

**ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**  
**ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ**  
**PhD.03/30.12.2019.Т.20.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

**ХОЛОВ ИЛХОМ АБДУКАЮМОВИЧ**

**КАЛЬЦИЙЛИ СУЮҚ САНОАТ ЧИҚИНДИЛАРИНИ КОМПЛЕКС**  
**ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

**Нукус – 2024**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**

**Content of the dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)**

**Холов Илхом Абдукаюмович**

Кальцийли суюқ саноат чиқиндиларини комплекс қайта ишлаш  
технологиясини ишлаб чиқиш..... 3

**Холов Илхом Абдукаюмович**

Разработка технологии комплексной переработки кальциевых  
жидких промышленных отходов ..... 21

**Kholov Ikhom Abdukayumovich**

Development of technology for complex processing of liquid industrial  
calcium waste ..... 41

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works..... 45

**ҚОРАҚАЛПОҚ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ  
PhD.03/30.12.2019.Т.20.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

**ХОЛОВ ИЛХОМ АБДУКАЮМОВИЧ**

**КАЛЬЦИЙЛИ СУЮҚ САНОАТ ЧИҚИНДИЛАРИНИ КОМПЛЕКС  
ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13 – Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

**Нукус – 2024**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.3.PhD/T2756 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертацияси Тошкент давлат техника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ([www.karsu.uz](http://www.karsu.uz)) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида ([www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Искендеров Ахмед Максетбаевич**  
техника фанлари доктори, (DSc) доцент

**Расмий опонентлар:**

**Каипбергенев Атабек Тулепбергеневич**  
техника фанлари доктори, профессор

**Кўчаров Баҳром Хайриевич**  
техника фанлари доктори, (DSc) доцент

**Етакчи ташкилот:**

**Наманган муҳандислик технологиялар институти**

Диссертация химояси Қорақалпоқ давлат университети хузуридаги PhD.03/30.12.2019.T.20.03 рақамли илмий кенгашнинг «27» февраль 2024 йил соат 15:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 230112, Нукус шаҳри, Ч.Абдиров кўчаси, 1. Тел: (99861) 223-60-47; факс: (99861) 223-60-78; e-mail: [karsu\\_info@edu.uz](mailto:karsu_info@edu.uz)).

Диссертация билан Қорақалпоқ давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№162 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 230112, Нукус шаҳри, Ч.Абдиров кўчаси, 1. Тел: (99861) 223-60-47; факс: (99861) 223-60-78

Диссертация автореферати 2024 йил «9» февраль куни тарқатилди.  
(2024 йил «9» февраль 1-рақамли реестр баённомаси)



**Реймов А.М.**

Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
раиси, т.ф.д., профессор, академик

**Курбаниязов Р.К.**

Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
илмий котиби, т.ф.н., доцент

**Туремуратов Ш.Н.**

Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
кошилагачи илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Ҳозирги кунда жаҳонда кальций пероксид ишлаб чиқариш йилига бир неча минг тоннани ташкил қилиб, у асосидаги моддаларга талабнинг юқори бўлиши кузатилмоқда. Кальций пероксидни оксидловчи восита сифатида фойдаланиш, шунингдек муҳрланган объектларда ҳаво регенерацияси учун хомашё, турли хил муҳитларни, шу жумладан тупроқ ва оқова сувларни, ҳайвонлар ва қушлар емларини зарарсизлантириш учун ва шунингдек, қимматбаҳо ва рангли металллар қазиб олиш, балиқ етиштириш ва ўсимликчилик, атроф-муҳитни тозалашда қўллаш технологиясини жорий этиш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳон миқёсида кислороднинг қаттиқ манбасини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада суюқ саноат чиқиндилари таркибидаги водород пероксид ва кальций чиқиндилари асосида кальций пероксид ишлаб чиқаришнинг мақбул технологик параметрларини аниқлашга, кальцинацияланган сода (дистиллерли суюқлик) ишлаб чиқариш ва паст навли фосфоритларини хлорид ва/ёки нитрат кислота билан бойитиш (кальций хлорид ва/ёки нитрат эритмалари) саноат чиқиндиларини қайта ишлашнинг ресурс ва энергиятежамкор технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда кимё саноатида ишлаб чиқаришни модернизациялаштириш ва улар негизида импорт ўрнини босувчи янги турдаги маҳсулотларни олиш бўйича чора-тадбирларни амалга ошириш асосида салмоқли натижаларга эришилмоқда. 2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясининг учинчи йўналишида «... миллий иқтисодиёт барқарорлигини таъминлашга қаратилган саноат сиёсатини амалга оширишни давом эттириш, ялпи ички маҳсулотда саноатнинг улушини ошириш ва саноат ишлаб чиқариш ҳажмини 1,4 баробарга ошириш...»<sup>1</sup> каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хомашё – водород пероксид эритмаси, сода ва фосфор материаллари ишлаб чиқариш чиқиндилари асосидаги янги турдаги кальций пероксид билан таъминлаш ҳам кальций пероксид олишнинг такомиллаштирилган кам чиқиндили ва хавфсиз технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2020 йил 28

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 сон «2022-2026 йилларда Янги Ўзбекистонни тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони

декабрдаги ПҚ-4937-сон «Ўзбекистон Республикасининг 2021-2023 йилларга мўлжалланган инвестиция дастурини амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2021 йил 13-февралдаги ПҚ-4992-сон «Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшимча қийматга эга бўлган кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Жаҳон илмий-техник адабиётларида маҳаллий хомашёлардан кальций пероксид синтези ва уларнинг халқ хўжалигининг турли тармоқларида қўллаш бўйича тадқиқот ишлари кенг ёритилган Анорбоев А.А., Головки Д.А., Молдабеков Ш.М. (Қозоғистон), Гладышев Н.Ф., Мельников И.О. (Россия), Koch Hans-Dieter, Zollner Heinz (Германия), Козлова В.К., Пух И.Р., Махановский Я.Е. (Россия), Kosmatka S.H. (Польша), Маронич Е.Е., Парасип Э.М., Пеклер А.И., Шайхет Б.А., Уэхара М., Тимашев В.В., Бутт Ю.М., Сычев М.М., Ратинов В.Б., Пашенко А.А., Юнг В.Н., Будников П.П. (Россия), Кари Е.Н., Yan Yun (Хитой), Титова, Зайцев И.Д., Copenhagen W.C., Thomas H. Neuman, Raulindo R. Luna, Robin Rhinney (АҚШ). Ушбу муаллифларнинг илмий ишлари асосан турли материалларга асосланган технологияларни ишлаб чиқиш ва жорий этиш бўйича илмий тадқиқот ишларига қаратилган.

Ўзбекистонда металлургия, кимё, шиша ва иқтисодиётнинг бошқа тармоқларида ишлатиладиган калцинацияланган сода ва кальцийли ювиш воситалари олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва саноатга жалб қилиш бўйича тадқиқотлар Эркаев А.У., Турабджанов С.М., Реймов А.М., Искендеров А.М., Тоиров З.К. ва бошқа олимлар томонидан олиб борилган.

Улар томонидан маҳаллий хомашёлар асосида металлургия саноати, кимё саноати, озиқ-овқат саноати, иқтисодиётда ишлатиладиган турли содали маҳсулотлар олиш технологиялари ва ишлаб чиқаришга жорий қилинганли хамда уларнинг чиқиндиларидан қурилиш шунингдек бошқа материаллар олиш технологик жараёнлари ишлаб чиқилган. Бироқ кимё саноатининг турли суюқ чиқиндилари асосида кальций пероксид олиш масалаларига тўхталмаган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқотлари Тошкент кимё-технология институтининг илмий-тадқиқот ишлари режаси, Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент кимё-технология институти ва Кўнғирот Сода заводи МЧЖ ҚҚ ўртасида Республика инновацион ғоялар ярмаркаси (2017-йил 27-май куни 37/17 рақами остида рўйхатга олинган) 27.03.2017 йилда тузилган 37/17-рақамли

“Шлам йиғгичдаги ташландиқ дистиллерли суюқликни қайта ишлаш” (2017-2018) хўжалик шартномаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** кальцийли суюқ саноат чиқиндиларини комплекс қайта ишлаб кальций пероксид, қаттиқ ва суюқ азотли ўғитлар олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

«Қўнғирот сода заводи» МЧЖ ҚК кальцинацияланган сода ишлаб чиқариш чиқиндиси бўлган дистиллерли суюқлик ва водород пероксид асосида кальций пероксид олиш жараёнининг ҳароратга, эритмалар концентрациясига, рН кўрсаткичларига ва жараён давомийлигига ўзаро боғлиқликларини ўрганиш;

дистиллер суюқлиги, водород пероксид ва аммиакдан иборат сувли тизимлардаги эритмаларнинг ўзаро эрувчанлигини, реологик хусусиятларини, ҳосил бўлган кальций пероксид чўкмаларини ажратиш ва аммоний хлоридни системадан буғлатиб чиқариш жараёнларини илмий асослаш мақсадида  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  эрувчанлик диаграммаси визуал политемик усулда ўрганиш ҳамда кальций пероксидни системадан ажратишдаги филтрлаш жараёнининг Қ:С фазаларга боғлиқлигини таҳлил қилиш;

паст навли фосфоритларни нитрат кислотали бойитишда ҳосил бўлган кальций нитрат чиқиндисидан кальций пероксидни олиш бўйича назарий ва амалий тадқиқодлар олиб бориш. Кальций нитрат, аммиакли сув ва водород пероксидли сувли системада ҳосил бўлган моддаларнинг ўзаро боғлиқликларни ва ҳосил бўлган кальций пероксид ва аммоний нитратни ажратишнинг оптимал шароитларини аниқлаш мақсадида  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+//\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  системаларининг ўзаро эрувчанлигини визуал-политемик ва изотермик усулларда ўрганиш;

замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида қаттиқ фазанинг кимёвий ва минералогик таркибини аниқлаш;

кальцийли суюқ саноат чиқиндиларини комплекс қайта ишлаб кальций пероксид, қаттиқ ва суюқ азотли ўғитлар олишнинг технологик кўрсаткичларини аниқлаш борасида тадқиқодлар олиб бориш;

тегишли саноат корхоналарида дистиллер суюқлиги ва кальция нитрат чиқиндисидан кальций пероксид олишнинг яратилган технологиясини синовдан ўтказиш ва тажриба партияларини ишлаб чиқариш;

ишлаб чиқарилган кальций пероксид намуналарининг физик-кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш, уларни балиқчилик хўжаликларида ва нон маҳсулотлари пишириш корхоналарида биологик фаоллиги бўйича синаш ва тегишли хулосалар олиш;

кальцийли суюқ саноат чиқиндилари асосида кальций пероксид олиш бўйича яратилган технологиянинг принципиал схемасини ишлаб чиқиш, ишлаб чиқаришнинг моддий балансини тузиш ва техник-иқтисодий ҳисобларни қилиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида «Қўнғирот сода заводи» МЧЖ ҚК кальцинацияланган сода ишлаб чиқариш чиқиндиси бўлган дистиллерли

суюқлик, паст навли фосфоритларни бойитишда ҳосил бўлган кальций нитрат, водород пероксид эритмаси ва аммиак олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** таркибида кальций бўлган суюқ саноат чиқиндиларига аммиак иштирокида водород пероксид таъсирлаштириб, бир вақтнинг ўзида юқори сифатли кальций пероксид ҳамда қаттиқ ва суюқ ўғитлар олишнинг комплекс қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишини бажаришда аналитик, графоаналитик, рентгенографик, ИҚ-спектроскопия, электрон микроскопик, дифференциал-термик, ВПЖ вискозиметр, рН-метр ва визуал-политермик таҳлил усулларида фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор «Қўнғирот сода заводи» МЧЖ ҚК ишлаб чиқариш чиқиндисидистиллерли суюқлигидан водород пероксид ва аммиак таъсирида кальций пероксид олиш жараёнига ҳар хил технологик омилларнинг таъсир қилиш қонуниятлари аниқланган;

кальций пероксидли қуйқасидан суюқ фазани ажратиш, филтратни қаттиқ ва суюқ азотли ўғитларга қайта ишлаш жараёнларининг кетма-кетлигини ва мақбул технологик омилларни ўзаро боғлиқлиги  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  диаграммада асосланган;

юқори карбонатли фосфоритларни нитрат кислотали бойитишда ҳосил бўлган паст концентрацияли кальций нитрат эритмасини аммиак иштирокида водород пероксид билан конверсиялаб кальций пероксид олиш жараёнига технологик омилларнинг таъсир қилиш қонуниятлари аниқланган;

