УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ

DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ТУРСУНОВА ИРОДА НЕМАТОВНА

ПАСТ НАВЛИ ҚИЗИЛКУМ ФОСФОРИТЛАРИНИ НИТРОЗА ГАЗЛАРИ БИЛАН ҚАЙТА ИШЛАШ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

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

Турсунова Ирода Нематовна	
Паст навли Қизилкум фосфоритларини нитроза газлари билан қайта ишлаш усулларини ишлаб чиқиш	3
Турсунова Ирода Нематовна	
Разработка способов переработки низкосортных Кызылкумских	
фосфоритов с использованием нитрозных газов	21
Tursunova Iroda Nematovna	
Development of processing methods of lowgrade Kyzylkum phosphrites using	
nitrous gases	39
Эълон қилинган ишлар руйхати	
Список опубликованных работ	
List of published works	42

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ

DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ТУРСУНОВА ИРОДА НЕМАТОВНА

ПАСТ НАВЛИ ҚИЗИЛКУМ ФОСФОРИТЛАРИНИ НИТРОЗА ГАЗЛАРИ БИЛАН ҚАЙТА ИШЛАШ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида **B2017.2.PhD/T175** рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Тошкент кимё - технология институтида бажарилган.

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

Илмий рахбар: Эркаев Актам Улашевич

техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Жуманиязов Максудбек Жаббиевич.

техника фанлари доктори, профессор. Таджиев Сайфитдин Мухитдинович кимё фанлари доктори, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот: Навоий электр кимё заводи кушма

корхона-акциядорлик жамият

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти хузуридаги DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 ракамли Илмий кенгашнинг «25» апрель 2018 йил соат 10^{00} даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шахри, 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 (11 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шахри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60); факс: (+99871) 262-79-90.

Диссертация автореферати 2018 йил «10» апрел куни тарқатилди. (2018 йил «10» апрелдаги № 11 рақамли реестр баённомаси).

Б.С.Закиров

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

Д.С.Салиханова

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

С.Тухтаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., проф., академик

КИРИШ(Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунё кимё саноати соҳаларида, жумладан минерал ўғитлар ишлаб чиқаришда ҳар бир мамлакатнинг ўз хомашё ресурслари (имкониятлари)дан ҳар томонлама тўлиқ фойдаланишга қаратилган илмий тадқиқотлар олиб бориш ва янги технологияларни яратишга алоҳида эътибор берилмоқда. Ҳозирги пайтда жуда муҳим бўлган бу илмий-техникавий муаммолар ечимини топишга соҳага дахлдор олим ва мутахассисларнинг саъйи ҳаракатлари йўналтирилган. Бунда арзон, етарли, имконияти борича кимё ва тоғ-кон саноати чиқиндаларидан фойдаланиб махсулот ишлаб чиқариш усуллари кенг қўланилмоқда.

Бугунги кунда жаҳонда фосфорит маъданларини қазиб олиш ва қайта ишлаш бўйича олиб борилаётган илмий тадқиқотлар ишлари ва яратилаётган янги технологияларда нисбатан паст сифатли фосфоритлардан самарадор ва сифатли фосфоконцентратлар олишга алоҳида эътибор берилаяпти. Улардан турли (оддий ва мураккаб) минерал ўғитлар олиш буйича янги ишлаб чиқаришлар, фосфатли хомашёни қайта ишлашда ноананавий ва ресурстежамкор технологиялар яратишда фойдаланилаяпти.

Хозирги пайта республикамизда минерал ўғитлар ишлаб чикарувчи корхоналарнинг асосий хомашё манбаи бўлган Марказий Кизилкум (МК) фосфоритларини комплекс кайта ишлашнинг янада самарали технологияларини яратиш кимё саноати ривожланишининг асосий йўналишларидан биридир. Бу йўналишда паст навли хомашё ва ишлаб чикариш фойдаланиб самарадор ва сифатли чикиндиларидан фосфорли олишнинг илмий асослари яратилган бўлиб, ушбу сохани модернизациялаш, диверсификациялаш ва сифат жихатидан янги боскичга олиб чикиш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилди. Ўзбекистон Республикасини янада қаратилган ривовожлантиришга Харакатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «саноатни юкори технологияли кайта ишлаш тармокларини, энг аввало, махалий хом ашё ресурсларини чукур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр махсулот ишлаб чиқариш», «принципиал жихатдан янги махсулот ва технология турларини ўзлаштириш» ва «мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустахкамлаш, экологик тоза махсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш» га қаратилаган мухим вазифалар белгиланган. Бу борада, паст навли фосфоритларни чикинди нитроза газлари билан кайта ишлаш ва унинг асосида азотфосфоркальцийли концентрат олишнинг самарали экологик усулларини ишлаб чикиш мухим ахамият касб этади.

Узбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ- 4707-сонли «2015-2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чора-тадбирлар дастури тўғрисида», 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини 2017-2021 йилларда ривожлантиришнинг бешта тамойили бўйича ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида»ги қарорлари, шунингдек мазкур соҳада қабул қилинган

бошқа меъёрий-хуқуқий хужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофик бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Илмий-техник адабиётларда Ўзбекистон Республикасидаги паст навли фосфоритларни нитрат кислотали қайта ишлашга доир кенг микёсда олиб борилган тадқиқотлар ва уларнинг натижалари мавжуд. Бу маълумотлар Ўзбекистон РФА академиги М.Н. Набиев ва унинг муносиб шогирдлари — академик Б.М. Беглов, Ш.С. Намазов, профессорлар А.У Эркаев, Х.Ч. Мирзакулов, С.Таджиев, А.М. Рейимов, А. Сейтназаров ва бошқалар томонидан олиб борилган илмий тадқиқотлар натижаларидир.

Уларнинг илмий ишларида Ўзбекистон ва чет эллардаги азотфосфоркальцийли ўғитлар (АФКЎ) ишлаб чиқариш қувватлари (заводлари)да турли фосфоритларни қайта ишлаш усуллари ва мавжуд технологиялари бўйича маълумотлар йиғилиб ҳар томонлама таҳлил этилган.

Россиялик олимлар М.Е. Позин, Н.Н. Трейшенко, Б.А. Копилев, Г.В. Бельченко, В.А. Ткачёв, М.Х. Кишиневский, А.В. Панфилов, А.К. Чернишев ва бошқаларнинг ишларида азот оксидларининг алохида фосфорит натрий ацетати, силикагеллар, ишкорли торф, сорбентлар минераллари, иштирокида сувга ЮТИЛИШИ борасидаги дастлабки илмий натижалар келтирилган.

Аммо ушбу ишларда фосфоритлардаги карбонатлар кальций гидро- ва дигидрофосфатларнинг чикинди нитроза газлари билан ўзаро таъсирлашув жихатлари ва механизмлари, компонент концентрациялари ва мухит рН-ининг кенг интервали орасида тизимли ўрганиб чикилмаган. Шунингдек, ўзида бир вактда N_xO_y , $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ ва сувни саклаган системаларни ўрганиш бўйича маълумотлар кам бўлиб, улар паст навли фосфоритларни чикинди нитроза газлари билан қайта ишлаш усулларини ишлаб чикишни физик-кимёвий асослашга етарли эмас.

Тадкикотнинг диссертация бажарилган илмий-тадкикот муассасининг илмий-тадкикот ишлари режалари билан боғликлиги. Диссертация тадкикоти Навоий давлат кончилик институтининг илмий тадкикот режасининг 2012-2014 йиллардаги Давлат илмий-техникавий дастури (ГНТП-6) га кирувчи №А13-026 «Чикинди нитроза газларидан минерал хомашё ва ишлаб чикариш чикиндиларни кайта ишлаш билан кўп функционал максадда ишлатиладиган ноорганик моддалар олишда фойдаланиш технологияларини ишлаб чикиш» мавзудаги амалий лойиха доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади чиқинди нитроза газлари (ЧНГ)дан ва паст навли фосфорит (ПНФ)лардан азотфосфоркальцийли концентрат (АФКК) олишни экологик самарали усулини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ЧНГдан ПНФларни қайта ишлашда фойдаланиш муаммосини ўрганишга бағишланган илмий ишлар мониторингини ўтказиш;

Қизилқум фосфоритлари асосини ташкил этувчи компонентлар – кальций карбонати ва фосфатини сувли мухитда ЧНГ билан ўзаро таъсирлашувининг физик-кимёвий жихатларини назарий ва экспериментал ўрганиш;

турли ПНФ ларнинг сувли суспензияларига ЧНГларини ютилиш жараёнига таъсир этувчи турли омиллар таъсирини ўрганиш;

ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлашда дастлабки компонентлар, ҳосил бўладиган махсулотларнинг кимёвий ва фазавий таркибларини, бўтқа (пульпа)нинг реологик хоссаларини кимёвий ва замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан ўрганиш;

реал ишлаб чиқариш шароитларида ПНФлар суспензиясини ЧНГ билан таъсирлашувига турли омиллар таъсири ва жараённи амалга оширишнинг амалий имкониятларини ўрганиш;

микрозонд таҳлил усули билан ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш махсулотлари содир бўладиган таркибий ўзгаришларини ўрганиш;

ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш жараёнининг оптимал технологик параметрларини аниқлаш, принципиал (асосий) технологик схемасини ва махсулотлар олишнинг моддий балансини тузиш;

олинган махсулотларнинг агрокимёвий фаоллигини аниклаш;

ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш усулининг экологик ва иқтисодий самарадорлигини баҳолаш.

Тадкикотнинг объекти Марказий Қизилқум (МҚ)нинг паст навли фосфоритлари (ПНФ), «Навоиазот» АЖ нитрат кислота ишлаб чикаришдаги чикинди нитроза газлари (ЧНГ), азотфосфоркальцийли концентрат (АФКК).

Тадқиқотнинг предмети ПНФ маъданларини ЧНГ билан қайта ишлаш усулини ишлаб чиқишнинг физик-кимёвий асослари.

Тадкикотнинг усуллари. Термодинамик, графо-аналитик, рентгенфазавий тахлил, ИК-спектроскопия, сканирловчи электронмикроскопия (СЭМ), хроматографик, кимёвий, микрозонд ва агрокимёвий тадкикот усулларидир.

Диссертация тадкикотининг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

биринчи марта паст навли МК фосфоритларини чикинди нитроза газлари билан кайта ишлаб, хусусиятлари яхшиланган азофосфоркальцийли концентрат олишнинг экологик самарадор усули яратилган;

паст навли фосфоритларида таркибида кимёвий табиати билан фаркланувчи, мухит рН ўзгаришига сезгир, уларни қайта ишлашнинг мавжуд ва янги яратиладиган усулларини асослаб берувчи икки хил таркибий қисмлар аниқланган;

сувли мухитда паст навли фосфоритларни ва нитроза газларини узаро эрувчанлиги ва таъсирлашув механизмлари бўйича янги илмий маълумотлар олиниб, технологик жараёнининг оптимал шароитлари аникланган;

ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш жараёни ва ундан кейинги сақлаш (етилиш) даврида фосфорит таркибидаги эндокальцит тўлик парчаланиб, фосфатли хомашёнинг аппатит кўринишлари қолиши аниқланган;

ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш махсулотларининг пахта чигити (уруги)нинг униб чиқиши уларни азотфосфоркальцийли ўғит холида ишлатилиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

термодинамик, графоаналитик усуллар билан ўрганиш натижалари асосида $«N_xO_y-H_2O»$ система компонентлари ўзаро таъсир махсулотларининг ион алмашиниб парчалаш хоссасини намоён қилиши ва ундан фосфоритлар ва техноген чиқиндилар таркибига кирувчи кам эрувчан моддаларни қайта ишлашда фойдаланиш имконини беради;

паст навли фосфоритлар ва чикинди нитроза газлардан АФКК олиш усулни кўллаш оркали Қизилкум фосфорит комбинатида йиғилиб қолаётган паст навли фосфоритларни қайта ишлашга ишлатишни имконини беради;

олинган махсулотнинг агрокимёвий хусусиятлари ўрганилиб, ундан азотфосфоркальцийли ўғитлар сифатида фойдаланиш имконини беради.

