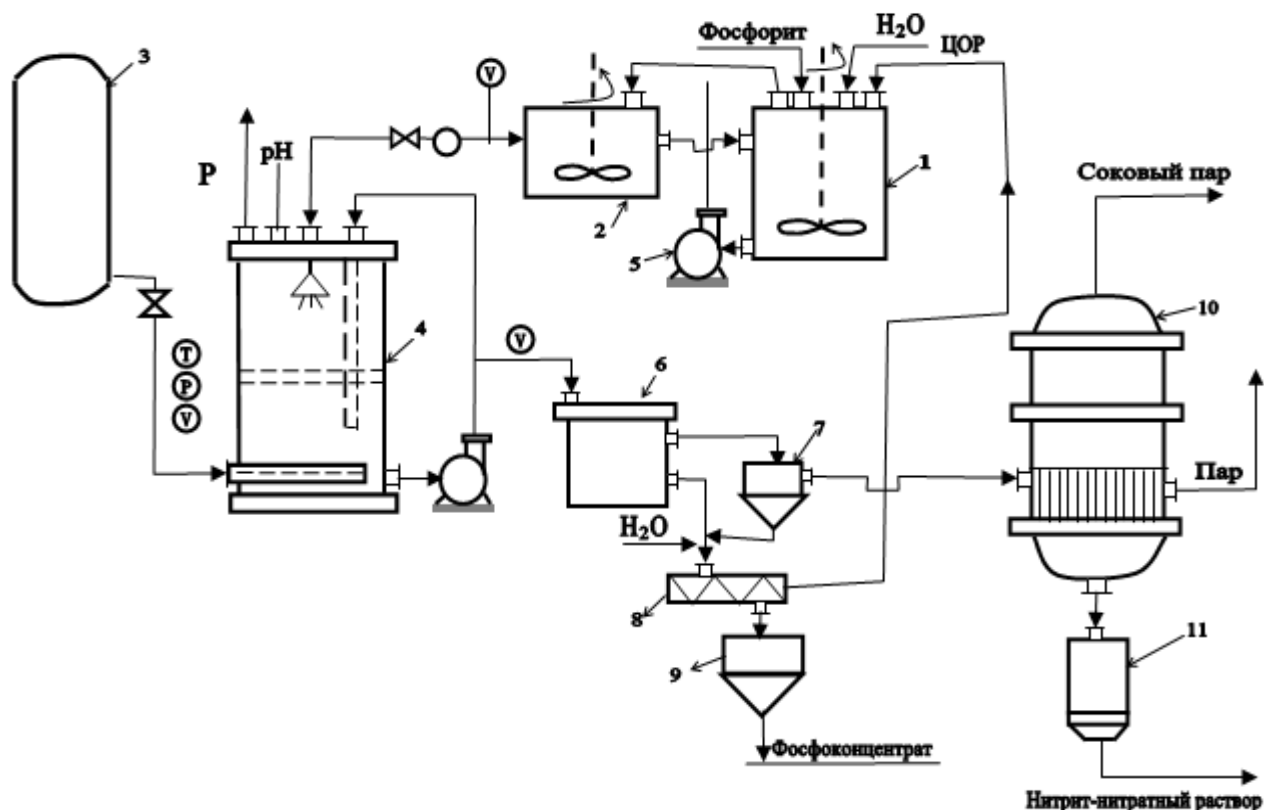
На основе проведенных лабораторных исследований и серии опытов на модельной установке разработаны основные показатели технологического режима получения азотнофосфорнокальций концентрата, а также рекомендован лабораторный технологический регламент процесса. На основании результатов лабораторных исследований и работ на модельной установке предложена принципиальная технологическая схема (рис. 8).

В начальной стадии процесса водная суспензия фосфорита обрабатывается нитрозными газами, полученную азотнофосфорнокальциевую пульпу разделяют, выделенный осадок промывают и сушат полученный продукт. В дальнейшем последующую порцию фосфорита при массовым соотношении Ж:Т = 2÷4 : 1 обрабатывают в течении 25-40 минут циркулирующим раствором, полученного после отделения нитрит-нитрата кальция из маточного раствора. Образовавшуюся при этом суспензию (рН=6-5) барбатируют нитрозными газами при температуре 25 – 35⁰С до рН = 0,5 ÷ 1,5. После этого фосфатный концентрат отделяют от образовавшейся нитрит-нитрофосфатной пульпы, которую при необходимости подвергают нейтрализацией фосмукой до рН = 2,2 ÷ 4,5.