конверсия жараёни механизми  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{NH}_4^+//\text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$  система диаграммаси орқали асосланган ва биринчи бор жараёнда  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-5Ca(NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  янги бирикма ҳосил бўлиши замонавий физик кимёвий таҳлиллар орқали исботланган;

технологик жараёнларда ҳосил бўладиган оралик ҳамда охириги реакцион қуйқа ва эритмаларни физик-кимёвий хоссалари аниқланган, уларнинг технологик омилларга боғлиқлик номограммалари ишлаб чиқилган;

кальцийли суюқ саноат чиқиндиларидан кальций пероксид олишда ҳосил бўладиган филтратлардан қаттиқ ва суюқ азотли ўғитлар олиш имкониятлари илмий асосланган;

турли кальцийли саноат чиқиндилардан кальций пероксид, қаттиқ ва суюқ азотли ўғитлар олишнинг мослашувчан технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

Олиб борилган физик-кимёвий, амалий ва технологик тадқиқодлар натижасида кальцийли суюқ саноат чиқиндиларини комплекс қайта ишлаб кальций пероксид, қаттиқ ва суюқ азотли ўғитлар олишнинг технологияси яратилган;

кальций пероксид ва суюқ азотли ўғитлар ишлаб чиқариш учун чиқиндисиз мослашувчан технологик схемалар таклиф қилинган ва унда бир

вақтнинг ўзида кальций пероксид,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  каби қаттиқ ўғитлар ва карбамид киритган ҳолда суюқ КАС ўғитлар олиш имкониятлари асосланган; мазкур технологик тизим “Elektrokimyozavod” ҚК АЖ қурилмасида апробациядан ўтказилган, саноат намуналари олиниб, нон пишириш цехи ва балиқчилик хўжаликларида самарадорлиги исботланган, ишлаб чиқаришнинг моддий баланслари тузилган, техник иқтисодий кўрсаткичлари ҳисобланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** Диссертация тадқиқоти натижасида олинган кальций пероксид, суюқ азотли ўғитлар, ҳам ашёнинг физик-кимёвий хоссалари ҳамда самарадорлигини аниқлашда кимёвий (комплексометрик ва гравиметрик) таҳлил усуллари ва физик-кимёвий (рентгенофазовий, ИҚ-спектроскопик, сканерловчи электрон микроскопик, термик) таҳлил усуллари натижалари, йириклаштирилган ва тажриба-саноат синовлари билан тасдиқланган.

#### **Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқотнинг илмий аҳамияти кальцийли суюқ саноат чиқиндилари ва водород пероксид эритмасидан кальций пероксид ва суюқ азотли ўғитларни олиш жараёнларини асосий қонуниятларини аниқлаш ва тизимли илмий, кимёвий, физик-кимёвий ва технологик тадқиқотлар ўтказишдан иборат. Амалга оширилган ишлар натижалари кальцийли суюқ саноат чиқиндилари ва водород пероксид эритмасидан кальций пероксид олиш учун чиқиндисиз мослашувчан технологияни яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, «Кўнғирот сода заводи» МЧЖ ҚК да ҳосил бўладиган дистиллерли суюқлиги ва кальций нитрат чиқиндисига водород пероксид таъсирлаштириб кальций пероксид олиш технологиясини ишлаб чиқишга хизмат қилган, бу республиканинг турли саноат тармоқларининг эҳтиёжларини кислороднинг қаттиқ манбаи билан таъминлаш имконини берган ва натижада атроф-муҳит ва экологияга салбий таъсир кўрсатмайдиган оксидловчи воситалар ишлаб чиқариш импортини бартараф этишга ва экспорт имкониятлари очишга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** «Кўнғирот сода заводи» МЧЖ ҚК да ҳосил бўладиган дистиллерли суюқлиги яъни кальцийли суюқ саноат чиқиндиларидан кальций пероксид олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

кальций пероксид олиш технологияси “Elektrokimyozavod” ҚК АЖ нинг мараказий лабораториясида амалиётга жорий қилинган (“Elektrokimyozavod” ҚК АЖ нинг 2022 йил 11 майдаги 112-сон маълумотномаси). Натижада, ушбу ишланманинг жорий этилиши республикада юқори самарали, экспортга

мўлжалланган кислороднинг қаттиқ манбаси ишлаб чиқариш имконини беради;

юқори карбонатли Марказий Қизилқум фосфоритларини бойитишда ҳосил бўладиган паст концентрацияли кальций нитрат эритмасидан кальций пероксид кукуни билан бир вақтда қаттиқ ва суюқ азотли ўғитлар олиш технологияси “Elektrokimyozavod” ҚК АЈнинг “инновацион ривожланиш дастури”га киритилган (“Elektrokimyozavod” ҚК АЈ нинг 2022 йил 11 майдаги 112-сон маълумотномаси). Натижада, қишлоқ хўжалигида ўсимликларни ҳосилдорлигини оширувчи арзон суюқ ва қаттиқ азотли ўғитлар олиш имконини беради.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 3 та республика ва 2 та халқаро илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий иш чоп этилган, жумладан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссияси томонидан чоп этиш тавсия этилган 5 та, 3 та республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, шартли белги ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 112 бетни ташкил этади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

**Кириш** қисмида тадқиқотни ўтказишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялар тараққиёти устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқот натижаларининг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, илмий натижаларнинг амалиётга жорий этилиши, диссертация тузилиши ва чоп этилган илмий ишлар бўйича маълумотлар келтирилган.

Биринчи бобда **«Кальций пероксидни ишлаб чиқариш ва кўллашнинг ҳозирги ҳолати»** кальций пероксиднинг хомашё базаси масалари, уларни ишлаб чиқариш ва кўллаш кўлами, техник кальций пероксидни олишнинг физик-кимёвий асослари ва дистиллерли суюқликни қайта ишлаш соҳасида технологик ечимлар ҳолати тўғрисида патент ва илмий-технологик адабиётлар ҳақида умумий маълумотлар берилган. Таҳлил асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган.

Диссертациянинг **«Дастлабки, оралик, тайёр маҳсулотларнинг тавсифи ва тадқиқотнинг физик-кимёвий усуллари»** деб номланган



Расмда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, 35% CaCl<sub>2</sub> эритмаси рН 9,5-10 бўлганда СаО<sub>2</sub> нинг унуми 50,2 % га етган. Энг паст кўрсаткичли унум (48,0-48,2 %) ушбу рН катталигида 10% ли СаCl<sub>2</sub> эритмаси билан кузатилган. Тадқиқодлардан маълум бўлдики, дистиллер суюқлигидан СаО<sub>2</sub> синтез қилишда рН кўрсаткичини 9,5-10 оралиғида сақлаш мақсадга мувофиқ.

Юқоридаги маълумотлар асосида дистиллер суюқлигидан СаCl<sub>2</sub> олиш имкониятларини тўлиқ илмий асослаш мақсадида таркибга турли меъёрлар, ҳароратларда ва концентрацияларда Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> киритилиб тадқиқодлар олиб борилди. Таркибдан СаО<sub>2</sub> чўкмаси ажратиб олинди ва ҳар бир ҳолат учун маҳсулот унуми ҳисобланди. Таркибдаги фаол кислород миқдори  $X_{O_2} = \frac{V \cdot 0.1 \cdot 0.8}{W}$  формула орқали топилди. Тадқиқод натижалари куйидаги 2-жадвалда келтирилди.

2-жадвал

Дистиллер суюқлигидан 20 °С ҳароратда СаО<sub>2</sub> ҳосил бўлиш унумига Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> ва NH<sub>3</sub> таъсирини аниқлаш натижалари

№	Дистиллер суюқлик-даги СаCl <sub>2</sub> , миқдори, %	Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> концен-тра-цияси, %	СаCl <sub>2</sub> нисба-тан Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> нормаси, %	Аммиак киритил-масдан олдинги рН	Аммиак киритил-гандан сўнги рН	Фаол кислород миқдори, %		Маҳсулот унуми, % СаО <sub>2</sub>
						Қаттик фаза	Суюқ фаза	
1	10,0	20	80	6,88	9,5	12,95	0,25	40,39
2	20,0	30		7,10	9,6	13,15	0,23	42,58
3	30,0	40		7,28	9,7	14,11	0,22	45,92
4	35,0	50		7,34	9,9	15,02	0,21	48,88
5	10,0	20	100	6,88	9,5	15,27	0,2	50,03
6	20,0	30		7,10	9,6	15,79	0,19	51,11
7	30,0	40		7,28	9,7	16,08	0,18	51,31
8	35,0	50		7,34	9,9	16,21	0,17	52,66
9	10,0	20	120	6,88	9,5	17,1	0,16	52,93
10	20,0	30		7,10	9,6	17,30	0,16	53,02
11	30,0	40		7,28	9,7	17,47	0,15	53,29
12	35,0	50		7,34	9,9	18,41	0,14	53,30

Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, дистиллер суюқлигининг СаCl<sub>2</sub> миқдори 30,0-35,0 % оралиғида бўлган фракцияларига концентрацияси 20 дан 50% гача бўлган Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> нинг 80-120 нормаларини аммиак иштирокида таъсирлаштирилганда СаО<sub>2</sub> ҳосил бўлишининг унуми 40,39 % дан 53,30 % гача ошгани кўзатилди. Таркибга водород пероксиднинг 20-50 % ли эритмаларини 120 нормада киритилганда 52,93-53,30 % унумга эришилди. Ушбу ҳолатлардаги эритмадаги рН 9,7-9,9ни ташкил этди.

Кейинги тадқиқодларимизда СаО<sub>2</sub> ҳосил бўлиш жараёнига ҳароратнинг таъсирини ўргандик. Тадқиқодларда энг юқори унум кўрсатган 9-12 рақамли таркиблар ва реакцион шароит сифатида Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> нинг 20-50 оралиғидаги концентрациялари эритмалари ва 120 нормаси танланди. Таркибга аммиак рН 9,5-10,0 оралиғига етгунча киритилди. Тадқиқодлар 0-40 °С ҳароратда олиб борилди. Тадқиқодлар натижалари 3-жадвалда келтирилди.

**Дистиллер суюқлигидан СаО<sub>2</sub> олишда реакция унумига  
хароратнинг таъсири**

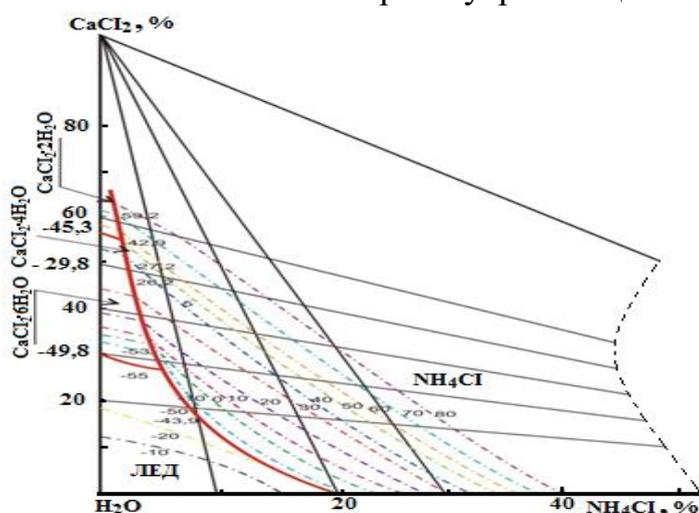
№	Кўрсаткичлар	Таркиблар (2-жадвал)	Харорат, °С				
			0	10	20	30	40
1	СаО <sub>2</sub> унуми, %	9	63,6	57,6	52,93	42,5	36,3
		10	63,9	57,9	53,02	42,9	36,9
		11	64,2	58,2	53,29	43,7	37,1
		12	64,7	58,9	53,30	44,5	37,4
2	Фаол кислороднинг эритмадаги қолдиғи, %	9	0,12	0,14	0,16	0,29	0,31
		10	0,10	0,13	0,16	0,24	0,27
		11	0,08	0,12	0,15	0,20	0,22
		12	0,07	0,10	0,14	0,19	0,22

Жадвалдаги тадқиқод натижалардан кўриниб турибдики, реакция ҳарорат 0 °С гача пасайтирилганда СаО<sub>2</sub> нинг ҳосил бўлиш унуми 52,93 дан 63,6 % гача кўтарилган. Аксинча ҳароратнинг 20-40 °С гача оширилиши маҳсулот унумини 52,93 % дан 36,3 % гача камайтирган. Бунинг сабаби юқори ҳароратларда Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> нинг парчаланиши оқибатида СаО<sub>2</sub> нинг унуми пасайиши билан тушинтирилади. Илмий адабиётларда келтирилган маълумотлардан маълумки, СаО<sub>2</sub> ни синтез қилиш реакциялари кўпчилик ҳолатларда нисбатан паст ҳароратларда олиб борилади. Шундан келиб чиқиб, дистиллер суюқлигидан 10 °С ҳароратда СаО<sub>2</sub> ҳосил бўлиш унумига Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> концентрацияси ва нормаларининг таъсирлари ўрганилди. Тадқиқод натижалари 1-расмда келтирилди.