Тадкикот натижаларининг ишончлилиги. Кимёвий ва физик-кимёвий тахлилларнинг натижалари тажриба синов текширувлари билан тасдикланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий ахамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундай иборатки, паст навли фосфоритларини чиқинди нитроза газлари билан қайта ишлаш ва унинг асосида АФКК ва АФКЎ олишининг назарий асосларини яратишга илмий асос солинди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ПНФларни нитрат кислота ишлаб чиқаришдан ЧНГ билан қайта ишлаш усули ва унинг асосида АФКК, АФУ, кальций нитрит-нитрати олиш усуллари ишлаб чиқилди. Олинган натижалар ишлаб чиқилган усулнинг технологик схемаси, моддий баланси, технологик регламенти ва экологик самарадорлигининг асосини ташкил этган.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Паст навли Марказий Қизилкум фосфоритларини чиқинди нитроза газлари билан қайта ишлаш усулини ишлаб чиқиш асосида:

паст навли МҚ фосфоритларини чиқинди нитроза газлари билан қайта ишлаш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигидан ихтирога патенти олинган (патентга № IAP 04343). Натижада шу усул асосида азотфосфоркальцийли концентрат ва кальций нитрит-нитрати олиш имконини берган;

паст навли МҚ фосфоритларини ЧНГ билан қайта ишлаш усули «Навоиазот» АЖда амалиётда жорий этилган (Навоий кон-металлургия комбинати давлат корхонасининг 2018 йил 30 январдаги 02-06-01/1290 - сон маълумотномаси). Натижада олинган махсулотда CaO/P_2O_5 ни 2,67 дан 1,45 гача камайтириш имконини берган;

паст навли МҚ фосфоритларини ЧНГ билан қайта ишлаш усули «Навоиазот» АЖда амалиётда жорий этилган («Навоиазот» АЖнинг 2018 йил 12 февралдаги 03/1568 - сон маълумотномаси). Натижада нитрат кислотаси

ишлаб чиқаришда махсулот таннархи камайиши ва атроф муҳитга чиқарилаётган заҳарли чиқинди нитроза газларининг миқдори камайишига имконият яратган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 8 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадкикот натижаларнинг эълон килиниши. Диссертация мавзуси буйича жами 25 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссияси томонидан чоп этишга тавсия этилган журналларда 10 та макола, жумладан 7 таси республика ва 3 таси хорижда нашр этилган ва 1та ЎзР Давлат патент олинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан ташкил топган. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ КИСМИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги асосланиб, олиб борилган тадқиқотларнинг зарурийлиги, мақсад ва вазифаси, тадқиқотларнинг Ўзбекистон Республикаси фани ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги олинган нитажаларнинг илмий янгилиги ва амалий ахамияти тажриба-саноат синовлари, чоп этилган ишлар ва диссертация тузилмаси тўғрисидаги маълумотлар баён этилган.

Биринчи бобда муаммонинг ўрганилганик холатига доир илмий — техникавий нашрдаги маълумотлар тахлили келтирилган. Фосфоритларни қайта ишлаш назарияси ва мавжуд ноанавий ва ресурстежамкор технологиялар, нитроза газларининг суюқлик ва қаттиқ моддалар билан ўзаро таъсири, ишқорлар эритмаларига абсорбцияси ва қаттиқ адсорбентларга ютилишининг ўзига хос жихатлари, нитроза газларидан тўрли мақсадларда фойдаланиш, шу жумладан кондицион фосфоритларни қайта ишлашда кўлланилиши тўғрисида маълумотлар ўрганилиб, тахлил этилган, улар асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари белгилаб олинган.

Иккинчи бобда тадқиқот объектларининг тавсифлари, экспериментлар ўтказиш усуллари, дастлабки моддалар оралик ва охирги махсулотлар таркиби, тузилиши ва геотехнологик характеристикаларини ўрганиш ва тадкик этишда кўлланилган кимёвий ва физик-кимёвий тадкикот усуллари баён этилган. Паст сифатли фосфоритларни илк маротаба сканирловчи электрон микроскопия (РЭМ, SEM) усули билан ўрганиш натижалари келтирилган.

Минераллашган фосфоритларнинг (12-14% P_2O_5) икки намунасининг РЭМ спектрлари асосида таркиб-тузилиш тахлиллари натижаларига кўра Марказий Қизилкум паст сифатли фосфоритлари таркибида кимёвий табиати жихатдан ўзаро фаркланувчи, мухитнинг рН киймати ўзгаришига сезгир, уларни кайта ишлашнинг мавжуд технологик усулларини белгилаб берувчи икки хил таркибий кисмлар борлиги аникланган.

Биринчиси — водород ион (H⁺)лари таъсирига сезгир бўлган фосфаткарбонатли таркибий қисмлар бўлиб, уларга фосфорли ўғитлар ишлаб чиқараётган амалдаги кимёвий заводлардаги фосфоритларни ананавий кислотали қайта ишлаш усуллари асосланган.

силикат-алюминатли ва Иккинчиси фосфат-вольфрамат (янги) таркибий қисмлар бўлиб, улар тузилишининг мураккаблиги ва қаттиқлиги билан ажралиб туради. Улар умумий таркиби $Me_3[PW_{12}O_{40}]_2$ ·х H_2O ($Me=Ca^{+2}$, Mg^{+2} ; x = 5÷10) бўлган жуда мустахкам полиэдрик кристаллар хосил қилади. Шу сабабли бу таркибий қисмлар юқори температура ва H⁺- ионлари таъсирига 120-150% ортикча кислота реагенти сарфи таъсирига хам жуда чидамлидир. Бизнинг фикримизча шу боисдан фосфоритларни кислотали қайта ишлашда хар доим хам асосий компонент (P_2O_5) ни тўлик чикариб олиб бўлмайди. Юқоридагилардан келиб чиқиб, карбонатларни тўлик чиқариб юбориш ва фосфотларни фаоллашган холатга ўтказиш мақсадида паст фосфоритларни кайта ишлаш жараёнида хосил бўлувчи, парчаловчи реагент – Н+ ионлари таъсиридан фойдаланишга асосландик. Бу максадда эритмада реакцион мухитда Н+ - ионлари хосил килувчи модда сифатида «Навоиазот» АЖ №5 цехидаги, азот оксидининг хажмий улуши $0.7 \div 1.0\%$, харорати $30 \div 40^{\circ}$ С бўлган чикинди нитроза газларидан фойдаланилди.

3-боб. Фосфоритларни қайта ишлашнинг физик-кимёвий асосларини ишлаб чиқиш. ПСФ ларни НГ билан қайта ишлаш усулларини ишлаб чиқишнинг мақсад ва вазифаларидан келиб чиққан ҳолда қуйидаги кетма-кетликда назарий ва экспериментал тадқиқотлар олиб борилди. Диссертация ишининг кейинги бобларида қўлланилган услублар, олинган натижалар, уларнинг муҳокамаси, улар асосида қилинган хулосалар баён этилган.

Термодинамик ва графо-аналитик усуллар билан " NO_2 - H_2O " (T=298K, P=101,325K Π a) системасида компонентлар таъсирлашув механизми, реакция махсулотларининг таркиби ва уларнинг мавжуд бўлиш соҳалари рH-қийматлари ўрганилди ва аниқланди.

Сувга NO₂ гази ютилганда термодинамик жиҳатдан эҳтимоллиги юқори бўлган қуйидаги реакциялар содир бўлиши аниқланган:

$$2NO_{2(r)} + H_2O_{(c)} \leftrightarrow HNO_{2 \text{ (эр-ма)}} + H^+_{\text{ (эр-ма)}} + NO_{3 \text{ (эр-ма)}}$$
(1) $K_1 = 7,2 \cdot 10^{-10}$

$$2NO_{2(r)} + H_2O_{(c)} \leftrightarrow 2H^+_{\text{ (эр-ма)}} + NO_{2 \text{ (эр-ма)}} + NO_{3 \text{ (эр-ма)}}$$
(2) $K_2 = 3,65 \cdot 10^{-13}$

(1) ва (2) тенгламалар " NO_2 - H_2O " системасида иккала реакциянинг махсулотлари сифатида HNO_2 , H^+ , NO_2 -, NO_3 - лар хосил бўлиши ва мувозанати чапга сезиларли даражада силжиган қайтар жараёнлар эканлигидан далолат беради.

Тадқиқот натижаларига кўра ушбу системада ютилаётган NO_2 нинг микдорига боғлиқ холда водород ионлари микдори (pH) нинг ўзгариши хосил бўлаётган эритма кислоталик хусусиятини белгилаб, эритма етарлича кислоталик (pH=1) ва оксидловчилик хоссасига эга бўлиши, у қийин эрувчан, лекин кислота таъсирида парчаланувчан минерал ва маъданларни қайта ишлашда қўлланилиши мумкинлиги аниқланди.

 NO_2 нинг сувда қийин эрувчан моддалар билан таъсирлашувини ўрганиш. Юқоридаги хулосаларнинг амалда тўғрилигини текшириш мақсадида қийин эрувчан, лекин кислота таъсирида парчаланадиган моддалар - $CaCO_3$ ва $Ca_3(PO_4)_2$ нинг " NO_2 - H_2O " системасида эриш жараёнлари ва уларнинг ўзига хос жихатларини ўрганиш бўйича назарий ва экспериментал тадқиқотлар ўтказилди.

 $CaCO_3$ нинг NO_2 таъсирида сувда эриш эҳтимоллиги « $CaCO_3$ - NO_2 - H_2O » системасидаги компонентларнинг кимёвий табиатига кўра, улар ўртасида бориши мумкин бўлган қуйидаги реакциялар бўйича термодинамик таҳлил этилди:

$$2CaCO_{3(\kappa)} + 2NO_{2(r)} + H_2O = 2Ca^{+2}_{(3p-Ma)} + 2HCO^{-}_{3(3p-Ma)} + NO^{-}_{3(3p-Ma)} + NO^{-}_{2(3p-Ma)}$$
 (3)

$$HCO_{3(9p-Ma)}^{-} + 2NO_{2(\Gamma)} = CO_{2}\uparrow + NO_{3(9p-Ma)}^{-} + NO_{2(9p-Ma)}^{-} + H^{+}_{(9p-Ma)}$$

$$\tag{4}$$

$$HCO_{3(3p-Ma)}^{-} + 2NO_{2(\Gamma)} = CO_{2} \uparrow + NO_{3(p-p)}^{-} + HNO_{2(3p-Ma)}$$
 (5)

1 жадвал «CaCO₃-NO₂-H₂O» системасида бориш эҳтимоликлари аниқланган реакцияларнинг термодинамик омиллари қийимати

Реакция	$\Delta H_{x.p.}$,	$\Delta H_{x.p.}$, $\Delta S_{x.p.}$,		Кмув
	кДж/моль	Дж/моль·град	кДж/моль	
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

Хисобланган термодинамик омиллар тахлили, жараёнининг бориши энергетик (ΔH) ва энтропия (тузилиш) (ΔS) эффект ўзгаришлари билан содир бўлишини кўрсатди. Сўнгги омилнинг таъсири жараён бошланишида яъни ютилаётган NO_2 микдори ва унинг ютилиши махсулотларини система компонетлари фазалараро чегарасида қаттиқ фаза сиртига диффузиясида кучлирок намоён бўлади.

Кеинги (4) ва (5) реакциялар эриш жараёнини қайтмаслигини ($\Delta G_{\kappa p}$ <0) таминлаб, жараён боришининг кинетик соҳасини ташкил этади. Компонетлар таъсирлашувида юзага келадиган энергетик етишмовчилик бу босқидаги энтропия ўзгариши билан қопланади. Бу кўп микдорда NO_2 ни суюк фазага ютилиши ва NO_2 , NO_3 , H^+ ионларининг ҳосил бўлиши туфайли CO_2 нинг чиқиб кетиши билан бир томондан изоҳланади. Иккинчи томонидан (5) реакциянинг махсулотларининг H^+ + NO_2 \longleftrightarrow HNO2 бўйича диссоциатив — ассоциатив жараёни содир бўлиши билан изоҳланади. Бундан кўринадики, жараён боришининг кинетик соҳадаги микёси нафакат ютиладиган NO_2 микдори, H^+ ва NO_2 -ионларининг ассоцияланганлиги, ҳамда муҳит кислоталиги ортиши туфайли системадан CO_2 нинг ажралиб чиқишга ҳам боғлиқдир.

Барча олинган маълумотларга кўра жараён бошланишида нитроза газлари сувга ютилиб NO_2 , HNO_2 , NO_3 ва H^+ ларга айланади. Хосил бўлаётган H^+ ионлари эритмада қаттиқ холдаги $CaCO_3$ билан ион алмашиниш реакциясига киришиб Ca^{+2} ва HCO_3 ларни хосил қилади (жадвал 2).

	Суспензия	Вакт,	Газ сарфи,л.	Суюк	Қолдик		
№	рН- и	мин		CaO	HCO ₃ -	NO_2 - $+NO_3$ -	каттик фаза,%
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
2	2.0	20	12 /	7.10	7.01	44.02	11.2

16,9

«СаСО₃-N_xO_y-H₂O» системаси кимёвий таркибининг ўзгариши

Тажриба натижаларига асосан рНнинг 6,2 дан 4,2 гача қийматлари оралиғи кинетик жиҳатдан жараён бориши тезлигини белгилаб беради. Муҳит(рН)нинг бу қийматлари оралиғида қаттиқ фаза (CaCO₃)нинг кўпчилик қисми HCO_3 га айланиб, кейинчалик эритмада унинг миқдори pH=2,0 да максимумга (7.81%) етиб, қолдиқ каттиқ фаза миқдори 11,2% ни ташкил этади.

рН нинг бу интервалида 68,3% қаттиқ фаза эритмага ўтади. Жараённинг бу босқичи секин боради. Бу кальций карбонатнинг тузилиши ва суюқ фазанинг Ca^{+2} , HCO_3^- , NO_2^- ионлари билан тўйинганлиги билан боғлиқ бўлиб, эритмада H^+ - ионлари концентрацияси ортиши, яъни ютилаётган N_xO_y нинг миқдори ошиши билан тезлашади.

Бунинг сабабини батафсил ўрганиш бу босқичда H^+ - ионлари эритмада ўзаро кетма-кет борувчи икки реакцияда иштирок этишини аниқлаш имконини берди:

$$CaCO_{3(\kappa)} + H^+ \rightarrow Ca^{+2} + HCO_3^-$$
 (бирламчи, каттиқ фазанинг эриши) $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O^- + CO_2\uparrow$ (иккинчи, декарбонизация)

Маълум микдорда эритмага ўтган HCO_3^- ионлари, кучсиз, бекарор карбонат кислотанинг аниони сифатида $pH \le 4$ да хосил бўлаётган H^+ ионларини ўзига бириктириб, бу ионларни кўшимча ютиб олиш эффектини намоён қилади. Бу калций карбонатнинг декарбонизацияланиш жараёни, яъни CO_2 газининг чикишини бошлаб беради. $pH \le 2$ да бу иккала реакция янада юкори тезликда яъни қаттиқ фаза тўлик эриб кетгунча ва таркибида фазанинг Ca^{+2} , NO_2^- , NO_3^- ионларини саклаган тиник эритма хосил бўлгунча давом этади.