Выделенный влажный нитрофосфатный концентрат направляется на сушку после его промывки водой. Основная часть маточного раствора подвергают выпариванию для получения нитрит-нитрата кальция. Смесь промывной воды и оставшаяся часть отработанного маточного раствора с содержанием масс. %: Р₂О₅ – 1,5; СаО – 1,6; MgO -0,6; N – 2,08 при применении нитрозных газов с содержанием N_xO_y - 0,9 об.%, и с содержанием масс. %: Р₂О₅ – 2,44; СаО – 2,87; MgO -0,8; N – 3,08 при применения нитрозных газов с содержанием N_xO_y - 4,4-4,6%, об. направляется в начало процесса, т.е. в качестве циркулирующего отработанного раствора (ЦОР) для обработки новых порций исходного фосфатного сырья.

Фосфатное сырье загружается в смесительную емкость (1) куда одновременно подается расчетное количество воды, исходя из расчета на получение массового соотношения фосфорит:Н₂О равным 1:2. Образовавшаяся суспензия через напорный бак (2) поступает в реактор (4), в которые подаются выбросные нитрозные газы, выделившиеся после моногидратного абсорбера (3), с содержанием NO₂ = 0,63 – 0,90% (ρ_{газа} = 2,4 кг/с·см², t⁰ = 50-60⁰С) при перемешивании в течении 180-270 минут и до достижения рН = 1-2.

Образовавшаяся пульпа подается в отстойник (6), где пульпа разделяется на твердую и жидкую фазу, твердая фаза подвергается фильтрации (8), откуда идет в сборник фосфоконцентрата (9), а жидкая фаза через теплообменник (7) подается на выпарной аппарат (10), откуда идет в сборник раствора (нитрит – нитрат кальция) (11) потребителю или на склад.



- 1- смесительная ёмкость для приготовления суспензии; 2 – напорный бак;
 3- моногидратный абсорбер; 4 - реактор; 5 - центробежный насос; 6 - отстойник;
 7 – теплообменник; 8 – вакуум - фильтр; 9 – сборник фосфоконцентрата;
 10 – выпарной аппарат; 11 - сборник раствора (нитрит-нитрат кальция).

Рис. 8. Принципиальная технологическая схема производства азотнофосфорнокальциевого концентрата

В реакторе протекает обменное разложение между компонентами NO_2 , H_2O и фосфорита. Поглощенные нитрозные газы превращаются в NO_2^- и NO_3^- - ионы с образованием водородных ионов. Благодаря этому в начале разлагаются карбонаты с выделением CO_2 , при $\text{pH} \leq 6$ фосфаты постепенно переходят в гидрофосфаты и дигидрофосфаты, а кальциевый модуль ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$) снижается от 3,62 до 1,46% для шламового отхода, от 2,4 до 1,12 для пылевидной фракции и от 2,62 до 1,25 для бедной рядовой руды. Процесс контролируется потенциометрическим контролем.

Непоглощенные газы, с концентрацией не превышающей нормы ПДК выбрасываются в атмосферу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований в диссертации решены актуальные научно-технические задачи по созданию технологии переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием нитрозных газов на фосфоконцентрат улучшенного качества и азотнокальциевого удобрения.

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

1. Термодинамическим и графико-аналитическим способами исследован процесс поглощения нитрозных газов водой и в зависимости от количества поглощаемых нитрозных газов установлены компонентный состав и изменение концентрации водородных ионов (рН) как функции кислотной активности образуемой системы. Составлением графика “ E_h –рН” зависимости изучена система “ NO_2 – H_2O ” и выявлено, что в зависимости от количества поглощенного NO_2 обладает достаточной сильной кислотной и окислительной активностью и может быть пригодна для переработки труднорастворимых минералов и руд.