Алоҳида таъкидлаш лозимки, кенг миқёсда ишлаб чиқаришни ташкил этишда паст ҳароратларни сақлашга энергетик харажатлар сарфланади. Бу ўз навбатида маҳсулот таннархининг ошишига олиб келади. Шу муносабат билан оптимал ҳароратни 20 °С қилиб олиш таклиф қилинади.

Кейинги тадқиқодларимизни технологик параметрларни илмий асослашга қаратдик. Маълумки, дистиллер суюқлигидан ҳосил бўлган тайёр маҳсулот СаО<sub>2</sub> ни соф ҳолда ажратиб олиш бир қатор омилларга боғлиқ. Реакцион аралашма таркиби СаСl<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, СаО<sub>2</sub>, 2NH<sub>4</sub>Cl, 2Н<sub>2</sub>О лардан иборат. Уларнинг биргаликдаги физик-кимёвий хоссаларининг ўзгаришини аниқлаш мақсадида СаСl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-Н<sub>2</sub>О учламчи политермик системанинг эрувчанлик диаграммасини -55,0 до 80 °С ҳароратлар оралиқларида ўргандик. Политермик диаграммада ҳар бир 10 °С ҳарорат учун қирқимлари чизилиб, муз, СаСl<sub>2</sub> ва NH<sub>4</sub>Cl ларнинг кристалланиш майдонлари аниқланди. Тадқиқод натижалари 2-расмда келтирилди. Олинган маълумотларга кўра ушбу система оддий эвтоник типга кириб, ташкил этувчилар бир бири билан янги моддалар ҳосил қилмайди. Бу системани кенг ҳароратли ўрганиш орқали филтрлаш вақти ва тезлигини,

ажратиш ҳароратини, Қ:С фаза нисбатларини тўғри танлаш каби бир қанча технологик катталикларни тўғри аниқлашга эришдик.



2-расм.  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  системанинг политемик эрувчанлик диаграммаси

Олинган маълумотлар ишлаб чиқаришни ташкил этишда технологик параметрни танлашда ўз аксини топди. Тадқиқодларда аниқланишича таркибда  $\text{CaO}_2$ нинг ҳосил бўлиш реакцияси тугаганда таркибда узок муддат қолиб кетиши кальций пероксид йўқотилишига олиб келар экан. Ушбу ҳолатни инобатга олган ҳолда дисстеллер суюқлигидан  $\text{CaO}_2$  олишда ҳосил бўлиш тезлигини аниқлаш зарурияти туғилди.

Ушбу ҳолатни илмий асослаш мақсадида дистиллер суюқлиги асосида  $\text{CaO}_2$  ҳосил бўлиш тезлигини аниқлаш бўйича тадқиқодлар олиб бордик. Натижалар қуйидаги 4-жадвалда келтирилди

4-Жадвал

Реакцион массада  $\text{CaO}_2$  чўкмасининг ҳосил бўлиши ва йўқотилишининг вақтга боғлиқлиги

Таркиблар (2-жадвал)	Эритма чўкмасида ҳосил бўлган $\text{CaO}_2$ миқдор, %						
	Вақт, мин						
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
9	35,5	41,6	51,3	52,93	50,1	45,8	37,7
10	36,3	42,0	52,4	53,02	50,7	46,2	37,9
11	37,7	42,8	52,6	53,29	51,1	46,8	38,1
12	38,1	43,1	52,8	53,30	51,3	46,9	38,2

Жадвал маълумотларидан кўришиб турибдики,  $\text{CaO}_2$  ҳосил бўлиш максимал тезлиги 1,5-2,0 минут оралиғида максимумга (52,8-53,30%) етади. Аммо  $\text{CaO}_2$  чўкмасини таркибда узок муддат қолдириш оқибатида унинг миқдори кескин камаяди. Бу ҳолатни таркибдаги аммоний хлорид чўкмани эритиши билан изоҳланади. Юқорида олинган маълумотларга асосланган ҳолда қатор технологик тадқиқодлар олиб борилди. Тадқиқодлардан асосий вазифа қилиб реакцион аралашмадан кальций пероксидни ажратиш олиш белгиланди. Чўкмадаги  $\text{CaO}_2$  кристаллари миқдорини тезликда ажратишда, тозаллигини таъминлашда Қ:С фазалар нисбатлари, филтрлаш тезлиги ва вақтининг оптимал қийматлари ва олинган маҳсулотни қуриштириш каби муҳим аҳамиятга эга. Ушбу катталикларни аниқлаш борасидаги ишланишлар дистиллер суюқлиги асосида  $\text{CaO}_2$  олишнинг технологиясининг яратилишига замин яратади. Тадқиқодларда  $\text{CaO}_2$  оптимал унумини таъминлаган 9-12 таркиблар олинди ва  $20^\circ\text{C}$  ҳароратда олиб борилди. Тадқиқодлар натижалари қуйидаги 5-жадвалда келтирилди.

**Қ:С фазалар нисбатларининг филтрлаш жараёнида  
СаО<sub>2</sub> нинг ажратиб олинишига таъсири**

Таркиблар, №2	Қ:С фазалар нисбатлари	Филтрлаш тезлиги кг/м <sup>2</sup> . минут		Чўкма намлиги, %	Фаол кислород миқдори, %		СаО <sub>2</sub> унуми, %
		Суюқ фаза	Қаттиқ фаза		Қаттиқ фаза	Суюқ фаза	
9	1:3	13,56	22,68	34,58	15,31	0,36	47,12
10		13,58	22,95	34,71	15,67	0,34	47,69
11		13,62	23,04	34,89	15,98	0,31	48,27
12		13,65	23,17	35,06	16,21	0,28	48,35
9	1:4	14,27	24,11	35,25	16,49	0,25	48,54
10		14,39	24,36	35,48	16,57	0,22	49,03
11		14,48	24,69	36,56	17,05	0,19	49,17
12		14,57	25,08	37,01	17,14	0,17	50,01
9	1:5	15,41	26,45	38,77	18,41	0,15	52,93
10		15,45	26,50	37,71	18,45	0,12	53,02
11		15,48	26,53	36,91	18,49	0,11	53,29
12		15,51	26,55	35,56	18,54	0,10	53,30

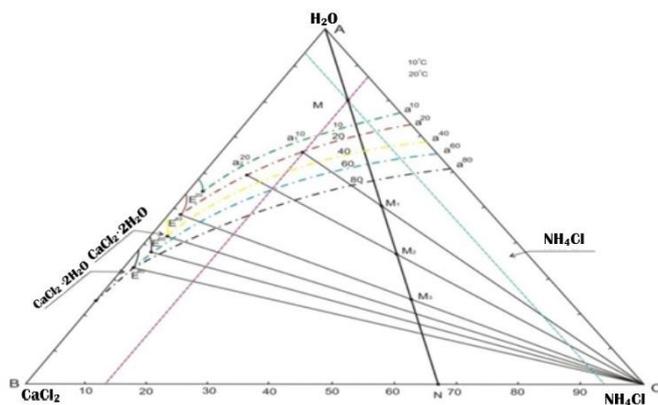
Жадвалда келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, СаО<sub>2</sub> ни таркибдан ажратиб олишда филтрлаш жараёни муҳим рол ўйнайди. Қ:С фазалар нисбатлари 1:3 ва 1:4 бўлган ҳолатларда СаО<sub>2</sub> нинг пасайганини (47,12 ва 48,54%) таркибдаги 0,2 мкм дан кичик кальций пероксид зарраларнинг филтр ғоввакликларини тикиб қўйишлари ва узок муддат юзада қолиб кетганлигидан СаО<sub>2</sub> нинг таркибдаги сув билан таъсирлашиб, тескари реакция оқибатида йўқотилиши билан изоҳлаш мумкин. Қ:С фазалар нисбатлари 1:5 бўлган ҳолатда максимал (53,30%) унумга эришилди. Олинган маҳсулот 130-135 °С ҳароратда қуритиш шкафида 1,5 соат давомида доимий массага эришгунча қуритилди.

Пероксид бирикмаларининг муҳим хусусиятларидан бири бу сақлаш пайтида уларнинг барқарорлиги. Хона ҳароратида олинган намуналардан фаол кислородни йўқотиш кинетикаси ўрганилди. 79 кун давомида намуналардаги фаол кислород миқдори ўртача 10% гача камайиши ва нисбий йўқотиш 8-10% ни ташкил этиши аниқланди. Шунинг учун уларни қоронғи жойларда қоғоз қопламали пластик қопларда сақлаш мақсадга мувофиқдир.

Кальций пероксид бирикмаларини олишда ҳосил бўладиган филтратни қайта ишлаш жараёнини физик-кимёвий асослаш учун биз Са<sup>+2</sup>, 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup>//2Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O ва Са<sup>+2</sup>//NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O нинг уч компонентли тизимини изотермик усул билан 10, 20, 40, 60 ва 80°Сда ўргандик ва назарий таҳлил қилдик (3-расм).

Системадаги фазаларнинг мувозанати 6-8 соатдан кейин доимий аралаштириш ва термостат билан ўрнатилди. Суюқ ва қаттиқ фазаларни кимёвий таҳлил қилиш ва адабиёт маълумотларини интерполяция қилиш асосида 10, 20, 40, 60 ва 80 °С да ўрганилаётган системанинг изотермик эрувчанлик диаграммаси тузилди.

Политермал шароитда дастлабки компонентлар ҳарактеристикасини тавсифлаш учун ушбу тизим -55,0 дан 80°С гача ўрганилди.



**3-расм.  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  системаси орқали ҳосил бўлган айланма эритмани буғлатиш жараёнининг назарий таҳлили**

ҳароратларда политемик ва изотермик эрувчанлик диаграммаси тузилди. Олинган маълумотлар шуни кўрсатадики, тизим оддий эвтоник турига мансуб. Бундан ташқари, кальций пероксид бирикмаларини тайёрлаш учун айланма эритмаларини олиш учун биз эрувчанлик диаграммаси асосида эритмалар тайёрлашни ўргандик, улар диаграммада кальций пероксид бирикмаларини тайёрлаш учун мос бўлган  $A^1\text{-}A^2$  ва  $E^0$  шартли рақамлари билан белгиланган. Бунинг учун эритма  $A^1$  нуктадан  $A^2$  нуктагача буғланади ва  $E^0$  нуктадаги эритманинг таркиби олинган. Мақбул шароитларда  $10^\circ\text{C}$  ҳароратда аммиак иштирокида кальций хлориднинг водород пероксид билан конверсияси қуйидаги таркибли:  $25\%$ -ли аммиакли сув билан  $\text{pH-}9,8$  аммонизацияланганда -  $\text{CaCl}_2\text{-}6,54$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl-}5,85$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-}1,34$ ;  $\rho\text{-}1,02 \text{ г/см}^3$ ; газсимон аммиак  $\text{pH-}9,8$  аммонизацияланганда -  $\text{CaCl}_2\text{-}8,49$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl-}7,59$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-}1,74$ ;  $\rho\text{-}1,030 \text{ г/см}^3$  айланма эритма ҳосил бўлган. Буғланиш жараёнида кўриниб турибдики, буғланишнинг  $52,0\%$  да қаттиқ фазага тахминан  $50\text{-}55\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  чиқади ва таркибида  $45,61\%$  дан ортиқ кальций хлорид эритмаси ҳосил бўлади, бу эритма жараён бошига қайтарилади. Кейинги тадқиқодларда кальций пероксид  $\text{CaO}_2$  ишлаб чиқариш учун хомашё базасини кенгайтириш муаммоси ҳал қилинган.