 $Ca_3(PO_4)_2$ нинг нитроза газлари билан сувли мухитда таъсирлашувини ўрганиш. Маълумки ПНФнинг керакли таркибий қисми $Ca_3(PO_4)_2$ нинг турли кўринишлари бўлиб, улар қайта ишлаш жараёнида турли гидратланган холатларни ва H_3PO_4 ни хосил қилади. Уларнинг бу хусусияти кимё ва технология нуқтаи назаридан фосфорли хомашёларни қайта ишлаб минерал ўғитлар олиш бўйича тадқиқотларнинг асосини ташкил этади. Шу сабабли сувли мухитда $Ca_3(PO_4)_2$ ни нитроза газлар билан ўзаро таъсирлашув механизими ўрганиб чиқилди.

« $Ca_3(PO_4)_2$ - NO_2 - H_2O » системасида содир бўладиган реакцияларнинг мураккаб ва кўп сонли эканлигини эътиборга олиб, уларнинг қайсилари амалга ошиш эҳтимоллиги $\Delta G_{\kappa p}$ қийматига кўра термодинамик тахлил этилиб, қуйидаги реакциялар бориш эҳтимоллиги аниқланди:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2NO_2 + H_2O = 2CaHPO_4 + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_3^{-2} + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_2^{-2}$$
(6)

$$2CaHPO_4 + 2NO_2 + H_2O = 2Ca^{+2} + 2H_2PO_4^{-} + NO_3^{-} + NO_2^{-}$$
(7)

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2NO_2 + H_2O = 2H_3PO_4 + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_3 + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_2$$
(8)

$$2CaHPO_4 + 2NO_2 + 2H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_3^{-1} + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_2^{-1}$$
(9)

$$Ca_{3}(PO_{4})_{2} + 4NO_{2} + 3H_{2}O = Ca(H_{2}PO_{4})_{2} \cdot H_{2}O + Ca^{+2} + NO_{3}^{-} + Ca^{+2} + NO_{2}^{-}$$
(10)

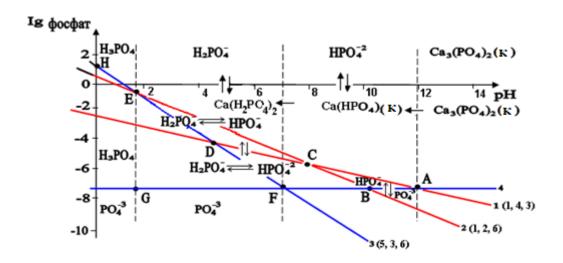
$$2HPO_4^{-2} + 2NO_2 + H_2O = 2H_2PO_4^{-} + NO_2^{-} + NO_3^{-}$$
(11)

Реакцияларнинг изобар-изотермик потенциаллари ўзгариши $\Delta H_{x.p.}$, $\Delta S_{x.p.}$, $\Delta G_{x.p}$ Гиббс тенгламасига асосан T=298-318 К ва P=101,325Кпа шароитда мувозанат доимийси қийматлари $K_{\text{мув}}=\exp\{-\Delta G/RT\}$ тенглама асосида хисобланган.

Жадвал 3 «Ca₃(PO₄)₂-NO₂-H₂O» системасида бориш эхтимоликлари аникланган реакцияларнинг термодинамик омил киймати

Реакцион	$\Delta \mathbf{H}_{\mathbf{x.p.}}$	$\Delta S_{x,p}$	$\Delta \mathbf{G}_{\mathbf{x.p}}$	Кмув
тенглама рақами	кДж/моль	Дж/моль•град	кДж/моль	
6	-152,7	-399,5	-33,0	2,6·10-4
7	-153,4	-321,6	-57,74	3,3·10 ⁻⁴
8	-33,26	+118,6	-68,6	3,5·10 ⁻⁴
9	-376,0	-10,11	-373,04	2,71·10-2
10	-276,81	-719,98	-66,85	5,68·10-4
11	-103,34	-27	-95,29	4,47·10-4

Ушбу системадаги компонетлар таъсирлашуви ўзига хос жихатларининг назарий тадкикоти бориши мумкин бўлган реакцияларнинг кўплигини хисобга олиб ютилаётган NO_2 микдори ва хосил бўладиган H^+ - микдорига боғликлиги асосида графо-аналитик усулда амалга оширилди. Бунинг учун $Ca_3(PO_4)_2$ нинг эришининг рH-га боғлик графиги хар бир боскичнинг мувозанат хусусияти ва термодинамик катталиклари ўзгариши эътиборга олиниб тузилди (1-расм).



1. $Ca_3(PO_4)_2$ нинг 6-реакция бўйича; 2. $CaHPO_4$ нинг 7-реакция бўйича; 3. $Ca(H_2PO_4)_2$ нинг 8 - реакция бўйича; 4. $Ca_3(PO_4)_2$ нинг сувда (N_xO_y иштироксиз) эриш чизиклари.

1-Расм. Са₃(РО₄)₂нинг сувда нитроза гази таъсирида эриш графиги

« $Ca_3(PO_4)_2$ - NO_2 - H_2O » системасини назарий таҳлил хулосалари тажриба натижалари билан тасдиқланиб, $Ca_3(PO_4)_2$ нинг эриши аввалида (pH= $10\div6,4$) тез, сўнгра 2 та секин борувчи босқичларда (pH = 6,2 ва 4,0-3,8) бориб, pH = 1,8 да тўлиқ эриши аниқланди.

Ушбу системада дастлабки моддалар, оралик ва якуний махсулотлар таркибиларини НГ микдори ва мухитнинг рНига боғлик холда ўзгаришини ўрганиш хосил бўлаётган H^+ -ионларини $Ca_3(PO_4)_2$ га боскичли ютилиши туфайли рH=10-6,2 оралиғида $CaHPO_4$; рH = 6,2-4,0 да $Ca(H_2PO_4)$ хосил бўлиб, эритмага турли микдорда Ca^{+2} , NO_2^- , NO_3^- ионлари ўтишини кўрсатди. рH 4 дан 1,8 гача камайиши $Ca(H_2PO_4)_2$ микдорини оширади. Аммо рH=4,0-2,8 оралиғида эритмада HPO_4^{-2} ва $H_2PO_4^{-1}$ ионлари микдорий нисбатлари ўзгарувчанлиги сабабли баркарор буфер система юзага келади.

Шу сабабли бу босқичда жараён секинлашади ва уни тезлатиш учун кўп микдорда НГ сарфланади. pH=1,8 ва ундан пастда каммикдорда H_3PO_4 хосил бўлади.

«CaCO₃-NO₂-H₂O» ва «Ca₃(PO₄)₂-NO₂-H₂O» системаларни урганиш натижалари улардаги компонентларнинг узаро таъсирлашуви мувозанати сезиларли даражада ўнгга силжиган қайтар жараён эканлигини кўрсатди. Бу системаларда қаттиқ, суюқ ва газ фазалари ўртасида мухитнинг рН қиймати камайиши, яъни ютилаётган НГ миқдори ортиши билан кучайиб борадиган ион алмашиниш реакцияси бориши билан изохланади. Реакцияларнинг махсулотлари сифатида CO_2 , кальций гидро-, дигидрофосфат ва нитритнитратлари хосил бўлади.

Бу маълумотлар кислота таъсирида парчаланадиган қийин эрувчан моддаларни қайта ишлашда НГдан фойдаланиш мумкинлигини тасдиқлайди.

4-боб. Паст навли Марказий Қизилқум фосфоритларини нитроза газлари билан қайта ишлаш жараёнлари тадқиқоти. Диссертация ишининг кейинги қисмларида юқоридаги тадқиқотлар натижаларига асосланиб нокондицион фосфат хомашёларини қайта ишлашда НГдан амалда фойдаланиш мумкинлиги ва унда содир бўладиган ўзаро таъсирлашув жиҳатлари, ҳосил бўлувчи махсулотлар таркиби ва хоссалари ўрганилган.

ПНФ ларидан (10-18% P_2O_5) фосфорит уни, минераллашган масса ва чикинди шлам турларини «фосфорит- N_xO_y - H_2O » системасида лаборатория тажрибалари асосида ўрганиб, фосфоритларнинг сувли суспензияларидан НГ таъсирида карбонатларнинг декарбонизицияниши, фосфатларнинг гидро-, дигидрофосфатларга айлиниши аникланди. Тажриба якунида қаттиқ ҳолдаги фосфорит (рядовой фосфорит)даги карбонатлар 19,03% дан 1,6% гача камайиб, эритмада карбонат ва гидрокарбонатлар мавжуд эмаслиги аникланди, фосфоритнинг декарбонизацияланиш даражаси 91,33% ни ташкил этиши аникланди.

Асосий таркибий қисм - P_2O_5 нинг миқдори қаттиқ фазада 15,66 дан 22.8% га етиб, 1,5-2% суюқ фазага ўтади. Бу натижалар сувли муҳитда ПНФ НГ таъсирида кимёвий ўзгаришга учраб, P_2O_5 бўйича бойийди ва қийин эрувчан фосфатлар эрувчан шаклларга ўтишини исботлади. Ютилган НГ эритмада NO_2^- ва NO_3^- ларни ҳосил қилади, уларнинг қаттиқ фазага адсорбцияси туфайли қаттиқ махсулотда $N_{\text{умум}}$ 2,92% ни ташкил этади.

Шунга кўра рН 9,2 дан 2 гача камайганда охирги олинган пулпанинг қаттиқ фазасида Ca^{+2} ва Mg^{+2} микдорининг камайиши 65,66 ва 90,65%ни ташкил этади (4 - жадвал).

4- Жадвал. ІФларии НГ билан кайта инпанца уосил булалиган

ПНФларни НГ билан қайта ишлашда ҳосил бўладиган пулпанинг кимёвий таркиби

№	Суспен-	Вакт,	Газ		Қаттиқ фазанинг кимёвий таркиби, %							
	зия рН-	мин	сарфи,	N	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	СаОумум	CaO	MgO	CO ₂	<u>CaO</u>	
	И		литр	умум	умум	узлаш		узлаш			P ₂ O ₅	
1	9,8	-	-	-	15,3	7,8	41,17	30,87	5,59	19,0	2,67	
2	8,2	5	2,65	0,89	15,8	8,0	41,09	30,96	4,68	18,5	2,60	
3	6,2	10	5,3	0,99	16,2	8,95	41,01	31,47	3,75	13,5	2,51	
4	5,5	15	7,95	1,51	16,5	9,57	39,76	31,13	1,60	11,3	2,40	
5	4,2	25	13,2	2,06	18,1	10,8	37,3	29,89	1,58	10,3	2,05	
6	3,5	90	47,7	2,17	18,2	11,2	35,8	29,2	1,24	2,92	1,96	
7	2,2	135	71,5	2,45	18,2	11,8	33,66	28,9	1,05	2,05	1,84	
8	1,5	165	87,4	2,8	21,5	13,9	32,8	28,2	0,99	1,24	1,52	
9	0,5	180	95,4	2,92	22,0	14,5	32,05	28,0	0	1,09	1,45	

Тадқиқ этилган системаларни ўрганиш бўйича олинган натижалар фосфоритларни ташкил этган қийин эрувчан таркибий қисмлар НГ таъсирида эрувчан ҳолатга ўтиб, қаттиқ фазаси юқори дисперсликка эга булган пулпалар ҳосил қилишини кўрсатади.

ПНФ ларни НГ билан қайта ишлашда хосил бўлган пулпанинг реологик хоссалари тадкики. Технологик жихозларда дисперс тизимлар иштирокида амалга оширилган масса алмашинуви жараёнларида жуда мухим бўлаган физик-кимёвий катталиклари - пулпаларнинг реологик хоссалари ўрганилди.

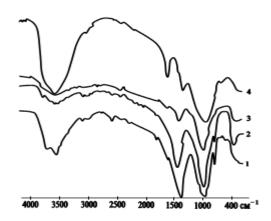
Бу мақсадда пулпадаги Қ: $C=1,2\div1,5$ нисбатлари ва температурага $20-80^{0}C$ боғлиқ ҳолда уларнинг зичлиги, қовушқоқлиги ва уларнинг ўзгаришлари ўрганилди.

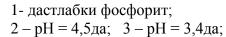
Пулпанинг зичлиги ўрганилган Қ:С нисбатларида температура ортиши билан камайиб боради. Шу сингари қовушқоқликнинг барча Қ:С нисбатларида температура ортиши билан фосфорит турига боғлиқ ҳолда камайиб бориши кузатилди.

Умуман, бу бўлимда олиб борилган тадқикотлар натижалари ПНФларни НГ билан қайта ишлаб олинган пулпаларнинг реологик хоссалари технологик талабларига жавоб беради, улар окувчан ва бир ускунадан бошқа ускунага қийинчиликларсиз ўтказиш имконини беради.