2. Теоретическим и практически исследованием определена растворимость веществ в системах “ $CaCO_3$ – NO_2 – H_2O ” и “ $Ca_3(PO_4)_2$ – NO_2 – H_2O ”, установлено протекание обменно – разлагающих ионообменных реакций между твердой и жидкой фазами, усиление их эффекта с понижением рН среды. Определено, что продуктами реакций являются углекислый газ, гидро-, дигидрофосфаты и нитрит – нитратные соли кальция, что подтверждает обменно – разлагающие свойства системы “ NO_2 – H_2O ”. Выявлено влияние количества и скорости подачи нитрозных газов, соотношения компонентов Т:Ж, изменения рН среды, растворимости твердой фазы - $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$ в лабораторных условиях.

3. На основе экспериментальных исследований процесса растворения различных низкосортных фосфоритов (13-18% P_2O_5) в системе «фосфорит– NO_2 – H_2O » установлено, что под действием нитрозных газов в водной суспензии фосфорита происходят процессы декарбонизации карбонатных составляющих растворения и активирование фосфатных составляющих. При этом степень декарбонизации фосфоритов достигает 96– 98%, в жидкой фазе содержание карбонатных составляющих доходит до нуля. С использованием части жидкой фазы образуемой пульпы в качестве циркулирующего отработанного раствора (ЦОР) достигнуто увеличение P_2O_5 в твердой фазе от 13-14% до 22 – 24% в случае применения рядовой муки и от 17 – 18,5% до 27 – 28,2% для рядовой руды и пылевой фракции. Содержание общего азота составляет 6-8 % , а хлор-ионов понижается от 0,14% до 0,0013% в конечном продукте.

4. Исследованием процесса поглощения выбросных нитрозных газов с низкой концентрацией (до 1%) водными суспензиями фосфоритов в реальных производственных условиях ($P = 2,2 - 2,5$ атм, $v = 8$ л/мин, $t = 7$ ч, Т:Ж = 1:1,5 ÷ 1:3) установлена полная воспроизводимость результатов лабораторных исследований и достигнуто повышение содержания P_2O_5 от 13-18 до 22 -28%, а также снижение содержания выбросных окислов азота в атмосферу от 0,9% - 0,7% до 0,015%. Это соответствует экологическим нормам выброса окислов азота в окружающую среду и показывает высокую экологическую эффективность разработанного способа.

5. Изучена усвояемость по фосфору полученных конечных продуктов и установлено, что в продуктах переработки фосфоритов усвояемая форма P_2O_5 составляет: по лимонной кислоте - 60%, по трилону Б - 50%, по водорастворимой форме - 50%, кальциевый модуль (CaO/P_2O_5) снижается от 3,62 до 1,46% для шламового отхода, от 2,4 до 1,12 для пылевидной фракции и от 2,62 до 1,25 для бедной рядовой руды, что убедительно показывает высокие качественные характеристики конечного фосфорсодержащего продукта.

6. На основе полученных результатов по переработке низкосортных фосфоритов под действием нитрозных газов в водной среде определены параметры и разработана технологическая схема получения азотнофосфорно-кальциевого концентрата (удобрения) из низкосортных фосфоритов и отходов производства азотной промышленности.

7. Экспериментальными исследованиями в лабораторных и производственных условиях с использованием продуктов переработки фосфоритов нитрозными газами и расплава аммиачной селитры разработан способ получения азотнофосфорного удобрения с наименьшим содержанием карбонатов и улучшенным качеством, а также на основе продуктов переработки забалансовой фосфоритовой руды (до 9% P_2O_5) предложен способ закрепления засоленных сыпучих песков.