Кальций пероксидни олиш учун кальций нитрат эритмаси сифатида паст навли фосфоритларни бойитишнинг асосий чиқиндилари ишлатилган бўлиб, улар нитрат кислотасини бойитиш жараёнида ҳосил бўлади.  $\text{CaO}_2$  унумдорлигига водород пероксид меъёри ( $100\text{-}232\%$ ),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{:H}_2\text{O}_2\text{:NH}_3 = (1:(0,18\div 1,08):(0,13\div 3,61))$  нисбат, ҳарорат ва реакция  $\text{pH}$  қийматларининг таъсири тадқиқ этилган. Таклиф этилаётган усулда сувсиз кальций пероксид  $\text{CaO}_2$  ҳосил бўлиши дастлабки хомашёлар аммиакнинг сувли эритмаси  $\text{NH}_4\text{OH}$  ва водород пероксиднинг  $\text{H}_2\text{O}_2$  сувли эритмаси билан ўзаро таъсири орқали амалга оширилган (6-жадвал). Дастлабки хомашё сифатида  $30\%$  ли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ва  $30\%$  ли водород пероксиднинг сувли эритмаси олинган жараён -  $5\text{-}+10^\circ\text{C}$  ҳароратларда олиб борилган. Бунда реакция вақти системанинг  $\text{pH}$  даражасига қараб  $2,0\text{-}2,5$  дақиқа давом этади. Жараённинг  $\text{pH}$  кўрсаткичи  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{:H}_2\text{O}_2\text{:NH}_3$  нисбатига қараб  $9\div 10$  оралиғида ўзгарган. Масалан,  $14,4 \text{ г } 30\% \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $1\div 92,1 \text{ г } 25\% \text{ ли аммиак NH}_4\text{OH}$  эритмаси,  $2,6\div 5,19 \text{ г } 40\% \text{ ли}$

Ички кесмалар иккилик системалари эрувчанлик политемаси асосида  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  системасининг политермал ўзаро эрувчанлик диаграммаси қурилган бўлиб, унда муз, аммоний хлорид, олти, икки ва сувсиз кальций хлориднинг кристалланиш чегара майдонлари ажратилди. Суюқ ва қаттиқ фазаларни кимёвий таҳлил қилиш асосида ушбу системанинг  $10, 20, 40, 60$  ва  $80^\circ\text{C}$

водород пероксид  $H_2O_2$  эритмаси,  $-5$ - $+10$  °C ҳароратгача совутилган. Реакция вақти 2,5 дақиқани ташкил этган. Филтрланган чўкма  $110$ - $130$  °C ҳароратда қуритилган.

6-жадвал

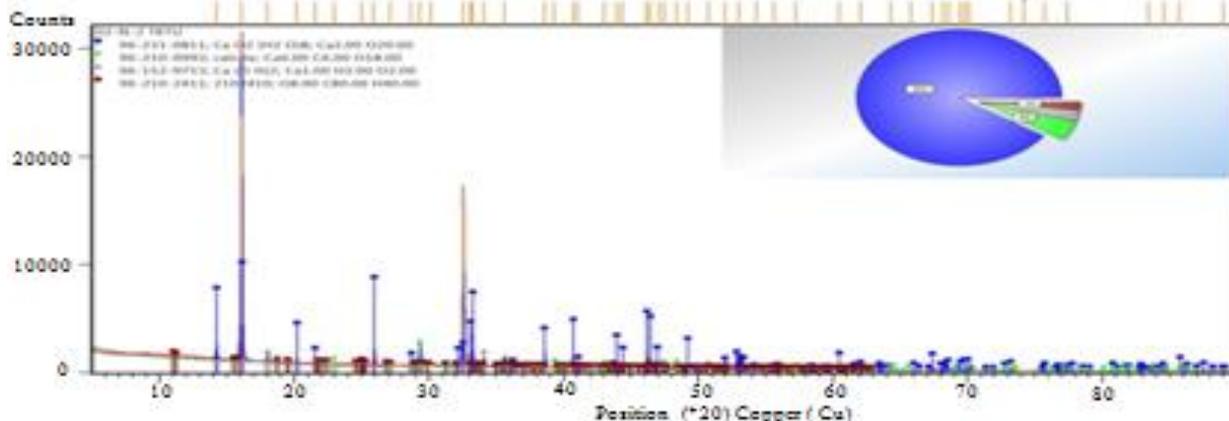
**Кальций нитратдан кальций пероксид олишдаги унумдорликка технологик параметрларнинг таъсири**

Тажрибалар №	Дастлабки эритмалар концентрацияси ва нисбати				pH	Реакция ҳарорати °C	C:K нисбати	Филтрланиш тезлиги, кг/м <sup>2</sup> кагтик фазалар	Унумдорлик	
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 30%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 40%	CaO га нисбатан H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> нормаси, %	NH <sub>3</sub> , 25%					Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> бўйича	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> бўйича
1	1	1,08	675	1,28	9,5	10	28,32:1	76,29	90,98	12,60
2	1	0,36	225	0,75	9,5	10	16,17:1	245,3	92,10	48,67
3	1	0,18	112	0,65	9,5	10	10,48:1	113,2	74,42	62,28
4	1	0,36	225	3,61	11	10	31,5:1	42,45	71,40	29,77
5	1	0,18	112	2,68	11	10	21,49:1	41,5	79,10	66,36
6	1	0,36	225	0,78	10	10	10,69:1	130,18	69,74	30,09
7	1	0,18	112	0,76	10	10	10,68:1	138,36	62,63	53,95
8	1	0,36	225	0,36	9	10	8,25:1	194,07	67,74	29,22
9	1	0,18	112	0,14	9	10	7,58:1	271,69	68,32	58,56
10	1	0,36	225	0,35	9	0	7,25:1	325,47	68,59	29,59
11	1	0,18	112	0,13	9	0	10,52:1	192,45	48,29	41,60
12	1	0,36	225	0,35	9	-5	9,14:1	237,73	59,78	25,79

6-жадвалда таклиф қилинган усулни амалга ошириш мисоллари келтирилган. Жадвалда реакция учун мақбул шароитлар кўрсатилган. Жадвал шуни кўрсатадики,  $H_2O_2$  меъёрининг ошиши, pH ва жараённинг ҳарорати кальций пероксидни олиш жараёнининг технологик параметрлари унумига салбий таъсир қилади.  $H_2O_2$  меъёрининг 110% дан 230% гача ошиши билан маҳсулот унуми 79,10 дан 92,10% гача ошади, меъёрнинг 600% гача ошиши маҳсулот унумдорлиги даражасининг 1,22% га 92,10 дан 90,98% гача камайишига олиб келади. Шунинг учун кейинги тажрибалар 110 ва 230% меъёрлар билан ўтказилди.

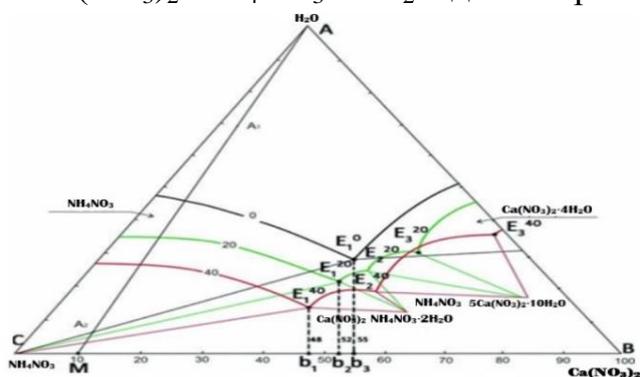
pH нинг 9 дан 10 ва 11 гача кўтарилиши маҳсулот унумдорлигининг кальций нитратга нисбатан 48,29 дан 62,63 ва 79,10 гача, водород пероксидга нисбатан 41,60 дан 53,95 ва 66,36 гача ошишига олиб келади. Намунанинг рентген фазаси таҳлили шуни кўрсатадики, олинган намунада 90%  $CaO_2 \cdot 8H_2O$  мавжуд.  $CaO_2 \cdot 8H_2O$  намуналарини сақлашда у сувсизланади ва шунинг учун маҳсулотдаги фаол кислород миқдори ортади. Олинган натижалардан пастасимон кальций пероксидни суспензия билан солиштирганда сақлашнинг қуйидаги афзалликларини таъкидлаш мумкин: фаол кислород миқдори юқори; пасталар фаол кислород миқдори юқори бўлган кичикроқ ҳажмни эгаллайди; тахминан 45% намликни ўз ичига олган паста шаклидаги нам кальций пероксид сақлаш пайтида суюқлик фазаси билан мувозанатдаги суспензия шаклига қараганда анча барқарор бўлади; кальций пероксид пастаси ҳар қандай полимер мустаҳкам ёпиқ идишга қадокланиши мумкин, ҳаво кириши бундан мустасно ва узоқ масофаларга

ташилади ёки 2-3 ой полимер идишда сақланади, суспензия эса тезроқ парчаланаяди. Филтрлашдан кейин  $\text{CaO}_2$  пастаси хона ҳароратида 2 соатдан ортиқ сақланмаслиги керак. Бу вақтдан ошиб кетиш фаол пероксид кислородининг йўқолишига ва натижада қуритилган маҳсулотдаги  $\text{CaO}_2$  миқдорининг камайишига олиб келади. Аммиак муҳитида кальций нитрат эритмасидан синтез қилинган  $\text{CaO}_2$  намунасининг микрофотографлари 93%  $\text{CaO}_2$  ўз ичига олган кукун заррачалар агломерат шаклида кристалли тузилишга эга эканлигини кўрсатади. Олинган 9-намуна асосан  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

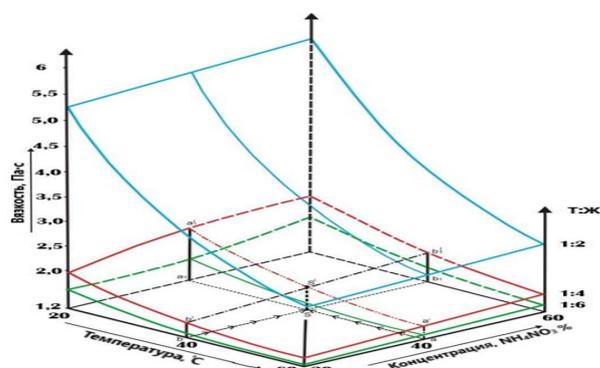


4-расм. Кальций нитратдан олинган кальций пероксиднинг рентген тасвири (9-намуна, 6-жадвал)

минералларидан иборат бўлиб, таркибида кам миқдорда  $\text{CaO}$  ва  $\text{Ca(OH)}_2$  борлиги рентгенограмма (4-расм)дан кўриниб турибди.  $\text{CaO}_2$ ни кальций нитратдан олишдаги филтратни қайта ишлаш жараёнини физик-кимёвий асослаш учун уч компонентли  $\text{Ca}^{2+}, \text{NH}_4^+ // \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  системасини изотермик усул билан 0, 20 ва 40°C да ўргандик ва назарий таҳлил қилдик (5-расм). Уч компонентли системанинг эрувчанлик диаграммаси кальций нитрат-аммоний нитрат-сув 0°C да бошланғич компонентларнинг кристалланиш тармоқларидан иборат бўлиб, 20 ва 40°C да эса қаттиқ фазаларнинг кристалланишининг учта шохидан – кальций ва аммоний нитратлар ва композицияларнинг қўш бирикмалари:  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ва  $5\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  дан иборат.