ПНФларни НГ билан қайта ишлашдаги дастлабки моддалар ва маҳсулотларнинг кимёвий ва фазавий таркибларини физик-кимёвий тадкикот усуллари билан ўрганиш. Тажриба усул билан олинган таркибтузилиш ўзгаришларни тасдиқлаш мақсадида дастлабки компонетлар ва қайта ишлаш махсулотларининг ИК-спектрлари, рентгенограмма ва хроматограммалари ўрганилди. ИК — спектрлардаги $\nu(\text{CO}_3^{-2})$, $\nu(\text{PO}_4^{-3})$, $\nu(\text{NO}_3^{-})$, $\nu(\text{HO})$ ютилиш соҳалари частоталари қийматларини солиштириш асосида ПНФлар НГбилан қайта ишлаганда кимёвий ўзгаришга учраши аниқланди.

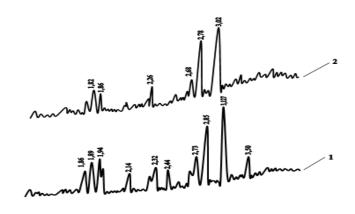
Мухитнинг рНига боғлиқ холда дастлабки компонентлар ИКспектрларидан қайта ишлаш махсулотлари спектларига ўтганда ν (HO)га тегишли $3300\text{-}3600\text{см}^{-1}$ даги ютилиш сохаси (полоса)си интенсивлиги ортиб, унинг кенгайиши кузатилади. Шу билан бирга (расм 2.) 4 спектрда 1600-1630 см⁻¹ оралиғида δ (HOP) деформацион тебраниш сохаси ва 1100-1250 см⁻¹ даги ν (P=O) ва ν (P-O) тебраниш сохаси кенгайиши аникланди.





4 – рН = 2,0да кайта ишланган фосфорит

2-Расм. Дастлабки ва кайта ишланган фосфоритнинг ИК спектрлари



- 1 дастлабки фосфорит уни;
- 2 кайта ишланган фосфорит уни

3-Расм. Дастлабки ва кайта ишланган фосфорит унининг рентгенограммалари

Бу фосфат гурухлари гидратланиб, гидро- ва дигидрофосфат холида рН-қийматининг далолат беради. пасайиши кислоталигининг ортиши билан $v(CO_3^{-2})$ га тегишли бўлган 1450-1530 см $^{-1}$ даги соха интенсивлигининг пасайиб бориши фосфоритларни НГ билан кайта ишлашда карбонатлар микдори камайиши (декарбонизация)ни исботлайди. $\nu(NO_3^-)$, $\nu(NO_2^-)$ ларга тегишли 1100-1300см⁻¹да намоён бўладиган сохалар фосфат гурухлари валент тебранишлари сохалари билан қопланиб қолған. Бу хулосаларнинг барчаси рентгенофазавий тахлил маълумотлари тасдикланган. (3-расм.)

ПСФ ни НГ билан ишлашдаги дастлабки моддалар ва якуний махсулотларининг таркибий ўзгаришларини аник ва батафсил ўрганиш максадида Х.М.Абдуллаев номидаги ЎзРФА Геология ва геофизика институтидаги JeolJXA — 8800R ва ЭДС LinkISIS микроанализаторида микрозонд тахлил ўтказилди. Тадкикот натижаларига асосан қайта ишлаш жараёнидаги компонентларнинг ўзаро таъсирлашуви қайта ишлаш тухтагандан кейин ҳам 10-15 кун давом этиб, бунда фосфоритнинг эндокалцит таркиб қисми тўлик парчаланиб, фосфатли кисм факат аппатит шаклида гидратланган (кальций гидро- ва дигидрофосфати) ҳолида бўлиши аникланди.

5- боб. ПНФларни НГ билан қайта ишлаш жараёнини ишлаб чиқариш модул қурулмасида тадқиқ этиш. Лаборатория тадқиқотлари натижаларини ишлаб чиқариш шароитида текшириш ва ПНФни НГ билан қайта ишлашнинг амалий имкониятларини ишлаб чиқиш мақсадида ишлаб чиқариш модел

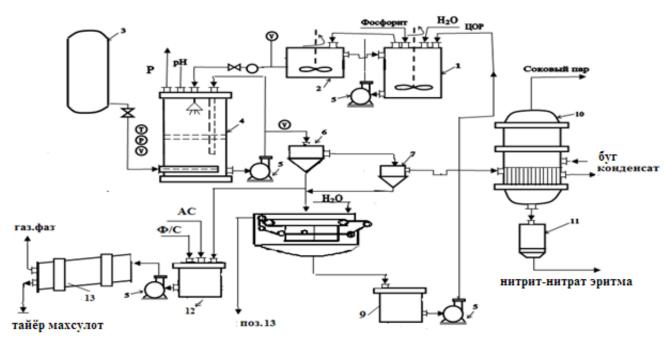
курилмасида тадқиқотлар ўтказилди. Бунинг учун ишлаб чиқаришнинг модел қурилмаси яратилди.

ПНФларни қайта ишлашда НГдан фойдаланиб АФКК олиш жараёни қуйидаги асосий босқичлардан иборат бўлади:

- 1. Қ:С=1:2 бошланғич pH=10,0 бўлган МК ПСФнинг сувли суспензиясини хосил қилиш;
- 2. МК ПНФ суспензиясини ЧНГ билан абсорберда рН=2 бўлгунча барботаж қилиш;
- 3. Тиндириш ва қаттиқ фазани филтрлаб ажратиш. Куритиш ва донадорлаш;
- 4. Суюқ фазани буғлатиш.

Ишлаб чиқариш модел қурилмаси ҳажми 5л (0,005м³), XT18H10T маркали зангламайдиган пўлатдан ясалган цилиндрсимон реактор бўлиб, барбатёр, электромеханик аралаштиргич, тешиклари диаметри 2 мм ли элаксимон ликопча билан жиҳозланган. Реактор копқоғида рН-метр электродлари ва термокомпенсаторни ўрнатиш учун "чунтак", чиқинди газларни чиқариб юбориш жумраги ўрнатилган. Реакторга юбориладиган газнинг миқдорини ўлчаш учун максимал сарф қиймати 10л/мин бўлган газ ҳисоблагич ўрнатилган. Доимий мўтадил босимни таъминлаш ва ўлчаш учун манометр, реактордан чиқадиган газлардан намуна олиш учун махсус мослама ўрнатилган.

Модел қурилмасида ўтказилган тажриба синов натижалари асосида АФКК ишлаб чиқишнинг асосий технологик схемаси ишлаб чиқилди (4-расм).



1-суспензия тайёрлаш учун хомашё аралаштиргич; 2 — босимли идиш; 3-моногидрат абсорбери; 4 — реактор; 5 — марказдан кочма насос; 6 —куюқлантиргич; 7 — тиндиргич; 8 — лентали фильтр; 9 — эритмани йиггич;10 — буғлатиш аппарати; 11 - кальций нитрит- нитрати эритмасини йиғгич;12 — аралаштиргич; 13 — барабансимон донадорлагич, куритгич.

4-Расм. ПНФларни ЧНГ билан кайта ишлашнинг асосий технологик схемаси

Ушбу технологик схеманинг ишлаш тартиби куйидагича: фосфорит хомашёси аралаштиргичга (1) юкланиб, унга фосфорит: $H_2O=1:2$ нисбатга кўра хисобланган микдордаги сув кўшилади. Хосил бўлган суспензия босимли идиш (2) оркали реакторга (4) келади, унга моногидрат абсорбердан (3) чикувчи ($NO_2=0,63-0,90\%$, $\rho_{ras}=2,4$ кг/с·см², $t^0=50-60^{\circ}C$)ЧНГ суспензия рН =1.8÷2 га етгунча 180-270 минут давомида аралаштириб турилган холда юбориб турилади. Хосил бўлган махсулотда фосфорит гидро- ва дигидрофосфатларга айланиб, калцийли модули $CaO/P_2O_51.57$ гача камаяди. Жараён потенциометрик усулда мухит рНини ўлчаш билан назорат қилинади.

Хосил қилинган пулпа қуюқлантиргич (6)га юборилиб тиндирилади, сўнгра қаттиқ ва суюқ фазаларга ажратилади, ажратилган суюқ фаза тиндиргич (7)га юборилади, ундан буғлатиш аппарати (10)га, кейин кальций нитритнитрати эритмасини йиғгичи (11)га, ундан истеъмолчи ёки омборга юборилади. Қуюк суспензиядан ажратиб олинган (маточный) эритма йиғгич (9) га, ундан кейин жараён бошига (1) (АИЭБ)га келади. Концентрацияси РЭК (ПДК)дан юқори бўлмаган ютилмаган газлар эса атмосферага чиқариб юборилади.

Олиб борилган тадқиқотлар натижалари ПНФни ЧНГ билан қайта ишлаб АФКК ишлаб чиқариш усулини яратишнинг илмий асоси бўлиб хизмат қилди.

Кайта ишланган фосфоритдан олинган махсулотларнинг агрокимёвий самарадорлигини аниклаш максадида пахта чигитининг ўниб чикиши ва ўсиши тадқиқ этилди. Агрокимёвий тадқиқотлар натижалари олинган махсулот – АФКК пахта чигити ўниб чикишига ижобий таъсир этишини кўрсатди. Фосфоритларни қайта ишлаш махсулотлари ишлатилган миқдорларда пахта чигити ўниб чикиши 80-96,7%ни ташкил этиши ва 0,001% концентрацияли эритма ишлатилганда энг юкори натижа қайд этилган. Тажриба назорат намуналари иштирокида - 73,33%, ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш махсулотлари кўлланилганда ўниб чикиш 100% эканлиги аникланди. Бу асосланиб АФККни минерал натижаларга ўғит сифатида ишлатиш мумкинлигини тўгрисида хулоса қилинди.

Техник-иқтисодий ҳисобларга кўра ЧНГлардан фойдаланиб ва АФКК олиш эвазига «Навоиазот» АЖда чикинди нитроза газларини каталитик тозалаш харажатлари 27,8 млр. сўмга камайиши ва ишлаб чикариладиган 1 тонна нитрат кислотанинг таннархи 77901,4 сўмга камаяди.

ПНФларни НГ билан қайта ишлаш махсулотларидан фойдаланиш соҳаларини кенгайтириш мақсадида улардан АФУнинг сифатини яхшилаш учун фойдаланиш бўйича тадқиқотлар ўтказилди (2-далолатнома).

ХУЛОСА

Диссертация иши бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида олинган асосий илмий ва амалий натижалар:

1. Термодинамик ва графоаналитик усуллар билан « NO_2 - H_2O » системасида сувга НГнинг ютилиш жараёни ўрганилиб, ҳосил бўладиган эритма етарли кислоталик ва оксидловчилик хоссаларига эга бўлиши, ҳосил

бўлган эритма кислота таъсирида парчаланадиган кам эрувчан моддалар, минераллар ва рудаларни қайта ишлашга яроқлилиги аниқланган.

- 2. «СаСО₃-NO₂-H₂O» ва «Са₃(PO₄)₂-NO₂-H₂O» системаларида таркибий кисмларнинг эрувчанлиги ўрганилиб, каттик ва суюк фазалар ўртасида ион алмашиниш реакциялари бориши реакцияларнинг махсулотлари сифатида СО₂, кальций гидро-, дигидрофосфати ва нитрит- нитрат тузлари хосил бўлиши курсатилган. «СаСО₃-NO₂-H₂O» ва «Са₃(PO₄)₂-NO₂-H₂O» системаларидаги каттик фазалар СаСО₃, Са₃(PO₄)₂ эрувчанлигига НГнинг микдори, юбориш тезлиги, Қ:С нисбати ва эритма рН-и ўзгариши таъсир этиши аникланган.
- 3. «Фосфорит-NO₂-H₂O» системасида ПСФ хар хил (13-18%P₂O₅) турларини ЧНГлар билан қайта ишлаш жараёнлари ва суюқ фаза сифатида айланма эритма (ЦОР)дан фойдаланиш жараёнлари тадқиқ этилиб, фосфоритдаги карбонатларнинг декарбонозацияланиши, P_2O_5 микдори ортиши ва фосфатли таркибий қисмларнинг фаоллашуви аникланган.
- 4. Олинган охирги махсулотларнинг P_2O_5 ни лимон кислотаси, «трилон Б» ва сувда эрувчан кўриниш бўйича ўзлашрилиш даражалари, шламли чиқинди, чангсимон фракция ва оддий руданинг кальцийли модуллари (CaO/ P_2O_5)қийматлари ўзгаришлари аниқланиб, ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш натижасида P_2O_5 ни 15,3 дан 22,0% гача ошиши, CaO/ P_2O_5 ни 2,67 дан 1,45 гача камайиши исботланган.
- 5. Реал ишлаб чиқариш шароитларида ПНФ ларни ЧНГ билан қайта ишлашнинг тажриба-саноат синовлари натижасида охирги махсулот азотфосфоркальцийли концентрат олиниб, атроф-мухитга чиқариб юбориладиган НГ микдорини 0,7-1,0% дан 0,015% гача камайишига эришилган. Бу НГнинг чиқинди сифатида рухсат этилган экологик нормаси (РЭК=0,02%)дан камлигини ва ишлаб чиқилган усулнинг экологик самарадорлигини кўрсатади (Ўзбекистон Республикаси патенти № 04343. 2012 йил).
- 6. ПСФ ни НГ билан ишлашдаги дастлабки моддалар ва якуний махсулотларининг таркибий ўзгаришларини аник ва батафсил ўрганиш максадида JeolJXA 8800R ва ЭДС LinkISIS микроанализаторида микрозонд тахлил ўтказилди. Тадкикот натижаларига асосан қайта ишлаш жараёнидаги компонентларнинг ўзаро таъсирлашуви қайта ишлаш тухтагандан кейин ҳам 10-15 кун давом этиб, бунда фосфоритнинг эндокалцит таркиб қисми тўлик парчаланиб, фосфатли кисм факат аппатит шаклида гидратланган (кальций гидро- ва дигидрофосфати) ҳолида бўлиши аникланди.
- 7. Сувли мухитда ПНФларни ЧНГ билан қайта ишлаш усули ишлаб чиқилган, унинг асосида АФКК ва кальций нитрит-нитрати олишнинг технологик параметрлари аниқланган ва схемаси тузилган. Таклиф этилаётган усул хисобга киритилмайдиган паст сифатли фосфат маъданларини ва захарли ЧНГ ларни ишлаб чиқаришда фойдаланиш имкониятини бериб, "Навоиазот" АЖ да 1 тонна нитрат кислота ишлаб чиқариш таннархини 77901,4 сўмга камайтиради (Далалотномалар тузилган).