8. Полученные результаты являются новыми теоретическими и практическими данными по технологии неорганических веществ, обогащения минерального сырья и экологии. Экономическая эффективность разработанной технологии определяется снижением количества выбросных нитрозных газов до требуемого минимума, расходов на каталитическую очистку нитрозных газов, теплоэнергетических затрат на переработку фосфатного сырья, возможностью вовлечения в переработку забалансовых и низкосортных фосфоритов. Себестоимость азотной кислоты на ОАО «Навоийазот» за счет использования нитрозных газов и получения фосфоконцентрата снизится на 38950,7 сумов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Патент РУз № 04343. Способ обогащения высококарбонизированных фосфоритов с получением нитрит-нитрата кальция. / Эркаев А.У., Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Нурмуродов Т.И. (UZ) - №IAP2008 0249.заявл.04.07.2008. оаубл.31.05.2011// Бюл., 20011. №5.
2. Эркаев А.У., Турсунова И.Н., Мардонов У.М. Применение расчетно-графических и спектрофотометрических методов для исследования системы “ NO_2-H_2O-X ”// Химия и химич. технол. науч-техн. жур.- 2009. - №2.- С. 6-8.
3. Мардонов, И.Н. Турсунова, Р.М. Шукуруллаева, Т.И. Нурмуродов, Н.О. Юнязева, Ш. Ходжаева. Исследование процессов растворения карбоната и фосфата кальция под действием диоксида азота.// Сборник научных статей. межд. науч. конф. «Инновация». Ташкент. - 2004. – С. 56-59.
4. Нурмуродов Т.И, Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Шукуруллаева Р.М., Эркаев А.У., Раимжонов Б.Р. Использование диоксида азота в переработке фосфоритов Центрального Кызылкума. // Сборник трудов международной науч.-техн. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». - Москва-Бишкек.- 2004.- С.158-160.
- 5.Турсунова И.Н., Шукурбекова З.Ф., Журабекова Г.К., Мардонов У.М. Изучение растворения нитрозных газов системе “ NO_2-H_2O ”// Труды межд. конф. молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”. - Томск. - 20-23 мая, 2008. - С.208-210.
6. Турсунова И.Н., Норкулов Д.А., Мардонов У.М. Изучение процесса декарбонизации под действием оксидов азота.// Труды межд. конф. молодых

- ученных “Перспективы развития фундаментальных наук”. – Томск.- 20-23мая, 2008. – С. 210-212.
7. Мардонов У.М., Турсунова И.Н., Шукуруллаева Р.М., Суярова С, Юнязева Н., Ходжиева Ш. Экологик муҳитни яхшилаш учун Кизилкум фосфоритларини қайта ишлашда саноат - чиқинди газларидан фойдаланиш.// Сборник материалов международной науч-прак. конференции «Проблемы экологии в сельском хозяйстве». Бухара – 2003.- С.53-53.
8. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Норкулов Д.А., Пардаева Ю.С., Эркаев А.У. Изучение процесса переработки фосфоритов нитрозными газами в производственных условиях.// Матер. межд. науч.-техн. конф. “ISTIQLOL” “Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития. – Навоий. - 29-30 сентября, 2008. – С. 168-170.
9. Мардонов У.М, Турсунова И.Н., Тошев О.Э., Икромов Н.У. Химический способ закрепления песка на устье взрывных скважин.// Сборник матер. межд. науч.-техн.конф. «Истиклол» «Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития». - Навоий – 2008.- С. 63-65.
10. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Эркаев А.У., Нурмуродов Т.И. Использование продуктов переработки низкосортных фосфоритов в производстве удобрений.// Сборник матер. респ. науч.-техн. конф. “Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применения их на практике”. – Ташкент. – 2010. - С. 113-121.
11. Мардонов У.М., Эркаев А.У., Турсунова И.Н., Шукурбекова З. Изучение процесса рядовой и пылевой фракции Кызылкумских фосфоритов с нитрозными газами в производственных условиях.// Материалы межд. науч.-техн. конф. “Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития”.- Навоий. - 12-14 мая, 2010. - С.451-452.
12. Мардонов У.М., Турсунова И.Н., Эркаев А.У., Шукурбекова З. Использование отработанного раствора переработки фосфорита как циркулирующий раствор.// Материалы межд. науч.-техн. конф. “Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития”. – Навоий. - 2010.- С.340-342.
13. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Нурмуродов Т.И., Турдиева О.Д., Эркаев А.У. Изучение составно-структурных особенностей фосфоритов Центральных Кызылкумов методом электронной микроскопии. // Сборник матер. респ. науч.-техн. конф. “Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применения их на практике”. – Ташкент. - 25-26 ноября, 2010.- С. 123-132.
14. Мардонов У.М., Турсунова И.Н., Санаева У., Эркаев А.У. Использование низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов для получения закрепителей сыпучих засоленных песков. // Сборник матер. респ. науч.-техн. конф. “Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применения их на практике”. – Ташкент. - 25-26 ноября, 2010. - С. 132 -134.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Турсунова Ирода Нематовнанинг 05.17.01. – ноорганик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича «Нитроза газларидан фойдаланиб Кизилкум фосфоритларини қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги диссертация ишининг

ҚИСҚАЧА МАЗМУНИ

Таянч сўзлар: фосфорит, нитроза газ, термодинамика, эрувчанлик, суспензия, пульпа, декарбонизация, гидрофосфат-, дигидрофосфат, бойитиш, қайта ишлаш, ИК – спектр, рентгенфазавий таҳлил, хроматография, ўғит, концентрат.