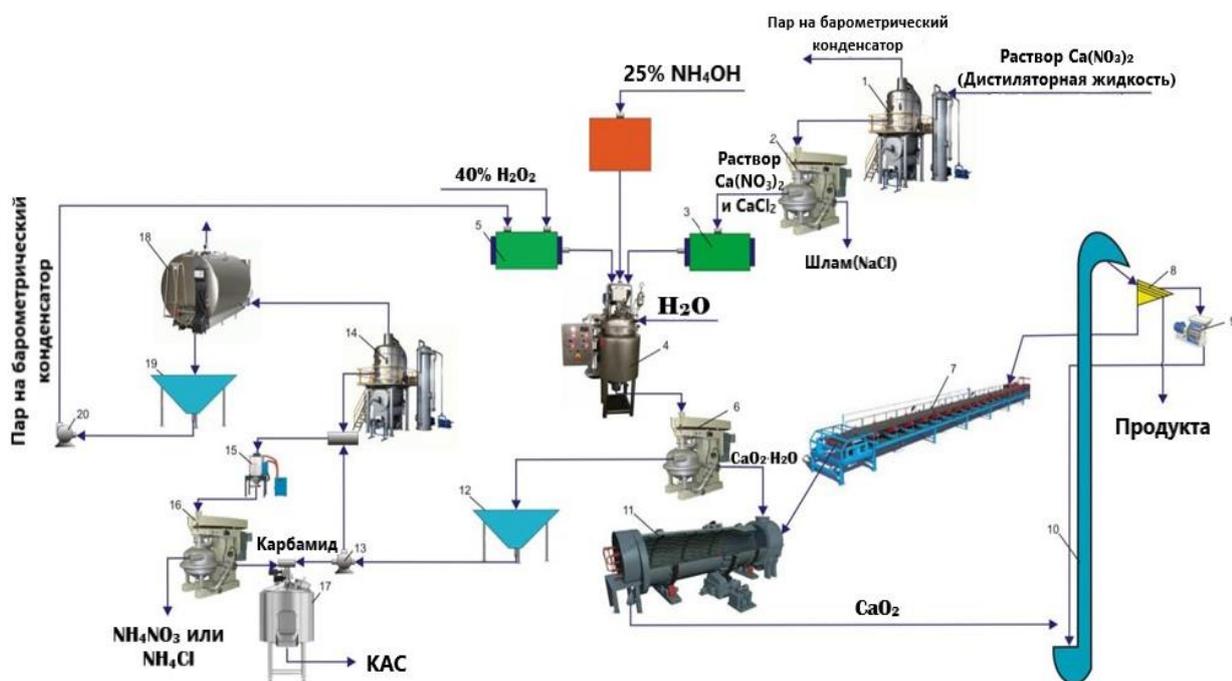
5-расм. 0, 20 ва 40°C да  $\text{Ca}^{2+}, \text{NH}_4^+ // \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  системалар эрувчанлик диаграммаси изотермаси



6-расм. Суюқ фазадаги  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  нинг миқдори, Қ:С фазалар нисбатлари ва ҳароратига қараб қовушқоқлигини аниқлаш номограммаси

Ушбу диаграмма технологик жараён кетма-кетлигини, шунингдек технологик омилларнинг ўзгариши оралигини ва айланма эритманинг таркибини аниқлаш имконини беради. Фильтратни қайта ишлашда ҳосил бўладиган оралик эритма ва қуйқаларни зичлик ва оқувчанлигини  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  концентрацияси, ҳароратга ва С:Қ нисбатларга боғлиқлик номограммалари тузилди. Номограммадан технологик жараённи бошқаришда фойдаланилади. Яъни системанинг ҳарорати ва зичлиги (қовушқоқлиги) ни ўлчаб эритма концентрацияси ва С:Қ нисбатларни аниқлаш мумкин.

Тўртинчи боб «Кальций пероксидни олиш жараёнининг технологияси ва техник иқтисодий асослаш» лаборатория тажрибалари ва тажриба-саноат синовлари ёрдамида таркибида кальций тутган суяқ саноат чиқиндилари ва водород пероксид асосида кальций пероксид ишлаб чиқариш жараёнининг мослашувчан технологик схемасини ишлаб чиқиш ва моддий баланси, техник-иқтисодий ҳисоблари тузишга бағишланган. Кальций нитратнинг кучсиз эритмалари ва дистиллерли суяқлигидан кальций пероксид олишнинг принципитал технологик схемаси ишлаб чиқилган (7-расм) ва моддий баланси тузилган.



7-расм. Кальций нитратнинг кучсиз эритмалари ва дистиллерли суяқлигидан кальций пероксид олишнинг принципитал технологик схемаси

1,14-буғлатгич; 2,6,16-сентрафуга; 3,5-таксимлагич; 4-реактор; 7-конвейер тасмаси, 8-элак, 9-майдалагич, 10-элеватор, 11-барабанли қуритгич, 12-19-йиғгич; 13,20-марказдан қочма насос; 15-кристаллизация; 17-филтрация; 18-совутгич

Олинган натижаларни, яъни «Қўнғирот сода заводи» МЧЖ ҚҚда ҳосил бўладиган дистиллерли суяқлиги яъни кальцийли суяқ саноат чиқиндиларидан кальций пероксид олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида: кальций пероксид олиш технологияси «Электрокимёзавад» ҚК АЖ нинг мараказий лабораториясида амалиётга жорий қилинган («Электрокимёзавад» ҚК АЖ нинг 2022 йил 11

майдаги 112-сон маълумотномаси). Натижада, ушбу ишланманинг жорий этилиши республикада юқори самарали, экспортга мўлжалланган кислороднинг қаттиқ манбаси ишлаб чиқариш имконини берган.

Олинган кальций пероксид балиқчиликка ихтисослашган "Ризаев Абдулла" ХК га ва «XLEB HOUSE» МЧЖ да синовдан ўтказилди.

Кальций пероксиддан фойдаланиш технологияси «Ризаев Абдулла» ХК нинг инновацион ривожланиш дастурига киритилган («Ризаев Абдулла» ХК нинг 2023 йил 10 февралдаги 9-сон маълумотномаси).

## ХУЛОСА

Диссертация иши давомида олинган асосий илмий ва амалий натижалар куйидагилардан иборат:

1. Назарий ва экспериментал маълумотлар асосида кальций нитрат ва хлорид ва аммоний, водород пероксид ва сувдан ташкил топган тизимларда гетероген фазалар мувозанатининг политермаси қурилган. Дастлабки компонентлар ва янги бирикмаларнинг қаттиқ фазаларининг концентрация ва ҳароратга боғлиқ мувозанатларининг ҳосил бўлиш чегаралари:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  кимёвий, ДТА ва рентген фазали таҳлиллар билан аниқланган.

2. Кальций пероксид ишлаб чиқаришда кальций хлорид ва водород пероксид эритмалари аралашмаларини  $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{O}_2=1:0,20$  нисбатда аммонизация қилиш рН 9-11 оралиғида эканлиги аниқланди, бу эса 64,03% кальций пероксид чиқишини водород пероксидга нисбатан таъминлайди.

3. Кальций нитрат эритмаларидан кальций пероксидни олишда  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3=1:0,18:0,14$  нинг мақбул моляр нисбати аниқланди, бу кальций нитрат ва водород пероксиднинг 68,32 ва 58,56% унумдорлигини таъминлайди. Ушбу шароитда конверсия ҳарорати 0-20°C ва реакцион массанинг рН қиймати 10-11 ни ташкил этди

4. Кальций пероксид суспензиясининг реологик хоссаларини Қ:С нисбатига,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ва  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  айланма эритмаларининг концентрациясига ва ҳароратига қараб аниқлаш учун номограмма таклиф қилинган. Аниқланишича, Қ:С нисбати 1:2 дан ортиқ бўлса ва суяқ фаза концентрациясининг ортиши билан суспензиянинг ёпишқоқлиги ортади. Аммоний хлорид ва нитрат учун оптимал ҳарорат 25-30 °С, суяқ фазанинг концентрацияси мос равишда 25 ва 35-40% ни ташкил қилади.

5. Олинган илмий натижалар аммиак иштирокида кальцийли суяқ саноат чиқиндилари ва водород пероксид асосида кальций пероксид олиш жараёнининг мослашувчан технологик схемаси ишлаб чиқилди, бу эса қўшимча равишда қаттиқ ва/ёки суяқ азотли ўғитлар олиш имконини берди. Бир тонна кальций пероксид ишлаб чиқариш учун моддий баланс тузилган.

Техник-иқтисодий ҳисоб-китоблар шуни кўрсатадики, таклиф этилаётган технология бўйича ишлаб чиқариш ва хомашё харажатларини ҳисобга олган ҳолда, 1 тонна кальций пероксид нархи **13570950** сўмни ташкил этади, бу эса импорт маҳсулотлардан 2,5-3 баравар арзон ва шу билан бирга қўшимча 9575 ва 6649 тонна азотли ўғитлар ҳам мос равишда олинади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.Т.20.03  
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ  
КАРАКАЛПАКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**ХОЛОВ ИЛХОМ АБДУКАЮМОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
КАЛЬЦИЕВЫХ ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

**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 В2023.3.PhD/T2756 Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций.

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета ([www.karsu.uz](http://www.karsu.uz)) и на информационно-образовательном портале «Ziynet» ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Научный руководитель:**

**Искендеров Ахмед Максетбаевич**  
доктор технических наук, (DSc) доцент

**Официальные оппоненты:**

**Каипбергенов Атабек Тулепбергенович**  
доктор технических наук, профессор

**Кучаров Бахром Хайриевич**  
доктор технических наук, (DSc) доцент

**Ведущая организация:**

**Наманганский инженерно-технологический институт**

Защита диссертации состоится «27» февраль 2024 году в «15:00» часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.T.20.03 при Каракалпакском государственном университете по адресу: 230112, г. Нукус, ул. Ч. Абдилова, 1. Тел.: (+99861) 223-60-47; факс: (+99861) 223-60-78; e-mail: [karsu\\_info@edu.uz](mailto:karsu_info@edu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Каракалпакского государственного университета (зарегистрирован за №162). Адрес: 230112, г. Нукус, ул. Ч.Абдилова, 1. Тел.: (+99861) 223-60-47; факс: (99861) 223-60-78.

Автореферат диссертации разослан «9» февраля 2024 года.  
(реестр протокола рассылки № 1 от «9» февраля 2024 г).



**А.М. Реймов**

Председатель научного совета  
по присуждению ученой степени,  
д.т.н., профессор, академик

**Р.К. Курбаниязов**

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

**Ш.Н. Туремуратов**

Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
ученой степени, д.х.н. профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время производство пероксида кальция в мире составляет несколько тысяч тонн в год, и существует высокий спрос на вещества на его основе. Использование пероксида кальция в качестве окислителя, а также сырья для регенерации воздуха в закрытых помещениях, для обеззараживания различных сред, в том числе почв и сточных вод, кормов для животных и птиц, а также при добыче драгоценных и цветных металлов, особенно важно внедрить технологию применения в очистке окружающей среды, рыбоводстве и садоводстве.

В мире проводятся научные исследования по разработке технологии получения твердого источника кислорода. В связи с этим особое внимание уделяется разработке ресурсо- и энергосберегающей технологии переработке промышленных отходов, таких как определение оптимальных технологических параметров производства пероксида кальция на основе пероксида водорода и кальциевых отходов, содержащихся в жидких промышленных отходах производства кальцинированной соды (дистиллерной жидкости) и обогащения низкосортного фосфорита хлоридной и/или азотной кислотой (растворы хлорида и/или нитрата кальция).

В Республике химической промышленности достигнуты значительные результаты на основе реализации мер по модернизации производства и получению новых видов продукции, замещающей импорт. В третьем направлении стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы решены важные задачи, как «...продолжить реализацию промышленной политики, направленной на обеспечение стабильности национальной экономики, увеличить долю промышленности в валовом производстве» внутреннего продукта и увеличить объем промышленного производства в 1,4 раза...»<sup>1</sup>. В связи с этим актуальным является создание нового вида пероксида кальция на основе местного сырья - отходов производства соды и фосфорных материалов и раствора перекиси водорода, а также разработка усовершенствованной малоотходной и безопасной технологии производства пероксида кальция.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», и Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности», ПП-4937 от 28 декабря 2020 года «Меры по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы» и ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы»

реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** В мировой научно-технической литературе имеется большой объем сведения по синтезу пероксида кальция из местного сырья и использованию его в различных отраслях народного хозяйства, особенно широко освещены в научных работах Анорбоева А.А., Головки Д.А., Молдабеков Ш.М. (Қозоғистон), Гладышев Н.Ф., Мельников И.О. (Россия), Koch Hans-Dieter, Zollner Hernz (Германия), Козлова В.К., Пух И.Р., Махановского Я.Е. (Россия), Kosmatka S.H. (Польша), Маронича Е.Е., Парасипа Э.М., Пеклера А.И., Шайхета Б.А., Уэхара М., Тимашева В.В., Бутт Ю.М., Сычева М.М., Ратинова В.Б., Пащенко А.А., Юнг В.Н., Будникова П.П. (Россия), Kari E.H., Yan Yun (Хитой), Титова, Зайцев И.Д., Copenhaver W.C., Thomas H. Neuman, Raulindo R. Luna, Robin Rhinney (АҚШ). Научные труды этих авторов в основном ориентированы на научно-исследовательскую работу по разработке и внедрению технологий на основе различных материалов.

В Узбекистане такие ученые как А.У.Эркаев, С.М.Турабджанов, А.М.Реймов, А.М.Искендеров, З.К. Тоиров и др. провели ряд научных исследований по разработке технологии получения кальцинированной соды и кальциевых моющих средств, применяемых в металлургии, химии, стекольной и других отраслях экономики Узбекистана и вовлечению их в промышленность.