- 8. Тадқиқотлар натижалари ноорганик моддалар технологияси, минерал хомашёни бойитиш ва экология соҳалари буйича олинган янги назарий ва амалий маълумотлардир.
- 9. Олинган махсулотларнинг агрокимёвий хоссалари тадқиқ этилиб, уларнинг агрокимёвий самарадор эканлиги ва улардан азотфосфоркальцийли ўғит сифатида фойдаланиш мумкинлиги аникланган.

НАУЧНЫЙ COBET DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ТУРСУНОВА ИРОДА НЕМАТОВНА

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ КЫЗЫЛКУМСКИХ ФОСФОРИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

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 B2017.2.PhD/T175 Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Ташкенском химико-технологическом институте

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

Научный руководитель: Эркаев Актам Улашевич

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Жуманиязов Максудбек Жаббиевич.

доктор технических наук, профессор. Таджиев Сайфитдин Мухитдинович

доктор химических наук, старший научный

сотрудник

Ведущая организация: Совместное предприятие – акционерное

общество Навоийский электрохимзавод

Защита состоится «25» апрель 2018 г. в « 10^{00} » часов на заседании Научного совета DSc 27.06.2017.К/Т.35.01при Институте общей и неорганической химии и Ташкентском химикотехнологическом институте 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 № 11, 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 «10» апреля 2018 года (реестр протокола рассылки № 11 от «10» апреля 2018 года.

Закиров Б.С.

Председатель научного совета по присуждению ученой степени, д.х.н.

Салиханова Д.С.

Ученый секретарь научного совета по присуждению ученой степени, д.т.н.

Тухтаев С.

Председатель Научного семинара при научном совете по присуждению ученой степени, д.х.н., проф., академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире при создании эффективных технологий в отраслях химической промышленности, в том числе производства минеральных удобрений, особое внимание уделяется на проведение исследования и разработке технологии, предусматривающие наиболее полного и рационального использования собственных сырьевых ресурсов каждой страны. При этом уделяется больше внимания на разработке способов, опирающихся на использование дешевых, доступных химических реагентов, а по мере возможности, на применение отходов химической и горнодобывающей промышленности.

В сегодняшний день во всем мире в проводимых научных исследованиях и создаваемых новых технологиях по добычи и переработки фосфоритовых руд особое внимание уделяется на разработки, позволяющие получать из сравнительно бедных фосфоритов более эффективные и качественные фосфоконцентраты. Они используются в новых производствах различных (простых и сложных) минеральных удобрений, направленные на создание нетрадиционных и ресурсосберегающих технологии переработки минерального фосфатного сырья.

В сегодняшний день в республике одним из основных направлений химической промышленности является разработка наиболее эффективных технологий комплексной переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК), являющиеся основной сырьевой базой предприятий, производящих минеральные удобрения. В этом направлении созданы научные основы получения эффективных и качественных фосфорных удобрений из низкосортного сырья и отходов производства, позволяющие модернизировать, диверсифицировать и вывести на качественно новый уровень данной отрасли. Исходя из третьего направления стратегии развития Республики Узбекистан, в котором отмечены важные задачи, направленные на опережающее «развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов», «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий» и «дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции», определены важнейшие задачи. В этом аспекте, разработка новых экологически эффективных способов переработки низкосортных фосфоритов с выбросными нитрозными газами и получение на их основе азотфосфоркальциевого концентрата актуальной и имеет особое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистана №4707 от 7 марта 2015 года «О программе мер по обеспечению преобразований, модернизаций и диверсификации производства на 2015-2019 годы» и №УП- 4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-

2021 годах» и Постановлении Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021», 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 научно-технической литературе имеется большой объём материалов по исследованию азотнокислотной переработки бедных фосфоритов Республики Узбекистан разработанные ученными ИОНХ АН под руководством академика М.Н.Набиева и проводимые его достойными учениками академиком Б.М. Бегловым, Ш.С. Намазовым, профессорами А.У Эркаевым, Х.Ч. Мирзакуловым, С.М.Таджиевым, А.М.Реймовым, А. Сейтназаровым и других.

В их работах собраны и всесторонне проанализированы существующие технологии переработки фосфоритов на производственных мощностях (заводах) Узбекистана, производящих азотфосфоркальций содержащие удобрения, методы переработки различных фосфоритов Республики и зарубежья.

В работах Российских ученных Позина М.Е., Треущенко Н.Н., Копылёва Б.А., Бельченко Г.В., Ткачева В.А., Кишиневский М.Х., Панфилова А.В, Чернышева А.К. и др. приведены первоначальные данные о абсорбции окислов азота водой в отдельно взятом состоянии и в присутствии фосфорсодержащих минералов, ацетата натрия, диметилсульфооксида, трибутилфосфата (ТБФ), цеолитов и силикагелей, торфощелочных сорбентов.

В этих работах не рассмотрено систематизированное изучение характера и механизма взаимодействия карбонатов, дигидро-, гидрофос-фатов кальция в присутствии нитрозных газов в широком интервале концентрации компонентов и рН среды, имеются скудные сведения в системах, включающих N_xO_y , $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ и вода, которые недостаточны для физико-химического обоснования и разработки способа переработки низкосортных фосфоритовых руд нитрозными газами.

Связь темы диссертационной работы с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Навоийского государственного горного института и прикладного проекта № А13-0-26 «Разработка технологии утилизации выбросных нитрозных газов в переработки минерального сырья и отходов производства для получения неорганических веществ многофункционального назначения», входящее в Государственную научно-техническую программу (ГНТП-6) на 2012-2014 гг.;

Целью исследования является разработка экологически эффективной способа получение азотфосфоркальциевого концентрата (АФКК) на основе

переработки низкосортных фосфоритов (НФ) и выбросных нитрозных газов (ВНГ).

Задачи исследования:

проведение мониторинга изученности проблемы использования ВНГ в переработке Н Φ ;

теоретическое и экспериментальное изучение физико-химических особенностей взаимодействия ВНГ в водной среде с карбонатами и фосфатами кальция, являющихся как основными компонентами Кызылкумских фосфоритов;

изучить влияния различных технологических факторов на процессы поглощения ВНГ водной суспензией различных сортов НФ и их отдельных составных частей;

изучение химического и фазового составов исходных компонентов, продуктов и реологических свойств пульп, образующихся при переработке НФ с ВНГ с помощью химических и современных физико-химических методов исследований;

исследование практической возможности процесса и влияния различных параметров взаимодействия ВНГ суспензией НФ в реальных производственных условиях;

изучение происходящих составных изменений в процессе созревания продуктов переработки НФ ВНГ микрозондовым анализом;

определить оптимальные технологические параметры процессов, разработать принципиальную технологическую схему и составление материального баланса получения АФКК переработкой НФ выбросными нитрозными газами;

определить агрохимическую активность полученных продуктов;

оценка экологической и экономической эффективности разработанного способа переработки НФ с ВНГ;

Объектом исследования является низкосортные фосфатные сырья Центрального Кызылкума (НФ ЦК), выбросные нитрозные газы (ВНГ) производства азотной кислоты АО «Навоиазот», азотфосфоркальциевый концентрат (АФКК).

Предмет исследований являются физико - химические основы, разработки способов переработки НФ руд с ВНГ.

Методы исследования. Термодинамический, графо-аналитический, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопический, сканирующий электронномикроскопический — РЭМ (SEM), хроматографический, химический, микрозондовый, агрохимические методы исследования.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые создан экологический эффективный способ переработки низкосортных фосфоритов ЦК выбросными нитрозными газами, позволяющий получить азотфосфоркальциевый концентрат улучшенными свойствами;

выявлено наличие в низкосортных фосфоритах две составные части, отличающиеся по химической природе, чувствительные к изменению рН среды, обосновывающие существующие и вновь разрабатываемые способы их переработки;

выявлены закономерности процесса с определением оптимальных технологических параметров по полученным новым научным сведениям растворимости и механизмов взаимодействия нитрозных газов и низкосортных фосфоритов в водной среде;

выявлено в составе фосфорита полное разложение эндокальцитного составляющего по сравнению с апатитовой формой фосфатного сырья при переработки НФ с ВНГ и после его периодов хранения;

выявлено использования в качестве азотфосфоркальциевого удобрения продуктов переработки НФ с ВНГ на их прорастание хлопковых семян.

Практические результаты исследования определяются тем, что:

на основе термодинамических, графо-аналитических методов исследований в зависимости от количества нитрозных газов и рН среды установлено проявление обменно-разлагающего свойства системы « NO_2 - H_2O » и выявлена возможность использования её в переработке плохо растворимых веществ, входящих в состав фосфоритов и техногенных отходов;

внедрения способа получения азотфосфоркальциевого концентрата на основе переработки низкосортных фосфоритов и выбросных нитрозных газов позволяет вовлечь в переработку низкосортные фосфориты, накопленные на Кызылкумском фосфоритовом комбинате;

изучением агрохимической активности продуктов переработки выявлена возможность их пригодности в качестве азотфосфоркальциевого удобрения.

Достоверность результатов исследования. Результаты химических и физико-химических анализов подтверждены опытно-промышленными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований определяется тем, что заложены научные основы для создания теоретических основ способов переработки низкосортных фосфоритов с выбросными нитрозными газами и получения на их основе АФКК и АФУ.

Практическая значимость результатов исследования определяется тем, что разработан экологически эффективный способ переработки низкосортных фосфоритов с выбросными нитрозными газами производства азотной кислоты и способ получения АФКК, способ получения нитрит-нитрат кальция на их основе. Полученные данные явились основой разработки технологической схемы, материальных балансов, технологических регламентов и экологической эффективности разработанного способа.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов при разработке способов переработки низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума нитрозными газами:

на разработанный способ переработки низкосортных фосфоритов с выбросными нитрозными газами выдан патент агентством Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (Патент РУз № IAP 04343). В результате на основе этого способа созданы возможности получения азотфосфоркальциевого концентрата и нитрит-нитрата кальция;

способ переработки низкосортных фосфоритов ЦК с ВНГ внедрена в практику на АО «Навоиазот» (справка Государственного предприятия Навоийского горно-металлургического комбината от 30.01.2018 года № 02-02-01/1290). В результате созданы возможности уменьшения CaO/P_2O_5 от 2,67 до 1,45 в полученном продукте.

способ переработки низкосортных фосфоритов ЦК с ВНГ внедрена в практику на АО «Навоиазот» справка АО «Навоиазот» от 12.02.2018 года № 03/1568). В результате созданы возможности уменьшения себестоимости цеха получения азотной кислоты и уменьшения выбросы токсичных нитрозных газов в окружающую среду.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 7 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы всего 25 научных работ. Из них 10 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций и получен 1 патент РУз.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность работы и востребованность проведенного исследования, характеризуются цель и задачи, излагаются соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики Узбекистан, научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов исследования, опытно-промышленные испытания, сведения об опубликованных работах, структуре диссертации.

Первая глава представляет собой обзор данных научно-технической литературы по состоянию изученности проблемы. Подробно изучены теории и существующие технологии, нетрадиционные и ресурсосберегающие технологии переработки фосфоритов, особенности взаимодействия НГ с жидкостями и твердыми веществами, особенности абсорбции их растворами щелочей, твердыми адсорбентами, использования оксидов азота в различных целях, в том числе в переработке кондиционных фосфоритов. На основе

анализа литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены характеристика объектов исследования, методика проведения экспериментов, химические и физико-химические методы исследования состава, структуры и геотехнологических характеристик исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов. Впервые приведены результаты исследований низкосортных фосфоритов методом растровой сканирующей электронной микроскопии – РЭМ (SEM).

изучения составно-структурного анализа РЭМ спектров двух образцов минерализованных фосфоритов(12-14% Р₂О₅) установлено, что в составе низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума содержатся две природе составные химической отличающиеся ПО части, которые причину чувствительны pН среды, определяют изменению что использования существующих основных технологических способов их переработки.

Первое — фосфатно-карбонатные составляющие, которые чувствительны к действию водородных H^+ - ионов, на чем основаны традиционные способы промышленной кислотной переработки фосфоритов в действующих химических заводах по производству фосфорных удобрений.