Тадқиқот объектлари: Джерой–Сардара кони фосфоритлари, нитроза газлари, кальций нитрит-нитрат–фосфатли концентрат, азот-фосфорли ўғит (АФЎ)

Ишнинг мақсади: Чиқинди нитроза газларидан фойдаланиб паст сифатли фосфоритларни қайта ишлашнинг экологик самарали технологияси ва азотфосфоркальцийли бойитилган концентрат (ўғит) олиш усулини ишлаб чиқиш.

Тадқиқот усуллари: термодинамик, график – аналитик, рентгенфазавий таҳлил, ИК – спектроскопия, сканирловчи электрон микроскопия (SEM), хроматография.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Тадқиқотнинг турли усуллари ёрдамида “ $\text{CaCO}_3\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ” ва “ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ” тизимларида термодинамик, графо-аналитик усуллар ёрдамида кальций карбонати, фосфати билан нитроза газларининг ўзаро таъсирлашув механизми, дастлабки, оралик ва охирги маҳсулотларнинг таркиби тузилишидаги ўзгаришларнинг нитроза газлари микдори ва муҳит рН–и ўзгаришига боғлиқлиги ўрганилган. Бунда « $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ » тизимининг алмашинуви – парчалаш хоссаси намоён қилиниши ва ундан кам эрувчан моддалар, техноген чиқиндилар ва фосфоритларни қайта ишлашда фойдаланиш мумкинлиги исботланган. Фосфоритларни нитроза газлари билан сувли эритмада таъсирлашувига турли омилларнинг таъсири, ҳосил бўлган технологик қуйқа (пульпа)нинг реологик хусусиятлари ўрганилган. Содир бўладиган технологик жараённинг параметрлари аниқланиб, паст сифатли фосфоритлар ва чиқинди нитроза газларидан фойдаланиб азотфосфоркальцийли бойитилган концентрат (ўғит) олишнинг технологияси ишлаб чиқилган.

Амалий аҳамияти: Паст сифатли фосфоритлар ва азотли моддалар саноати чиқинди газларидан фойдаланиб азотфосфоркальцийли концентратлар ва таркибида азотфосфоркальцийли сақлаган ўғитлар ишлаб чиқаришнинг амалий имкониятлари аниқланган.

Қўлланилиши даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: Ишлаб чиқилган технология Навоийазот ОАЖ да тажриба саноат синовларидан ўтказилиб, тажриба микёси микдоридаги маҳсулот ишлаб чиқилган. Ишлаб яратилган чиқилган технологияларнинг ишлаб чиқариш ва ўқув жараёни синов ва тарбиғи тўртта акт ва битта патент билан расмийлаштириш ҳимояланган. Мазкур технология қўлланилганда нитроза газларини каталитик оксидлаб тозалаш учун сарфланадиган харажатлар йилига 12 386 323 сўмга камайиши ва “Навоийазот” ОАЖда ишлаб чиқарилаётган 1т нитрат кислота таннархи 38950,7 сўмга камаяди.

Қўлланилиш соҳаси: минерал ўғитлар, ноорганик материаллар ишлаб чиқариш, қишлоқ хўжжалиги атроф муҳит муҳофазаси, таълим жараёни.

РЕЗЮМЕ

диссертации Турсуновой Ироды Нематовны на тему: **«Разработка технологии переработки Кызылкумских фосфоритов с использованием нитрозных газов»** на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Ключевые слова: фосфорит, нитрозные газы, термодинамика, растворимость, суспензия, пульпа, декарбонизация, гидрофосфат, дигидрофосфат, обогащение, переработка, ИК – спектры, рентгенофазовый анализ, удобрение, концентрат

Объекты исследования: фосфатное сырьё Джерой-Сардаринского месторождения, нитрозные газы, нитрит-нитраткальций фосфатный концентрат, азотнофосфорное удобрение (АФУ).