На основе местного сырья внедрены технологии производства различной содовой продукции, используемой в металлургической, химической, пищевой промышленности, экономике, разработаны технологические процессы получения строительных и других материалов из их отходов. Однако при этом совершенно не решен вопрос получения пероксида кальция на основе различных жидких отходов химической промышленности. Кроме того, в этих исследованиях не исследовались реологические свойства растворов в водных системах, лежащих в основе процесса испарения циркулирующих растворов, образующихся при отделении осадков пероксида кальция.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ.** Диссертация выполнена по плану Ташкентского химико-технологического института, Института общей и неорганической химии, Республиканской ярмарки инновационных идей между Ташкентским химико-технологическим институтом и ООО СП «Кунградский содовый завод» (зарегистрировано 27 мая, г. 2017 г. под номером 37/17) Хозяйственный договор № 37/17 «Утилизация отработанной

дистиллянтной жидкости в шламонакопителе» (2017-2018 гг.), заключенный в 27.03.2017 г.

**Целью исследования** является разработка технологии получения пероксида кальция, твердых и жидких азотных удобрений путем комплексной переработки жидких кальциевых промышленных отходов.

**Задачи исследования:**

изучение взаимосвязи между температурой, концентрацией растворов, показателями рН и длительностью процесса получения пероксида кальция на основе дистиллянтной жидкости и пероксида водорода, являющегося отходом производства кальцинированной соды СП ООО «Кунградский содовый завод»;

визуальное политермическое исследование диаграммы растворимости  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  с целью научного обоснования взаимной растворимости и реологических свойств растворов в водных системах, состоящих из дистилляционной жидкости, пероксида водорода и аммиака, разделения образовавшихся осадков пероксида кальция и процессов выпаривание хлорида аммония из системы и фильтрация при отделении пероксида кальция от системы, анализ фазовой зависимости Т:Ж процесса;

провести теоретические и практические исследования по получению пероксида кальция из отходов нитрата кальция, образующихся при обогащении низкосортных фосфоритов азотной кислотой. Визуально-политермические и изотермические методы исследования взаимной растворимости систем  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{NH}_4^+//\text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$  с целью определения взаимосвязей веществ, образующихся в водной системе с нитратом кальция, аммиачной водой и перекисью водорода, и оптимальных условий разделения образовавшиеся пероксид кальция и нитрат аммония;

исследование химического и минералогического состава твердой фазы с использованием современных методов физико-химического анализа;

проведение исследований по определению технологических параметров получения пероксида кальция, твердых и жидких азотных удобрений путем комплексной переработки жидких кальциевых промышленных отходов;

апробация созданной технологии получения пероксида кальция из спиртовой жидкости и отходов нитрата кальция на профильных промышленных предприятиях и выпуск опытно-промышленных партий;

проанализировать физико-химические свойства полученных образцов пероксида кальция, проверить их биологическую активность в рыбном и хлебопекарном хозяйстве и сделать соответствующие выводы;

разработка принципиальной схемы создаваемой технологии производства пероксида кальция на основе кальциевых жидких промышленных отходов, составление материального баланса производства и проведение технико-экономических расчетов.

**Объектом исследования** являются дистиллерная жидкость - отход ООО СП «Кунградский содовый завод», раствор нитрата кальция, образующийся при обогащении низкосортных фосфоритов, перекись водорода и аммиак.

**Предметом исследования** является разработка комплексной технологии переработки с одновременным получением твердых и жидких удобрений, также высококачественного пероксида кальция из жидких промышленных отходов содержащий кальций в присутствии аммиака с пероксидом водорода.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использовали аналитический, графоаналитический, рентгенографический, ИК-спектроскопический, электронно-микроскопический, дифференциально-термический, вискозиметрический, pH-метрический и визуально-политермический методы анализа.

**Научная новизна диссертационного исследования** заключается в следующем:

впервые установлены закономерности влияния различных технологических факторов на процесс получения пероксида кальция из производственной отходной жидкости СП ООО «Кунградский содовый завод» под воздействием пероксида водорода и аммиака;

на основе диаграммы  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  определены взаимосвязь оптимальных технологических факторов отделения жидкой фазы от суспензии пероксида кальция, последовательность процессов переработки фильтрата в твердые и жидкие азотные удобрения;

установлены закономерности влияния технологических факторов на процесс получения пероксида кальция путем превращения низкоконцентрированного раствора нитрата кальция, образующегося при обогащении высокоуглеродистых фосфоритов азотной кислотой, пероксидом водорода в присутствии аммиака;

механизм процесса превращения основан по схеме системы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- \text{-H}_2\text{O}$ , и впервые образование в процессе нового соединения  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  доказано современными методами. физическими и химическими анализами;

определены физико-химические свойства промежуточных и конечных реакционных смесей и растворов, образующихся в технологических процессах, разработаны номограммы их зависимости от технологических факторов;

научно обоснованы возможности получения твердых и жидких азотных удобрений из фильтратов, образующихся при извлечении пероксида кальция из кальциевых жидких промышленных отходов;

разработана гибкая технология получения пероксида кальция, твердого и жидкого азотного удобрения из различных кальциевых отходов производства.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

в результате проведенных физико-химических, практических и технологических исследований создана технология получения пероксида кальция, твердых и жидких азотных удобрений путем комплексной переработки кальциевых жидких промышленных отходов;

предложены гибкие технологические схемы безотходного производства пероксида кальция и жидких азотных удобрений, основанные на возможностях получения жидких КАС-удобрений с одновременным внесением твердых удобрений, таких как пероксид кальция,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и карбамид;

данная технологическая система прошла испытания на предприятии СП АО «Электрохимзавод», получены промышленные образцы, доказана эффективность в хлебопекарном цехе и рыбном хозяйстве, составлены материальные балансы производства, рассчитаны технико-экономические показатели.

**Достоверность результатов исследования.** В результате диссертационного исследования полученные пероксид кальция, жидкие азотные удобрения и сырьё подтверждены результатами химических (комплексометрические и гравиметрические) методов анализа и физико-химических (рентгеновские пространственные, ИК-спектроскопические, сканирующие электронные микроскопии, термические) методов анализа, также масштабными и опытно-промышленными испытаниями.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость исследований заключается в установлении основных закономерностей процессов получения пероксида кальция и жидких азотных удобрений из кальциевых жидких промышленных отходов и раствора перекиси водорода и проведении систематических научных, химических, физико-химических и технологических исследований. Результаты работы объяснены созданием безотходной гибкой технологии получения пероксида кальция из кальциевых жидких промышленных отходов и раствора пероксида водорода.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что они послужили для разработки технологии получения пероксида кальция путем взаимодействия пероксида водорода с дистиллерной жидкостью и отходами нитрата кальция, образующийся на СП ООО «Кунградский содовый завод», что позволило обеспечить потребности различных отраслей промышленности страны республики твердым источником кислорода. В результате это способствует исключению импорта окислителей, не оказывающих негативного воздействия на окружающую среду и экологию и открытию экспортных возможностей.

**Внедрение результатов исследований.** На основе полученных научных результатов при разработке технологии извлечения пероксида кальция из дистиллерной жидкости, то есть жидких промышленных отходов, содержащих кальций, производимых на ООО СП «Кунградский содовый завод»:

технология производства пероксида кальция внедрена в практику в центральной лаборатории АО СП «Электрохимзавод» (справка АО СП

«Электрохимзавод» от 11 мая 2022 года № 112). В результате, в республике внедрение данной разработки даст возможность производить высокоэффективный твердый источник кислорода, предназначенный для экспорта;

технология получения твердых и жидких азотных удобрений одновременно с порошком пероксида кальция из низкоконцентрированного раствора нитрата кальция, образующегося при обогащении высококарбонатных фосфоритов Центрального Кызылкума, включена в программу инновационного развития АО СП «Электрохимзавод» (справка АО СП «Электрохимзавод» № 112 от 11 мая 2022 г.). В результате можно получать недорогие жидкие и твердые азотные удобрения, повышающие продуктивность растений в сельском хозяйстве.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования обсуждались на 3 республиканских и 2 международных научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** Всего по теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 5, рекомендованных к публикации ВАК РУз, 3 в республиканских и 2 в зарубежных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Содержание диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, обозначений и приложений. Объем диссертации составляет 112 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, введена конкретность объекта и предмета исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе диссертации под названием **«Современное состояние производства и применения пероксида кальция»** рассмотрены вопросы сырьевой базы пероксида кальция, сферы их производства и применения, физико-химические основы получения технического пероксида кальция, состояние производства. технологические решения в области переработки дистиллятной жидкости, патентная и научно-технологическая литература. Приводятся общие сведения. На основе анализа были сформированы цель и задачи исследования.

Вторая глава диссертации под названием **«Описание исходных, промежуточных, готовых продуктов и физико-химических методов**

**исследования»** посвящена описанию используемого в работе сырья, методики проведения исследований и методов химического анализа, а также физико-химические методы исследований.

Третья глава диссертации называется **«Исследование влияния технологических показателей на процесс получения пероксида кальция из отходов производства и промежуточных продуктов»**. В данной главе представлены научные основы получения пероксида кальция на основе  $\text{CaCl}_2$ , содержащегося в дистиллерной жидкости, первоначально образующейся при производстве кальцинированной соды.

**Таблица 1.**

**Химический состав дистиллерной жидкости, выходящей из Кунградского содового завода**

П.н.	Компоненты	Среднее количество, масс. %
1	$\text{CaCl}_2$	9,2-12
2	$\text{NaCl}$	5-6,5
3	$\text{Ca(OH)}_2$	0,1-0,15
4	$\text{H}_2\text{O}$	80-82

Исследования начали с определения состава дистиллерной жидкости, выходящей из Кунградского содового завода. Полученные результаты представлены в таблице 1. Были проведены исследования, чтобы определить необходимое

количество аммиака для максимального протекания этой реакции. В исследованиях были получены результаты путем изменения соотношения. Поваренная соль отрицательно влияет на образование  $\text{CaO}_2$  и процесс фильтрации, а также на качество продукта. Дистиллерный раствор сначала упаривали до содержания 35%  $\text{CaCl}_2$  и освобождали от кристаллизованных солей хлорида натрия. Из этой композиции для исследования были приготовлены образцы 10, 20, 30 и 35 % - ных растворов.

Согласно данным таблицы, дистиллерная жидкость Кунградского содового завода наряду с хлоридом кальция содержит достаточное количество  $\text{NaCl}$ .

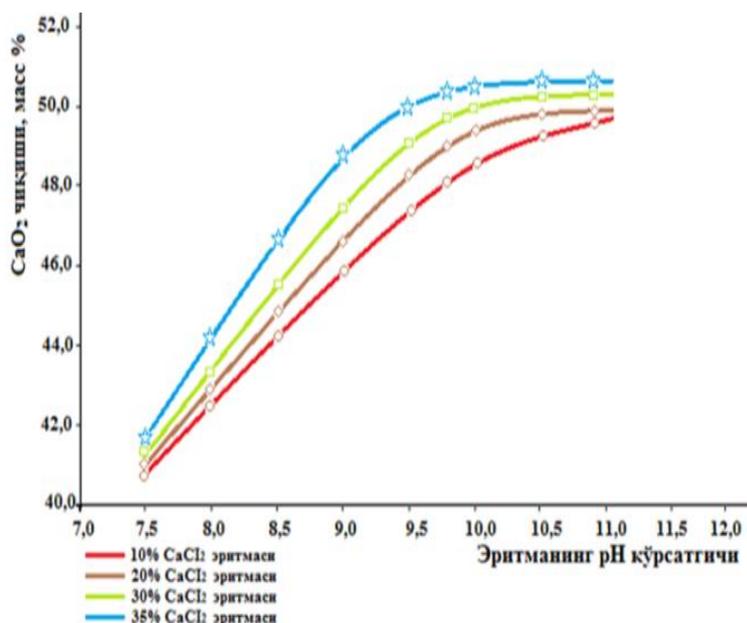
Производство пероксида кальция основано на следующей реакции, и для увеличения скорости реакции в состав добавляют аммиак до достижения определенного pH.



$\text{CaCl}_2:\text{NH}_3$  и рассчитан выход  $\text{CaO}_2$ . К упаренным из дистиллерной жидкости 10, 20, 30 и 35%-ным растворам  $\text{CaCl}_2$  добавляли 30%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  при норме 100. Количество пероксида кальция находили по следующим формулам  $X_{\text{CaO}_2} = \frac{V \cdot 0,1 \cdot 3,6048}{W}$

Здесь: V – объем 0,1 Н перманганата калия, W – масса образца.