Второе – силикатно-алюминатное и фосфатно-вольфраматное (новое) составляющие, отличающиеся сложностью структуры и высокой твердостью. Обычно соединения, имеющий, примерно, ЭТИ общий состав $(Me=Ca^{+2},Mg^{+2};$ $Me_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot xH_2O$ $x = 5 \div 10$ образуют очень прочные полиэдрические кристаллы. По этому эти составные части достаточно устойчивы к действиям H⁺-ионов и в следствии этого даже при многократном избыточном расходе (120-150% от нормы) кислотного реагента, а также при высоких температурах не поддаются химическим изменениям. Видимо из-за этого, на наш взгляд, при кислотной переработке не всегда удаётся полное вскрытие основного компонента - Р₂О₅.

Исходя из вышеизложенного, в целях удаления карбонатных примесей и превращения фосфатных частей в более активные формы при переработке НФ мы основывались на использование действия водородных ионов — как обменноразлагающего реагента, образующегося в той же реакционной среде в момент взаимодействия. С этой целью в качестве вещества, способного образовать в реакционной среде H^+ -ионы, в производственных условиях использовали ВНГ цеха $N \ge 5$ AO «Навоиазот», с объемной долей окислов азота - 0,7 ÷ 1,0 %, с температурным интервалом $30 \div 40^{0}$ С.

Глава 3. Физико-химические основы переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами. Исходя из цели и задачи разработки способа переработки НФ с ВНГ нами в последующей последовательности проведены теоретические и экспериментальные исследования. Описания методов, результаты, их обсуждения, сделанные выводы и заключения на их основе составляют содержания данной и следующих глав диссертационной работы.

Термодинамическим и графо-аналитическим способами в зависимости от количества поглощаемых водой нитрозных газов изучены и установлены механизм взаимодействия компонентов, состав и интервалы рН существования образуемых продуктов в системе "NO₂-H₂O" (T=298K, P=101,325KПа).

Установлено, что наиболее термодинамически вероятным является протекание следующих реакций при поглощении NO₂ в водной фазе:

$$2NO_{2(r)} + H_2O_{(x)} \leftrightarrow HNO_{2(p-p)} + H_{(p-p)}^+ + NO_{3(p-p)}^-$$
(1) $K_1 = 7, 2 \cdot 10^{-10}$

$$2NO_{2(r)} + H_2O_{(x)} \leftrightarrow 2H_{(p-p)}^+ + NO_{2(p-p)}^- + NO_{3(p-p)}^-$$
(2) $K_2 = 3,65 \cdot 10^{-13}$

Как показывают уравнения (1) и (2) в обоих случаях основными продуктами взаимодействия в системе « $NO_{2(\Gamma)}$ - $H_2O_{(ж)}$ », являются HNO_2 , H^+ , NO_2^- и NO_3^- . Однако, необходимо учесть того, что процесс имеет сильно обратимый характер с заметным сдвигом равновесия в лево.

По результатам экспериментального изучения установлены состав продуктов взаимодействия компонентов И изменение концентрации водородных ионов (рН) как функция кислотной активности образующегося раствора и в зависимости от количества поглощенного NO_2 этот раствор проявляет окислительной достаточной кислотной (pH=1)И активности, возможно, переработки пригодного труднорастворимых ДЛЯ кислотноразлагаемых веществ, минералов и руд.

Изучение взаимодействия NO_2 с труднорастворимыми веществами в воде. С целью проверки выше высказанного вывода нами проведены теоретические и экспериментальные исследования возможности растворения и особенности взаимодействия труднорастворимых, но кислотноразлагаемых веществ - $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$ с продуктами " NO_2 - H_2O " системы.

Для определения возможности растворения $CaCO_3$ в воде под действием NO_2 в системе « $CaCO_3$ - $NO_{2(\Gamma)}$ - $H_2O_{(ж)}$ » в соответствии с химической природой компонентов были проведены термодинамические исследования следующих химических реакций:

$$2CaCO_{3(TB)} + 2NO_{2(\Gamma)} + H_2O = 2Ca_{(p-p)}^{+2} + 2HCO_{3(p-p)}^{-} + NO_{3(p-p)}^{-} + NO_{2(p-p)}^{-}$$
(3)

$$HCO_{3(p-p)}^{-} + 2NO_{2(r)} = CO_{2} \uparrow + NO_{3(p-p)}^{-} + NO_{2(p-p)}^{-} + H^{+}_{(p-p)}$$
 (4)

$$HCO_{3(p-p)}^{-} + 2NO_{2(r)} = CO_{2} \uparrow + NO_{3(p-p)}^{-} + HNO_{2(p-p)}$$
 (5)

Анализ рассчитанных термодинамических данных (табл.1) показывает, что протекание процесса определяется энергетическими (ΔH) и структурными эффектами (ΔS).

Таблица 1. Значение термодинамических параметров реакций в системе "CaCO₃-NO₂-H₂O"

Уравнения	$\Delta H_{x.p.}$	$\Delta S_{x.p.}$,	$\Delta G_{x.p.}$,	Кр
реакция	кДж/моль	Дж/моль·град	кДж/моль	
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

Последняя особенность сильнее проявляется в начале процесса, т.е. определяющим является количество поглощенного NO_2 и диффузия продуктов абсорбции NO_2 к поверхности твердой фазы в межфазном контакте компонентов системы.

Последующие реакции 4 и 5 обеспечивают необратимость процесса растворения ($\Delta G_{x,p.} \le 0$), составляя кинетическую область протекания процесса. При этом возникающий некоторый энергетический недостаток перекрывается значительными энтропийными изменениями этих стадий, что в основ-ном обусловлено достаточно большим количеством поглощенного $NO_{2(ras)}$ в жидкой фазе с образованием NO_2 -, NO_3 -и H+, сопровождающееся выделением CO_2 с одной стороны, и диссоциативно-ассоциативными процессами H+ $+ NO_2$ - \leftrightarrow $+ HNO_2$ этих же продуктов (реакция 5) с другой стороны. Поэтому глубину протекания процесса в кинетической области определяет не только содержание поглощенного NO_2 , но и содержания H+ и NO_2 - в виде HNO_2 и удаление CO_2 из системы с повышением кислотности среды.

По совокупности полученных данных заключено, что в начале процесса, поглощенные N_xO_y превращаются в HNO_2 , NO_3^- и H^+ , далее образовавшиеся ионы H^+ в растворе вступают в обменно-разлагающие реакции с $CaCO_3$ (диффузионная область), способствуя растворению и образованию Ca^{+2} и HCO_3^- , о чем свидетельствуют данные таблицы 2.

Таблица 2. **Химический состав компонентов системы «CaCO₃-N_xO_y-H₂O»**

$N_{\underline{0}}$	pН	Время,	Расход	Химичес	Остаток		
	суспензии	МИН	газа, л.		твердой		
				CaO	фазы,%		
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		9,93	37,4
3	2,0	30	13,4	7,10 7,81 44,02		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 большая часть твердой фазы (CaCO₃) превращается в Ca^{+2} и HCO_3^{-} , количество последнего в растворе достигает максимума (7,81%) при рН=2, а содержание твердой фазы составляет 11,2%.

В этом интервале pH 68,3% твердой фазы переходит в раствор. Данный этап процесса протекает медленно, видимо, это связано со структурными особенностями карбоната кальция и насыщенностью жидкой фазы ионами Ca^{+2} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , но ускоряющегося в зависимости от повышения концентрации H^+ -ионов, следовательно, от количества поглощаемого N_xO_y .

Более подробное изучение причины экспериментально обнаруженного факта позволило выяснить то, что в данном этапе H⁺-ионы участвуют в двух последовательных реакциях:

 $CaCO_{3(тв)} + H^+ \rightarrow Ca^{+2} + HCO_3^-$ (первичная, растворение твердой фазы)

 $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O^- + CO_2\uparrow$ (вторичная, декарбонизация)

Переходившие в раствор ионы HCO_3^- , как анионы слабой неустойчивой угольной кислоты, начиная с $pH \le 4$ проявляют дополнительный поглощающий эффект образующиеся H^+ - ионов и способствуют к началу реакции декарбонизации $CaCO_3$ с выделением CO_2 . Более ускоренное протекание этих двух реакций продолжается до $pH \le 2$, т.е. до полного растворения твердой фазы и образования прозрачного раствора, содержащего Ca^{+2} , NO_3^- , NO_2^- .

Изучение взаимодействия $Ca_3(PO_4)_2$ с нитрозными газами в водной среде. Как известно, что в НФ основным ценным компонентом являются разновидности $Ca_3(PO_4)_2$, которые при переработке превращаются в гидратированные формы, вплоть до образования H_3PO_4 . По этому, с химической и технологической точки зрения данная особенность составляет основу проводимых исследований переработки фосфатного сырья для получения минеральных удобрений и другой продукции. В связи с этим представлял интерес исследование особенности взаимодействия $Ca_3(PO_4)_2$ с НГ в водной среде.

Учитывая сложности и многочисленности всевозможных реакций в системе " $Ca_3(PO_4)_2$ - NO_2 - H_2O " проведены термодинамические исследования вероятности их протекания по значению $\Delta G_{x.p.}$ и установлены наиболее вероятными протекания следующие реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2NO_2 + H_2O = 2CaHPO_4 + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_3^{-} + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_2$$
 (6)

$$2CaHPO_4 + 2NO_2 + H_2O = 2Ca^{+2} + 2H_2PO_4 + NO_3 + NO_2$$
(7)

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2NO_2 + H_2O = 2H_3PO_4 + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_3^{-1} + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_2^{-1}$$
(8)

$$2CaHPO_4 + 2NO_2 + 2H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_3^{-1} + \frac{1}{2}Ca^{+2} + NO_2^{-1}$$
(9)

$$Ca_{3}(PO_{4})_{2} + 4NO_{2} + 3H_{2}O = Ca(H_{2}PO_{4})_{2} \cdot H_{2}O + Ca^{+2} + NO_{3}^{-} + Ca^{+2} + NO_{2}^{-}$$
 (10)

$$2HPO_4^{-2} + 2NO_2 + H_2O = 2H_2PO_4^{-} + NO_2^{-} + NO_3^{-}$$
(11)

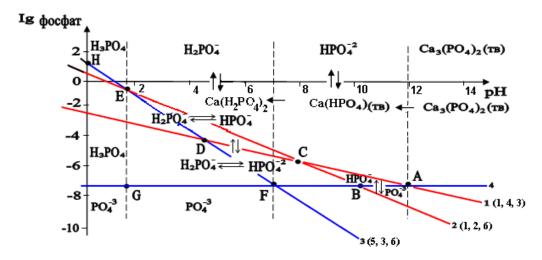
Вычисления параметров $\Delta H_{x,p}$, $\Delta S_{x,p,}$, $\Delta G_{x,p,}$ выполнены в пределах 298-318К. Значения $K_{\text{равн}}$ для каждой реакции вычислено по $K_{\text{равн}} = \exp\{-\Delta G/RT\}$.

Таблица 3. Значение термодинамических параметров реакций в системе " $Ca_3(PO_4)_2$ - NO_2 - H_2O "

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

Теоретические исследования протекания процесса и установление по стадийного образования продуктов растворения $Ca_3(PO_4)_2$ в зависимости от

количества NO_2 и образовавшихся ионов $H^+_{(pаствор)}$ проведены графоаналитическим методом. Для этого был построен график растворимости фосфата кальция в зависимости от pH (puc.1) с учетом равновесного характера и изменения термодинамического потенциала в каждой стадии процесса.



1. Линия растворения $Ca_3(PO_4)_2$ по реакции 6; 2. Линия растворения $CaHPO_4$ по реакции 7; 3. Линия растворения $Ca(H_2PO_4)_2$ по реакции 8; 4. Линия растворения $Ca_3(PO_4)_2$ в воде (в отсутствии N_xO_y)

Рис. 1. График растворения $Ca_3(PO_4)_2$ под действием N_xO_y

Результаты теоретических исследований системы « $Ca_3(PO_4)_2$ - N_xO_y - H_2O » подтверждены экспериментально и установлено, что растворение $Ca_3(PO_4)_2$ в начале (pH=10÷6,4) идет быстрее, а потом - с двумя медленными стадиями при pH=6,2 и 4,0÷3,8, а полное растворение - при pH=1,8.

Исследования изменения состава исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов системы « $Ca_3(PO_4)_2$ - N_xO_y - H_2O » в зависимости от количества НГ и рН среды, показали, что благодаря постадийного диффундирования H^+ -ионов в твердую фазу, в интервале pH=10-6,2 образуется $CaHPO_4$, а при pH=6,2-4,0 $Ca(H_2PO_4)_2$ и образованием в растворе Ca^{+2} , NO_3^- , NO_2^- в различных количествах. С понижением рН от 4 до 1,8 количество $Ca(H_2PO_4)_2$ увеличивается. Однако, в этом интервале pH=4,0-2,8 в растворе создается очень устойчивое кислотное буферное действие, обусловленное изменяющимися количественными соотношениями HPO_4^{-2} и $H_2PO_4^-$ ионов. Отметим, что это сильно замедляет процесса и ускорение сопровождается с большим количеством потребления $H\Gamma$ в данном этапе.

При рH = 1.8 и ниже в растворе начинает образовываться H_3PO_4 в незначительном количестве. Образование гидро-, дигидрофосфатов и нитритнитрата кальция подтверждено методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа промежуточных и конечных продуктов.