Цель работы: Разработка экологически эффективной технологии переработки низкосортных фосфоритов с использованием выбросных нитрозных газов и получения азотнофосфорнокальциевого концентрата

Методы исследования: термодинамический, графо-аналитический, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопический, растровый (сканирующий) электронно-микроскопический – РЭМ (SEM), хроматография.

Полученные результаты и их новизна: На основе термодинамических, графо-аналитических методов исследований изучены возможности и механизм, составно-структурные изменения исходных, промежуточных и конечных продуктов взаимодействия карбоната и фосфата кальция веществ в системах “ $\text{CaCO}_3\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ” и “ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ” в зависимости от количества нитрозных газов и pH среды. Доказано проявление обменно-разлагающего свойства системы “ $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ” и выявлена возможность использования её в переработке плохо растворимых веществ и техногенных отходов. Изучены влияния различных факторов на процесс переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами в водной среде и реологические свойства полученных пульп переработки. Определены параметры и разработана технологическая схема получения азотнофосфорнокальциевого концентрата (удобрения) из низкосортных фосфоритов и нитрозных хвостовых газов.

Практическая значимость: установлена возможность вовлечения низкосортных фосфоритов и газовых отходов азотной промышленности для получения азотнофосфонокальциевых концентратов и удобрений.

Степень внедрения и экономическая эффективность: разработанные технологии прошли испытания на опытной и промышленной установке ОАО «Навоиазот» с выпуском опытных партий продукции. Определены технологические режимы производств, разработана технологическая схема и рассчитаны материальные балансы. Техничко-экономическими расчетами выявлено, что в случае внедрения предлагаемой технологии, расходы на каталитическую очистку уменьшаются на 12 386 323 сум. Себестоимость 1т азотной кислоты на ОАО «Навоиизот» за счет использования выбросных нитрозных газов и получения фосфоконцентрата снизится на 38950,7 сумов.

Область применения: Производство минеральных удобрений, неорганических материалов, сельское хозяйство и охрана окружающей среды.

RESUME

of dissertation work of Tursunova Iroda Nematovna on the scientific degree competition for PhD in technics, 05.17.01 – Technology of inorganic substances in a theme: "Development of processing technology of the Central Kyzylkum's phosphorites using nitrous gases"

Key words: phosphorite, nitrous gas, thermodynamics, solubility, suspension, pulp, decarbonization, hydrophosphate, dihydrophosphate, enrichment, processing, infrared spectrums, x – ray analysis.

Objects of research: phosphate raw of the Djeroy Sardara deposit, nitrous gas, nitrous – nitrocalcite of phosphate concentrate, nitrogenous phosphatic fertilizer (NPF).

The purpose of work: Development of ecologically effective technology of processing of low-grade phosphorites using waste nitrous gases and obtaining nitrogen-phosphorus-calcium containing concentrate.

Methods of research: thermodynamic, graphical and analytical, x-ray phase, infrared, scanning electron microscopy – SEM, chromatography.

The received results and their novelty: On the basis of thermodynamic, graphical and analytical methods of research was studied possibility and mechanism of structural changes of initial and end-products of carbonate and calcium phosphate interaction in the systems " $\text{CaCO}_3\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " and " $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " depending on rate of nitrous gases and pH. It was proved change and decompose properties of " $\text{NO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " system and possibility of its use in process weak soluble substances and technogenic wastes. Influence of various factors to the low-grade phosphorites process by nitrous gases in the water and rheology characteristics of the pulps are studied. Determined parameters and the nitrogen-calcium phosphorus containing concentrate (fertilizer) flow chart from low-grade phosphorites and a nitrous.

The practical importance: Established of possibility involving of low-grade phosphorites and gas waste in nitrogen industry by obtaining phosphate concentrates and nitrogen- calcium phosphorus fertilizers.

Degree of embed and economical effectivity: technology was tested on the pilot plant of "NavoiAZOT" Ltd with release of experimental batches of production. Determined operating practices of manufactures, the technological scheme is developed and material balances are calculated. Technical and economical calculations revealed, that in case of using offered technology charges on catalytic clearing cost will decrease on 12 386 323 sum. Cost of 1 t nitric acid at "NAVOIAZOT" JSC by use of waste nitrous gases and get phosphate concentrate will reduce to 38950.7 sum.

Field of application: Manufacture of mineral fertilizers, inorganic materials, agriculture and preservation of the environment.