Полученные результаты представлены ниже на рисунке 1.



**Рисунок 1. Влияние pH раствора на производительность пероксида кальция**

Из данных, представленных на рисунке, видно, что выход CaO<sub>2</sub> достигал 50,2 % при pH 9,5-10 раствора 35% ного CaCl<sub>2</sub>. Наименьший выход (48,0-48,2%) наблюдался у 10%-ного раствора CaCl<sub>2</sub>; при этом значении pH. В результате исследований установлено, что при синтезе CaO<sub>2</sub> из дистиллерной жидкости необходимо поддерживать значение pH в пределах 9,5-10.

Используя приведенную информацию, с целью полного научного обоснования возможности получения CaCl<sub>2</sub> из дистиллерной жидкости были проведены исследования путем добавления в состав H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при различных количествах, температурах и концентрациях. При каждом выделении осадка CaO<sub>2</sub> из композиции рассчитывали выход продукта. Содержание активного кислорода определяли по формуле:  $X_{O_2} = \frac{V \cdot 0.1 \cdot 0.8}{W}$

Результаты исследования представлены в таблице 2.

**Таблица 2**  
**Результаты определения влияния H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> на выход образования CaO<sub>2</sub> из дистиллерной жидкости при температуре 20 °С**

№	Содержание CaCl <sub>2</sub> в дис. жид., %	Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Норма H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> относительно CaCl <sub>2</sub> , %	pH до добав. аммиака	pH после добав. аммиака	Количество активного кислорода, %		Производительность, % CaO <sub>2</sub>
						т. ф.	т. ф.	
1	10,0	20	80	6,88	9,5	12,95	0,25	40,39
2	20,0	30		7,10	9,6	13,15	0,23	42,58
3	30,0	40		7,28	9,7	14,11	0,22	45,92
4	35,0	50		7,34	9,9	15,02	0,21	48,88
5	10,0	20	100	6,88	9,5	15,27	0,2	50,03
6	20,0	30		7,10	9,6	15,79	0,19	51,11
7	30,0	40		7,28	9,7	16,08	0,18	51,31
8	35,0	50		7,34	9,9	16,21	0,17	52,66
9	10,0	20	120	6,88	9,5	17,1	0,16	52,93
10	20,0	30		7,10	9,6	17,30	0,16	53,02
11	30,0	40		7,28	9,7	17,47	0,15	53,29
12	35,0	50		7,34	9,9	18,41	0,14	53,30

Как видно из таблицы, выход  $\text{CaO}_2$  повышается от 40,39 % до 53,30 % при взаимодействии дистиллерной жидкости в пределах 30,0-35,0 %  $\text{CaCl}_2$  и концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 20 до 50% при норме 80-120, в присутствии аммиака. Выход 52,93-53,30% достигался при добавлении в композицию 20-50 % растворов пероксида водорода при норме 120. рН раствора в этих условиях составлял 9,5-9,9.

В дальнейших исследованиях изучали влияние температуры на процесс образования  $\text{CaO}_2$ . В качестве условий реакции были выбраны 9-12 составов и растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрацией 20-50 и 120% нормой, показавших наибольшую эффективность в исследованиях. В состав добавляли аммиак до достижения рН 9,5-10,0. Исследования проводились при температуре 0-40 °С. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние температуры на выход  $\text{CaO}_2$  из дистиллерного раствора

№	Наименование	Составы	Температура, °С				
			0	10	20	30	40
1	Выход $\text{CaO}_2$ , %	9	63,6	57,6	52,93	42,5	36,3
		10	63,9	57,9	53,02	42,9	36,9
		11	64,2	58,2	53,29	43,7	37,1
		12	64,7	58,9	53,30	44,5	37,4
2	Остаток активного кислорода в растворе, %	9	0,12	0,14	0,16	0,29	0,31
		10	0,10	0,13	0,16	0,24	0,27
		11	0,08	0,12	0,15	0,20	0,22
		12	0,07	0,10	0,14	0,19	0,22

Как видно из результатов исследований, представленных в таблице, при снижении температуры реакции до 0 °С выход  $\text{CaO}_2$  увеличился с 52,93 до 63,6%. Напротив, повышение температуры до 20-40°С снизило выход продукта с 52,93% до 36,3%. Причина этого объясняется снижением производительности  $\text{CaO}_2$  из-за разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при высоких температурах. Из информации, представленной в научной литературе, известно, что реакции синтеза  $\text{CaO}_2$  проводятся в большинстве случаев при сравнительно низких температурах. На основании этого изучено влияние концентрации и нормы  $\text{H}_2\text{O}_2$  на продуктивность образования  $\text{CaO}_2$  из дистиллерной жидкости при температуре 10°С.

Отдельно следует отметить, что при организации крупнотоннажного производства затраты энергии расходуются на поддержание низких температур. Это, в свою очередь, приводит к увеличению стоимости продукта. В связи с этим предлагается сделать оптимальную температуру 20 °С.

Дальнейшие исследования мы сосредоточили на научном обосновании технологических параметров. Известно, что для получения в чистом виде  $\text{CaO}_2$  образующийся из дистиллерной жидкости, зависит от ряда факторов. Реакционная смесь состоит из  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CaO}_2$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . С целью определения изменения их совместных физико-химических свойств была изучена диаграмма растворимости тройной политермической системы

$\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  в интервале температур от  $-55,0$  до  $80$  °С. На политермической диаграмме проведены границы для каждой  $10$  °С температуры и определены площади кристаллизации льда,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Результаты исследования представлены на рисунке 2.

Согласно полученным данным, тип системы является простым эвтоническим, и ее составляющие не образуют друг с другом новых веществ. Благодаря обширным температурным исследованиям этой системы нам удалось правильно определить ряд технологических параметров, таких как время и скорость фильтрации, температура чистого разделения

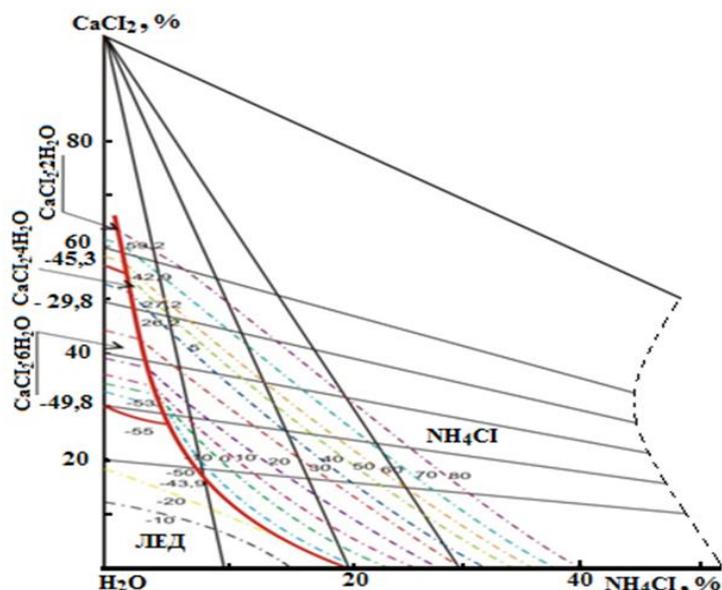


Рисунок 2. Диаграмма политермической растворимости системы  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$

на основе дистиллерной жидкости. Результаты представлены в таблице 4.

составляющих компонентов, а также правильный выбор соотношения фаз Т:Ж. Эти полученные данные использовали для выбора технологических параметров. Исследования показали, что длительное удержание  $\text{CaO}_2$  в составе после завершения реакции образования приводит к уменьшению его количества. С целью научного обоснования данной ситуации нами были проведены исследования по определению скорости образования  $\text{CaO}_2$

Таблица 4

Зависимость образования и потере осадка  $\text{CaO}_2$  от времени в реакционной массе

Составы (таб.2)	Количество $\text{CaO}_2$ , образовавшегося в осадке раствор, %						
	Время, мин						
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
9	35,5	41,6	51,3	52,93	50,1	45,8	37,7
10	36,3	42,0	52,4	53,02	50,7	46,2	37,9
11	37,7	42,8	52,6	53,29	51,1	46,8	38,1
12	38,1	43,1	52,8	53,30	51,3	46,9	38,2

Как видно из таблицы, максимальная скорость образования  $\text{CaO}_2$  достигает максимума ( $52,8\text{-}53,0\%$ ) в интервале  $1,5\text{-}2,0$  минут. Однако из-за длительного удержания  $\text{CaO}_2$  в составе его количество резко снижается. Такая ситуация объясняется тем, что хлорид аммония в составе растворяет осадок.

На основании полученной выше информации был проведен ряд технологических исследований. Основной задачей исследований было

извлечение пероксида кальция из реакционной смеси. В скорости разделения и чистоте кристаллов  $\text{CaO}_2$  в осадке важное значение имеют соотношения фаз Т:Ж, оптимальные значения скорости и времени фильтрации, а также сушка полученного продукта. Работа по определению этих величин закладывает основу для создания технологии получения  $\text{CaO}_2$  на основе дистиллерной жидкости. В исследованиях были взяты 9-12 составов, показавших оптимальный выход продукта  $\text{CaO}_2$ , при температуре 20 °С. Результаты исследования представлены ниже в таблице 5.

Таблица 5

Влияние Т:Ж на выход  $\text{CaO}_2$  в процессе фильтрации

Составы, №2	Т:Ж	Скорость фильтрации, кг/м <sup>2</sup> ·минут		Влажность осадка, %	Количество активного кислорода, %		Выход $\text{CaO}_2$ , %
		Жидкая фаза	Твёрдая фаза		Твердая фаза	Жидкая фаза	
9	1:3	13,56	22,68	34,58	15,31	0,36	47,12
10		13,58	22,95	34,71	15,67	0,34	47,69
11		13,62	23,04	34,89	15,98	0,31	48,27
12		13,65	23,17	35,06	16,21	0,28	48,35
9	1:4	14,27	24,11	35,25	16,49	0,25	48,54
10		14,39	24,36	35,48	16,57	0,22	49,03
11		14,48	24,69	36,56	17,05	0,19	49,17
12		14,57	25,08	37,01	17,14	0,17	50,01
9	1:5	15,41	26,45	38,77	18,41	0,15	52,93
10		15,45	26,50	37,71	18,45	0,12	53,02
11		15,48	26,53	36,91	18,49	0,11	53,29
12		15,51	26,55	35,56	18,54	0,10	53,30

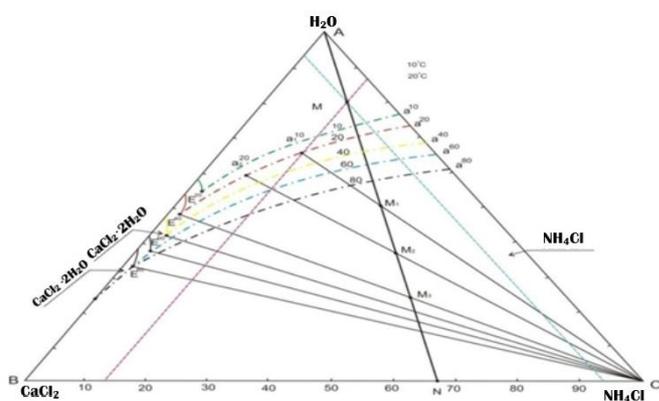
Как видно из результатов, представленных в таблице, важную роль играет процесс фильтрации в извлечении  $\text{CaO}_2$  из составов. В соотношении фаз Т:Ж 1:3 и 1:4 снижение  $\text{CaO}_2$  (47,12 и 48,54%) происходит за счет того, что частицы пероксида кальция размером менее 0,2 мкм закупоривают поры фильтра и остаются на поверхности длительное время за счет взаимодействия  $\text{CaO}_2$  с водой в составе; это можно объяснить потерей за счет обратной реакции. Максимальный выход (53,30%) был достигнут при соотношении фаз Т:Ж 1:5. Полученный продукт сушили в сушильном шкафу при температуре 130-135°С в течение 1,5 часов до достижения постоянной массы.

Одним из важных свойств пероксидных соединений является их стабильность при хранении. Изучена кинетика потери активного кислорода из образцов, взятых при комнатной температуре. За 79 дней установлено, что количество активного кислорода в образцах снижается в среднем до 10%, а относительная потеря составляет 8-10%. Поэтому желательно хранить их в темных местах в полиэтиленовых пакетах с бумажной подкладкой.