По совокупности полученных результатов исследования систем "CaCO₃-NO₂-H₂O" и "Ca₃(PO₄)₂-NO₂-H₂O" установлено, что в этих системах взаимодействия компонентов имеют обратимый характер с заметным сдвигом равновесия в право. Это объясняется с протеканием обменно-разлагающие (ионообменные) реакции между твердой и жидкой фазами и усиление их

эффекта с понижением pH среды, т.е. увеличением количества поглощаемых HГ. Продуктами реакций являются диоксид углерода, гидро-, дигидрофосфаты и нитрит-нитраты кальция, что подтверждает практической возможности использования HГ для переработки труднорастворимых кислотноразлагаемых веществ в водной среде.

Глава 4. Исследование процессов переработки низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов нитрозными газами. Принимая за основу результатов выше проведенных исследований к изучению особенностей взаимодействия, состава и свойства продуктов и установлению практической возможности использования ΗГ переработке различных В фосфатного посвящены следующие некондиционного сырья части диссертационной работы.

На основе лабораторных экспериментальных исследований процесса различных видов НФ, таких как фосфоритовая $(10-18\%P_2O_5)$ минерализованная масса И шламовый ОТХОД системе «фосфорит-NO₂-H₂O» установлено, что под действием НГ в водной суспензии фосфорита происходят процессы декарбонизации карбонатов, гидратирование и растворение фосфатных составляющих. Определено, что в конце опыта содержание карбонатов в твердой фазе уменьшается от 19,03 до 1,6%, 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, а его определенное количество 1,5-2,0% переходит в жидкую фазу. Это свидетельствует о том, что под действием НГ водной среде фосфорит подвергается химическим изменениям, способствующим одновременно обогащению по P_2O_5 и превращению труднорастворимых фосфатов в более растворимые формы. Поглощенные НГ в растворе превращаются в нитрит-нитраты, а общее содержание азота в твердом продукте составляет 2,92%. При изменении рН от 9,8 до 2 в конечной пульпе суммарное уменьшение содержания в твердой фазе составляет Ca-65,66%, а Mg - 90,95% от исходного (табл. 4.).

Совокупность полученных результатов изменения состава и содержания основных компонентов фосфорита в изученной системе свидетельствуют о том, что под действием НГ в воде труднорастворимые компоненты Н Φ переходят в более растворимые формы с образованием пульпы с наибольшей степени дисперсности твердой фазы.

Исследование реологических свойств пульп, образующихся при обработке фосфоритов нитрозными газами. С целью определения физико-химических характеристик, являющиеся определяющими в массообменных процессах с участием дисперсных систем в технологических оборудованиях, изучены реологические свойства пульп. Для этого определены значения плотности и вязкости пульп и их изменения в зависимости от соотношения Т:Ж и температуры.

Таблица 4. **Химический состав нитрит-нитрофосфатных пульп, образующихся при** переработке рядовой фосфоритовой муки нитрозными газами

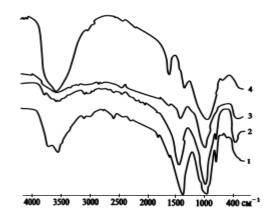
№	pН	Время,	Расход		2	Кимическ	ий состав	твердої	і фазы,%		
	суспен-	мин	газа,	Nобщ	P ₂ O ₅	Р2О5 усв	CaO	CaO	MgO	CO ₂	<u>CaO</u>
	зии		литр		общ		общ	усв			P_2O_5
1	9,8	-	-	-	15,3	7,8	41,17	30,87	5,59	19,0	2,67
2	8,2	5	2,65	0,89	15,8	8,0	41,09	30,96	4,68	18,5	2,60
3	6,2	10	5,3	0,99	16,2	8,95	41,01	31,47	3,75	13,5	2,51
4	5,5	15	7,95	1,51	16,5	9,57	39,76	31,13	1,60	11,3	2,40
5	4,2	25	13,2	2,06	18,1	10,8	37,3	29,89	1,58	10,3	2,05
6	3,5	90	47,7	2,17	18,2	11,2	35,8	29,2	1,24	2,92	1,96
7	2,2	135	71,5	2,45	18,2	11,8	33,66	28,9	1,05	2,05	1,84
8	1,5	165	87,4	2,8	21,5	13,9	32,8	28,2	0,99	1,24	1,52
9	0,5	180	95,4	2,92	22,0	14,5	32,05	28,0	0	1,09	1,45

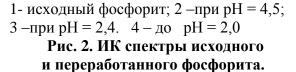
Пульпы были получены путем разложения НФ с на модельной установке в различных соотношениях $T:\mathcal{K}=1:2\div1:5$. Температурная зависимость плотности при всех изученных соотношения $T:\mathcal{K}$ имеет одинаковый характер, который сводится к тому, что с повышением температуры плотность пульп уменьшается. Вязкость пульп, так же как и плотность, заметно снижается с возрастанием температуры в зависимости от разновидности фосфоритов 6 раз. Это объясняется образованием и влиянием количества более вязкого компонента — нитрит-нитрата кальция на общую вязкость пульпы. В целом, результаты исследования данного раздела указывают на то, что реологические свойства пульп, получаемых при разложении НФ с ВНГ, вполне приемлемы для технологических целей, т.е., пульпы текучи и без особых затруднений их можно перекачивать из аппарата в аппарат.

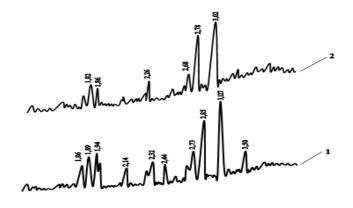
Изучение химического фазового составов азотнофосфорно-И кальциевого концентрата с помощью современных химических и физико-С целью подтверждения полученных химических методов анализа. составно-структурных экспериментальных данных об изменений лабораторных и производственных условиях были изучены ИК-спектры, рентгенограммы и хроматограммы исходных фосфоритов и их продуктов переработки. На основании сравнения значений частот $v(CO_3^{-2})$, $v(PO_4^{-3})$, $v(NO_3^{-1})$ что под действием НГ в суспензии фосфориты), v(НО) установлено, подвергаются химическим изменениям.

При переходе от ИК-спектра исходного фосфорита к спектрам переработанных образцов (рис.2) в зависимости от понижения рН среды обнаруживается увеличение интенсивности и расширения полосы при $3300-3600 \text{cm}^{-1}$, относящаяся к $\nu(\text{HO})$.

На ряду с этим в спектре 4 появляются полоса при $1600\text{-}1630\text{cm}^{\text{-}1}$ (рис.2), относящиеся к деформационными колебанию $\delta(\text{HOP})$ и расширенная полоса при $1100\text{ -}1250\text{ сm}^{\text{-}1}$ характерные валентным колебаниям $\nu(P=O)$ и $\nu(P-O)$. Это означает, что фосфатные группы гидратированы, т.е. находятся гидро- и дигидрофосфатной форме.







- 1 исходная рядовая фосмука;
- 2 переработанная рядовая фосмука

Рис. 3. Рентгенограммы исходного и переработанного фосфорита.

С понижением рН среды - повышением кислотности наблюдается постепенное уменьшение интенсивности широкой интенсивной полосы при $1450-1530~{\rm cm}^{-1}$, характерной для $\nu({\rm CO_3}^{-2})$ карбонатной группы, указывающее на уменьшение количества (декарбонизации) ${\rm CO_3}^{-2}$ фосфорита при переработке с HГ.

Характерные полосы $\nu(NO_3^-)$, $\nu(NO_2^-)$ проявляемые при $1100\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ перекрыты широкими полосами валентных колебаний фосфатных групп. Все эти выводы подтверждено данными рентгенофазового анализа (рис.3).

Для детального и точного слежения за происходящими составными изменениями в исходном и конечном продуктах при переработки НФ в твердом состоянии продукты, полученные после переработки фосфоритов НГ, нами проведены исследования методом микрозондового анализа на микроанализаторе JeolJXA — 8800R и ЭДС LinkISIS в Институте геологии и геофизики имени Х.М. Адуллаева АН РУз. Результаты исследования показали, что при переработке и после его прекращения процессы взаимодействия между компонентами продукта в течении 10-15 дней продолжаются. При этом обнаружено отсутствие эндокальцитного составляющего из-за его полного разложения, а фосфатная часть в продукте присутствует только в апатитовой форме в гидратированном состоянии (гидро- и дигидрофосфатов кальция).

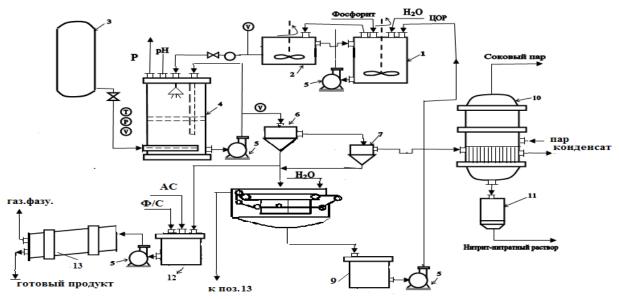
Глава 5. Исследование переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами на модельной производственной установке. С целью проверки лабораторных данных и практической возможности переработки НФ с ВНГ в производственных условиях, а также отработки оптимальных параметров разработанного способа проведены исследования в модельной производственной установки. Для этого нами создана модельная производственная установка.

Процесс использования ВНГ в переработке НФ для получения АФКК состоял из следующих основных стадий:

- 1. Получение водной суспензии НФ ЦК при соотношении Т:Ж = 1:2 с исходными значением pH = 10,0.
- 2. Барботирование ВНГ суспензии низкосортного фосфорита ЦК в абсорберах до конечного значения рH=2,0.
- 3. Отстаивание и фильтрация твердой фазы, сушка и грануляция.
- 4. Выпарка жидкой фазы.

Модельная производственная установка состояла из цилиндрического реактора объемом 5 литров (0,005м³), изготовленного из нержавеющей стали марки X18H10T, 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.

Результаты опытных работ на модельной установке позволили нам разработать принципиальную технологическую схему получения АФКК(рис. 4).



1-смесительная ёмкость для приготовления суспензия; 2 – напорный бак; 3-моногидратный абсорбер; 4 - реактор; 5 - центробежный насос; 6 - сгуститель; 7 – отстойник; 8 – ленточный фильтр; 9 – сборник маточного раствора;10 – выпарной аппарат; 11 - сборник раствора (нитрит-нитрат кальция);12 – смеситель; 13 – барабанный гранулятор, сушилка.

Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки НФ с ВНГ

Фосфатное сырье загружается в смесительную емкость (1) куда одновременно подается расчетное количество воды, исходя из расчета фосфорит: $H_2O = 1:2$. Образовавшаяся суспензия через напорный бак (2) поступает в реактор (4), в который подаются ВНГ, выделившиеся из моногидратного абсорбера (3), с содержанием $NO_2 = 0.63-0.90\%$ ($\rho_{rasa} = 2.4$ кг/с·см², $t^0 = 50-60^{\circ}C$) при перемешивании в течении 180-270 минут и до достижения pH = 1.8-2. В полученном продукте фосфаты превращаются в

гидрофосфаты и дигидрофосфаты, а кальциевый модуль понижается и в конце процесса составляет $CaO/P_2O_5=1,57$. Процесс контролируется потенциометрическим методом измеряя pH среды.

Образовавшаяся пульпа подается в сгуститель (6), где разделяется на твердую и жидкую фазу, твердая фаза фильтрируется (8), а жидкая фаза через отстойник (7) подается на выпарной аппарат (10), откуда идет в сборник раствора (нитрит -нитрат кальция) (11) потребителю или на склад, а отработанный маточный раствор идет из сборника маточного раствора (9) к началу процесса ЦОР(1). Непоглощенные газы, с концентрацией не превышающей нормы ПДК выбрасываются в атмосферу.

Результаты выполненных исследований стали научной основой для создания технологии производства АФКК на основе переработки НФЦК с ВНГ азотной промышленности.

С целью установления агрохимической эффективности полученных продуктов переработанного фосфорита проведены исследования по определению всхожести и энергии прорастания семян хлопчатника.

агрохимических исследований Данные показали, ЧТО полученный продукты – АФКК оказывает положительное воздействие на всхожесть и прорастание семян хлопчатника. Выявлено, что всхожесть семян хлопчатника 80-96,7% применяемых концентрациях во всех переработанного фосфорита, однако наиболее высокий процент всхожести семян зафиксирован при его концентрации, равной 0,001%. В контрольной серии опыта всхожесть семян достигала 73,33%, а при применении продукта переработки НФ с ВНГ выявлено 100% прорастания семян. По результатам испытания заключено, что полученный АФКК можно использовать как удобрение.

Технико – экономические расчеты показывают, что за счет использования ВНГ и получения АФКК уменьшаются расходы на каталитическую очистку на 27,8 млр. сумов, уменьшается себестоимость 1 т азотной кислоты на АО «Навоиазот» снизится на 77901,4 сумов.

Для расширения круга использования продукта переработки НФ с ВНГ проведены исследования по использованию полученного АФФК для улучшения качества АФУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований полученными основными научными и практическими результатами являются следующие:

- 1. Термодинамическим и графико-аналитическим способами исследован процесс поглощения $H\Gamma$ водой в системе « NO_2 - H_2O » и выявлено, что образующийся раствор обладает достаточной кислотной и окислительной активностью и пригоден для переработки кислотноразлагаемых труднорастворимых веществ, минералов и руд.
- 2. Изучена растворимость компонентов в системах « $CaCO_3$ - NO_2 - H_2O » и « $Ca_3(PO_4)_2$ - NO_2 - H_2O », установлено протекание ионообменной разлагающей реакций между компонентами, продуктами реакций являются CO_2 , гидро-,

дигидрофосфаты и нитрит-нитратные соли кальция. В системах «CaCO₃-NO₂- H_2O » и «Ca₃(PO₄)₂-NO₂- H_2O » выявлено влияние количества, скорости подачи $H\Gamma$, соотношения компонентов T: Ж, изменения pH среды на растворимость твердой фазы - CaCO₃ и Ca₃(PO₄)₂ в лабораторных условиях

- 3. Исследованием процесса переработки различных видов НФ (13-18% P_2O_5) в системе «фосфорит- NO_2 - H_2O » и использованием в качестве жидкой фазы циркулирующий отработанный раствор (ЦОР) установлено протекание декарбонизации карбонатных составляющих фосфорита, повышения содержания P_2O_5 и активирование фосфатных составляющих.
- 4. Исследованием усвояемости P_2O_5 по лимонной кислоте, по трилону Б, по водорастворимой форме и изменения кальциевых модулей (CaO/ P_2O_5) шламового отхода, пылевидной фракции и рядовой руды доказано достаточной степени улучшения качественных характеристик конечного продукта переработки $H\Phi$ с $BH\Gamma$ повышения содержания P_2O_5 от 15,3 до 22,0%, уменьшения CaO/P_2O_5 от 2,67 до 1,45.
- 5. Исследованием процесса поглощения ВНГ с низкой концентрацией водными суспензиями фосфоритов в реальных производственных условиях воспроизводимость результатов лабораторных установлена полная исследований и получен конечный продукт азотфосфоркальциевый концентрат, а также снижение содержания ВНГ в атмосферу от 0,7% - 1,0% до 0,015%. Это соответствует экологическим нормам выброса (ПДК 0,02%) НГ в экологическую окружающую среду И указывает на эффективность разработанного способа (Патент Республики Узбекистан № 04343 2012 йил).
- 6. Для детального и точного слежения за происходящими составными конечном продуктах при переработки НФ в изменениями в исходном И твердом состоянии продукты, полученные после переработки фосфоритов НГ, анализа проведены исследования методом микрозондового микроанализаторе JeolJXA – 8800R и ЭДС LinkISIS показано, что при переработке и после его прекращения процессы взаимодействия между компонентами продукта в течении 10-15 дней продолжаются. При этом обнаружено отсутствие эндокальцитного составляющего из-за его полного разложения, а фосфатная часть в продукте присутствует только в апатитовой форме в гидратированном состоянии (гидро- и дигидрофосфатов кальция).
- 7. Разработан способ переработки НФ с ВНГ в водной среде, определены параметры и составлена технологическая схема получения АФФК, нитритнитрата кальция. Предлагаемый способ позволяет использовать забалансовых низкосортных фосфатных руд и токсичных ВНГ в производстве и снижает себестоимости 1 тонны азотной кислоты на АО «Навоиазот» на 77901,4 сумов
- 8. Результаты проведенных исследований являются новыми теоретическими и практическими данными по технологии неорганических веществ, обогащения минерального сырья и экологии.
- 9. Исследованы агрохимические свойства полученных продуктов, выявлено агрохимическая эффективность, позволяющая использовать продукта переработки в качестве азотфосфоркальциевого удобрения.

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE DSc27.06.2017.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY AND TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

TURSUNOVA IRODA NEMATOVNA

DEVELOPMENT OF PROCESSING METHODS OF LOW-GRADE KYZYLKUM PHOSPHORITES USING NITROUS GASES

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis

DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) IN TECHNICS

The dissertation subject of doctor of philosophy is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2017.2.PhD/T175

Dissertation was carried out at Tashkent chemicak-technological institute.

Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English (resume)) is posted on the web of Scientific council at the address of www.ionx.uz and Information-educational portal of «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz)

Scientific consultant: ErkaevAktam Ulashevich

doctor of technical sciences, professor

Official opponents: Jumaniyazov Maxsudbek Jabbievich

doctor of technical sciences, professor **Tadjiev Sayfiddin Mukhitdinovich**

doctor of chemistry sciences

Leading organization:

Joint venture - joint-stock company Navoi

Electrochemical Plant

Defense will take place on 25 april 2018 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council DSc 27.06.2017.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry and Tashkent chemical-technological Institute. Address: 77-a,Mirzo Ulugbek street, Mirzo Ulugbek district, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru

Dissertation can be reviewed at the Information-resource centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number 11).(Address: 77-a, Mirzo Ulugbek street, 100170, Tashkent. tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract sent out on 10 of april 2018 year (mailing report No 11 on 10 april 2018 year

B.S.Zakirov

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

D.S.Salihanova

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree, d.t.s.

S.Tukhtaev

Chairman of scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree,d.ch.s., prof., academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to develop an ecologically efficient method for production of nitrogen calcium phosphate concentrate (NCaPC) and exhausted nitrous gases (ENG).

The objects of the research: low-grade phosphate raw materials of the Central Kyzylkum, ENG of exhausted nitric acid production of JSC "Navoiazot", nitrogen calcium phosphate concentrate (NCaPC).

The scientific novelty of dissertational research consists in the following:

first it is created an ecologically effective method for processing of low-grade phosphorites of the Central Kyzylkum by with ejected nitric gases allowing get of nitrogen phosphorus concentrate is obtained, which would have good properties;

it is revealled that in low-grade phosphate presence it was established that the two composition contains chemical components that are chemically different, which are sensitive to a change in the pH of the environment, motivating existing and newly under development ways of their conversion;

it is revealled regularities of the process with determination optimum technological parameter on got new scientific information data on the solubility and mechanisms of interaction of nitrous gases and of low-grade phosphorites in water of the environment:

it is revealled in composition phosphorit full decomposition of the of the endocalcite contain component in comparison with the apatite forms of phosphorus raw material in for processing of LP with ENG and after his(its) period of keeping;

proved used as nitrogen phosphorus fertilizer of products of processing of LP with ENG on base result studies of the germination cotton seeds.

Implementation of the research results based on obtained results in the development of methods for processing of low-grade phosphorites of the Central Kyzylkum by nitric gases:

it was submitted that patent Agency of intellectual property of the Republic of Uzbekistan (the Patent RUZ IAP 04343) for developed technologies of the conversion low-grade phosphorites with nitrous gases. As a result it has been established the possibility of involving of low-grade phosphorites and exhaust nitrous gases of nitric acid production for obtaining nitrogen phosphorus concentrate;

way of the conversion for processing low-grade phosphorites with ejected nitric gases was introduced at Navoiazot JSC (reference of the State Enterprise Navoi Mining and Metallurgical Combine at 01.01.2018 No. 02-02-01 / 1290). As a result possibility of the reduction CaO/P_2O_5 are created from 2,67 before 1,45 in got product.

way of the conversion for processing for processing low-grade phosphorites with ejected nitric gases was introduced at Navoiazot JSC (reference by Navoiazot JSC dated 02.02.2018 № 03/1568). Are they as a result created possibility of the reduction prime cost shop of the reception of the nitric acid and reduction in the release of toxic nitrous gases in surrounding the environment.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, the list of references and application. The volume of the dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

- 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. опуб.31.05.2011. Бюллетень. №5.
- 2. Эркаев А.У., Турсунова И.Н., Мардонов У.М. Применение расчетнографических и спектрофотометрических методов для исследования системы " NO_2 - H_2O -X"// Химия и химическая технология. Ташкент, 2009. №2 —С.6-8. (02.00.00. №3)
- 3. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Эркаев А.У. Получение фосфоконцентрата и азотно-фосфорно-кальциевых удобрений на основе низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума и отходов азотной промышленности // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2011. №5 С. 51-54.(02.00.00. №6)
- 4. Турсунова И.Н, Мардонов У.М., Муратова М.Н., Умиров Ф.Э., Эркаев А.У. Изучение составно-структурных особенностей низкосортных фосфоритов методом электронной микроскопии и некоторые вытекающие из него прикладные аспекты //Доклады академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2013. №1. С.56-60.(02.00.00. №8)
- 5. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Эркаев А.У. Изучение растворимости фосфата кальция в водной среде под действием нитрозных газов // Химия и химическая технология. Ташкент, 2014. №1. С. 6-9. (02.00.00.№3)
- 6. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Муратова М.Н., Эркаев А.У. Использование продуктов переработки низкосортных фосфоритов в производстве азотнофосфорных удобрений // Химическая технология. Контроль и управления. Ташкент, 2014. №2. С.22-25. (02.00.00. № 10).
- 7. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Муратова М.Н., Эркаев А.У. Изучение реологических свойств пульп, полученной переработкой низкосортных фосфоритов нитрозными газами //Химическая технология. Контроль и управления. Ташкент, 2014. №3. С.14-18.(02.00.00. № 10).
- 8. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Муратова М.Н. Исследование в области нетрадиционного применения низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума с получением материалов специального назначения// Universum: технические науки. Москва, 2016. № 5(26) С. 51-62.(02.00.00.№1)
- 9. Турсунова И.Н. Агрохимическое исследование удобрений, полученных при переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами // Научный вестник. Самарканд, 2016. № 5 (99) С.88 93. (02.00.00. №9)

10. Турсунова И.Н., Эркаев А.У., Мардонов У.М., Муратова М.Н., Мухамеджанова Д. Микрозондовое исследование продуктов переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами // Universum: технические науки. – Москва, 2016. – № 12(33). – С. 46-50. (02.00.00. №1)

II бўлим (II часть; part II)

- 11. Tursunova I.N., Mardonov U.M, Nurmurodov T.I., Erkaev A.U., Turaev M. Alternative methods of low-grave phosphate mineral processing. Towards technical on resource saving for industrial development, Maribor-Slovenia, 2015. p.117-127.
- 12. Tursunova I.N., Mardonov U.M., Muratova M.N. Research of processing phosphorites of Central Kyzylkum with nitrose gases // European Applied sciences. Germany, 2016. N_2 4 C. 30- 35. (02.00.00. N_2 6)
- 13. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Суярова С, Юнязева Н., Ходжиева Ш. Экологик мухитни яхшилаш учун Кизилкум фосфоритларини қайта ишлашда саноат чиқинди газларидан фойдаланиш. Республика илмий анжуман материаллари: «Ўрта осиё куйи Амударё бўйи региони экологик муаммолари». Бухоро, 2003. С.53-56.
- 14. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Нурмуродов И.О., Юнязева Н.О. Исследование процессов растворения карбоната и фосфата кальция под действием диоксида азота. Сборник научных статей международной научной конференции «Инновация». Ташкент, 2004. С. 56-59.
- 15. Турсунова И.Н., Журабекова Г., Мардонов У.М. Изучение растворения нитрозных газов системе " NO_2-H_2O ". Труды международной конференции молодых ученных: «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 2008. С.208-210.
- 16. Турсунова И.Н., Норкулов Д.А., Мардонов У.М. Изучение процесса декарбонизации под действием оксидов азота. Труды международной конференции молодых ученных: «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 2008. С. 210-212.
- 17. 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 материалов республиканской научно-технической конференции: «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применения их на практике». Ташкент, 2010. С. 123-132.
- 18. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Санаева У., Эркаев А.У. Использование низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов для получения закрепителей сыпучих засоленных песков. Сборник материалов республиканской научно-технической конференции: «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применения их на практике». Ташкент, 2010. С. 132 -134.
- 19. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Эркаев А.У., Нурмуродов Т.И. Использование продуктов переработки низкосортных фосфоритов в

- производстве удобрений Сборник материалов республиканской научнотехнической конференции: «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применения их на практике». Ташкент, 2010. – С. 113-117.
- 20 Турсунова И.Н. Мардонов У.М., Муратова М.Н. О некоторых аспектах нетрадиционного использования низкосортных фосфоритов. Материалы республиканской научно-технической конференции: «Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли». Навоий, 2012. С. 105- 106.
- 21. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Муратова М.Н., Умиров Ф.Э., Эркаев А.У. Антипирены на основе низкосортных фосфоритов Центрального Кызылкума. Материалы VI международной научно-технической конференции: «Современные техника и технологии горно- металлургической отрасли и пути их развития». Навоий, 2013. С.54.
- 22. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Муратова М.Н., Умарова А.Т., Рахматов И.Х. Изучение и разработка способа утилизации нитрозных газов в переработке минерального сырья. Материалы республиканской научнотехнической конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане». Навоий, 2014. С.31-32.
- 23. Tursunova I.N. Development of processing technology of the Central Kyzylkum`sphosphorites using nitrous gases. XV International scientific and practical conference: «European research: Innovation in science, education and technology». London. United Kingdom, 2016. p. 25-26.
- 24. Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Эркаев А.У. Разработка способов переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами. Первая международная конференция: «Ресурсосберегающие технологии переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов в фосфорсодержащие удобрения и фосфорные соли». Ташкент, 2016. С. 36- 38.
- 25. Турсунова И.Н., Муратова М.Н., Атакулова М.Н. Нетрадиционные исследования в области переработки низкосортных фосфоритов нитрозными газами. Материалы IX международной научно-технической конференции: «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горнометаллургического комплекса». Навоий, 2017. С.366.

Автореферат «Ўзбекистон кимё» журналида тахрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди: 10.04.2018 й. Бичими $60x84^{1}/_{16}$. Шартли босма табоғи: 3 Буюртма рақами № 39 Адади: 100 нусха

МЧЖ "Fan va ta'lim poligraf" босмахонасида чоп этилди 100170, Тошкент шаҳар, Дўрмон йўли кўчаси, 24-уй.