Для физико-химического обоснования переработки фильтрата, образующегося при производстве пероксидных соединений кальция, нами

были приготовлены трехкомпонентные системы  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $2\text{NH}_4^+//2\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}^{+2}, //\text{NO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при температурах 10, 20, 40, 60 и 80°C, изотермическим методом изучали и теоретически анализировали (рис. 3).

Равновесие фаз в системе устанавливалось через 6-8 часов при постоянном перемешивании и термостате. На основе химического анализа жидкой и твердой фаз и интерполяции литературных данных построены изотермические диаграммы растворимости исследуемой системы при 10, 20, 40, 60 и 80°C (рис. 3). Эту систему изучали при температуре от -55,0 до 80°C для характеристики исходных компонентов в политермических условиях. На основе политермы растворимости бинарных систем внутренних отделов построена политермическая диаграмма растворимости системы  $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ , в которой выделены области кристаллизации льда, хлорида аммония, гекса-, ди- и безводного хлорида кальция.



**Рисунок 3. Теоретический анализ процесса испарения обратного раствора, образующегося при конверсии хлорида кальция пероксидом водорода и гидроксидом аммония по системе  $\text{CaCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$**

На основе химического анализа жидкой и твердой фаз построены политермические и изотермические диаграммы растворимости этой системы при температурах 10, 20, 40, 60 и 80°C. Полученные данные показывают, что система относится к простому эвтоническому типу. Кроме того, для получения циркуляционных растворов для приготовления пероксидных

соединений кальция мы научились готовить растворы по диаграмме растворимости, которые обозначены на схеме условными номерами  $A^1 - A^2$  и  $E^0$ , пригодные для приготовления соединения пероксида кальция. Для этого раствор выпаривают от точки  $A^1$  до точки  $A^2$  и получают состав раствора в точке  $E^0$ . Конверсия хлорида кальция перекисью водорода в присутствии аммиака при температуре 10°C в подходящих условиях имеет следующий состав: при аммонизации 25%-ной аммиачной водой при pH-9,8  $\text{CaCl}_2 - 6,54$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 5,85$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 - 1,34$  и плотность  $\rho - 1,02 \text{ г/см}^3$ ; при аммонизации газообразного аммиака pH-9,8, -  $\text{CaCl}_2 - 8,49$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 7,59$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 - 1,74$  образовался циркуляционный раствор с плотностью  $\rho - 1,030 \text{ г/см}^3$ . В процессе упаривания видно, что при 52,0% упаривания в твердую фазу выделяется около 50-55%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и образуется раствор хлорида кальция, содержащий более 45,61%, который возвращается в начальную стадию технологического процесса. В данной работе решена задача расширения сырьевой базы для производства пероксида кальция  $\text{CaO}_2$ .

В качестве раствора нитрата кальция для получения пероксида кальция используют основные отходы обогащения низкосортных фосфоритов, образующиеся в процессе обогащения азотной кислоты. Изучена норма

перекиси водорода (100-232%), соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3 = (1:(0,18\div 1,08):(0,13\div 3,61))$ , температура и значений pH реакции к эффективности  $\text{CaO}_2$ . В предлагаемом методе безводный пероксид кальция и образование  $\text{CaO}_2$  определяют при взаимодействии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и пероксида водорода с  $\text{NH}_4\text{OH}$  (табл. 6).

Исходная смесь представляет собой 30%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 30% воды перекиси водорода. Проведено при температурах  $-5$ - $+10^\circ\text{C}$ . Время реакции составляло 30 минут в зависимости от уровня pH.

**Таблица 6**

**Влияние технологических параметров на производительность при получении пероксида кальция из нитрата кальция**

№ опыта	Концентрация и соотношение исходного раствора				pH	Температура реакции $^\circ\text{C}$	Соотношение, Ж:Т	Скорость фильтрации, $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$ твердой/жидкой фаз	Выход	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 30%	$\text{H}_2\text{O}_2$ 40%	Норма $\text{H}_2\text{O}_2$ относительно $\text{CaO}$ , %	$\text{NH}_3$ 25%					по $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	по $\text{H}_2\text{O}_2$
1	1	1,08	675	1,28	9,5	10	28,32:1	76,29	90,98	12,60
2	1	0,36	225	0,75	9,5	10	16,17:1	245,3	92,10	48,67
3	1	0,18	112	0,65	9,5	10	48:1	113,2	74,42	62,28
4	1	0,36	225	3,61	11	10	31,5:1	42,45	71,40	29,77
5	1	0,18	112	2,68	11	10	49:1	41,5	79,10	66,36
6	1	0,36	225	0,78	10	10	10,69:1	130,18	69,74	30,09
7	1	0,18	112	0,76	10	10	10,68:1	138,36	62,63	53,95
8	1	0,36	225	0,36	9	10	8,25:1	194,07	67,74	29,22
9	1	0,18	112	0,14	9	10	7,58:1	271,69	68,32	58,56
10	1	0,36	225	0,35	9	0	7,25:1	325,47	68,59	29,59
11	1	0,18	112	0,13	9	0	10,52:1	192,45	48,29	41,60
12	1	0,36	225	0,35	9	-5	9,14:1	237,73	59,78	25,79

Показатель pH процесса изменяется в диапазоне  $9\div 10$  в зависимости от соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3$ . Например, 14,4 г 30%-ного раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $1\div 92,1$  г 25%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $2,6\div 5,19$  г 40%-ного раствора перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $-5$ - $+10^\circ\text{C}$  охлаждают до комнатной температуры. Время реакции составило 30 минут. Отфильтрованный осадок сушили при температуре  $110$ - $130^\circ\text{C}$ .

В таблице 6 приведены примеры реализации предлагаемого способа и оптимальные условия проведения реакции. Из таблицы видно, что увеличение соотношения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH и температуры процесса отрицательно влияет на выход технологических показателей процесса получения пероксида кальция. Выход продукта увеличивается с 79,10 до 92,10% при увеличении нормы  $\text{H}_2\text{O}_2$  со 110% до 230%, увеличение нормы до 600% приводит к снижению выхода продукта на 1,22% с 92,10 до 90,98%. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились 110 и 230% нормами.

Увеличение рН с 9 до 10 и 11 приводит к увеличению производительности продукта с 48,29 до 62,63 и 79,10 по сравнению с нитратом кальция и с 41,60 до 53,95 и 66,36 по сравнению с перекисью водорода. Рентгенофазовый анализ образца показывает, что полученный образец содержит 90 %  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

При хранении образцов  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  происходит его обезвоживание, в связи с чем количество активного кислорода в продукте увеличивается.

Из полученных результатов можно отметить следующие преимущества хранения пасты пероксида кальция по сравнению с суспензионной: высокое содержание активного кислорода; пасты занимают меньший объем с более высоким содержанием активного кислорода; влажный пероксид кальция в виде пасты, содержащей около 45% влаги, более стабилен при хранении, чем в виде суспензии, находящейся в равновесии с жидкой фазой; паста пероксида кальция может быть упакована в любую полимерную герметично закрытую тару, исключая попадание воздуха, и транспортироваться на большие расстояния, либо храниться в полимерной таре в течение 2-3 месяцев, при этом суспензия разлагается быстрее.

После фильтрации пасту  $\text{CaO}_2$  не следует хранить при комнатной температуре более 2 часов.

Превышение этого времени приводит к потере активного перекисного кислорода и, как следствие, к уменьшению количества  $\text{CaO}_2$  в высушенном продукте.

Микрофотографии образца  $\text{CaO}_2$ , синтезированного из раствора нитрата кальция в среде аммиака, показывают, что частицы порошка, содержащие 93%  $\text{CaO}_2$ , имеют кристаллическую структуру в виде агломератов.

Из рентгенограммы (рис.4) следует, что полученный образец 9 в основном составляют минералы  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а также содержится незначительное количество  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

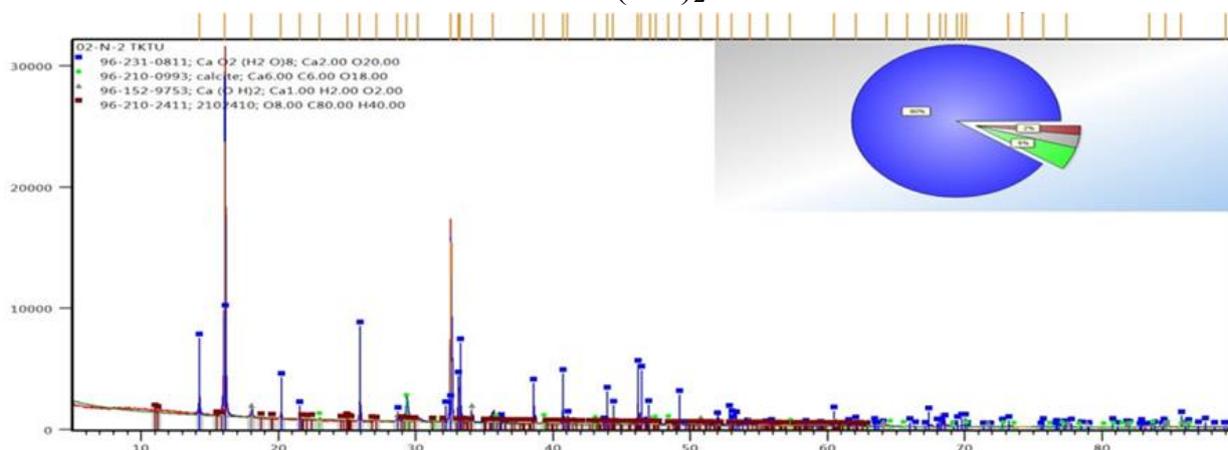
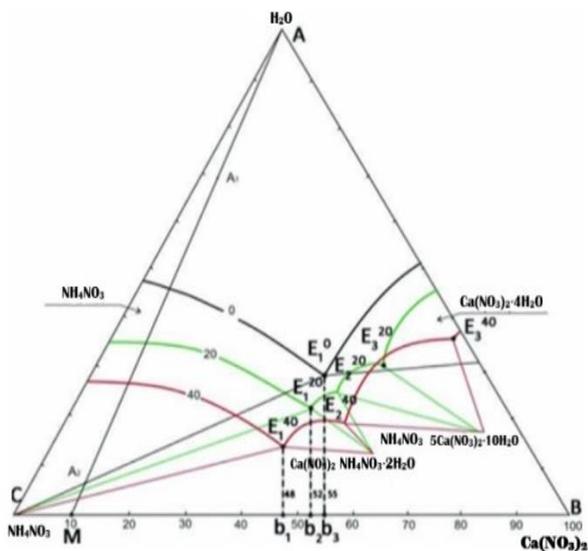
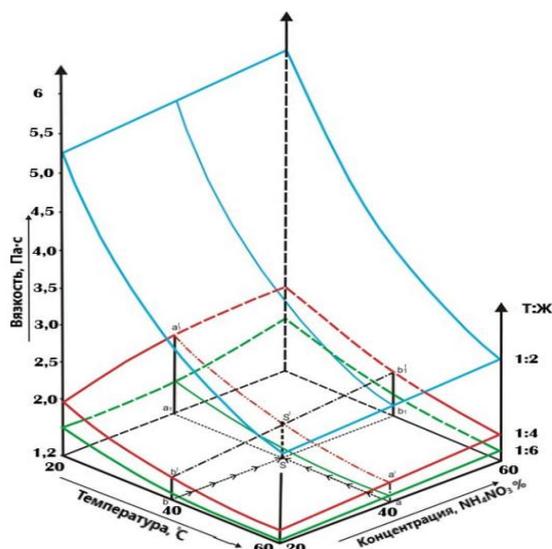


Рисунок 4. Рентгенограмма получения пероксида кальция из нитрата кальция (образец 9, таб. 6)

С целью физико-химического обоснования процесса переработки фильтрата с целью получения пероксидного соединения кальция из нитрата кальция исследована и теоретически проанализирована трехкомпонентная система  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  изотермическим методом при 0, 20 и 40°C. (рис.5). Диаграмма растворимости трехкомпонентной системы нитрат кальция-нитрат аммония-вода состоит из ветвей кристаллизации исходных компонентов при 0°C, а при 20 и 40°C из трех ветвей кристаллизации твердых фаз - нитратов кальция и аммония и двойные соединения состава:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



**Рисунок 5. Изотермы диаграммы растворимости систем  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  при 0, 20 и 40°C**

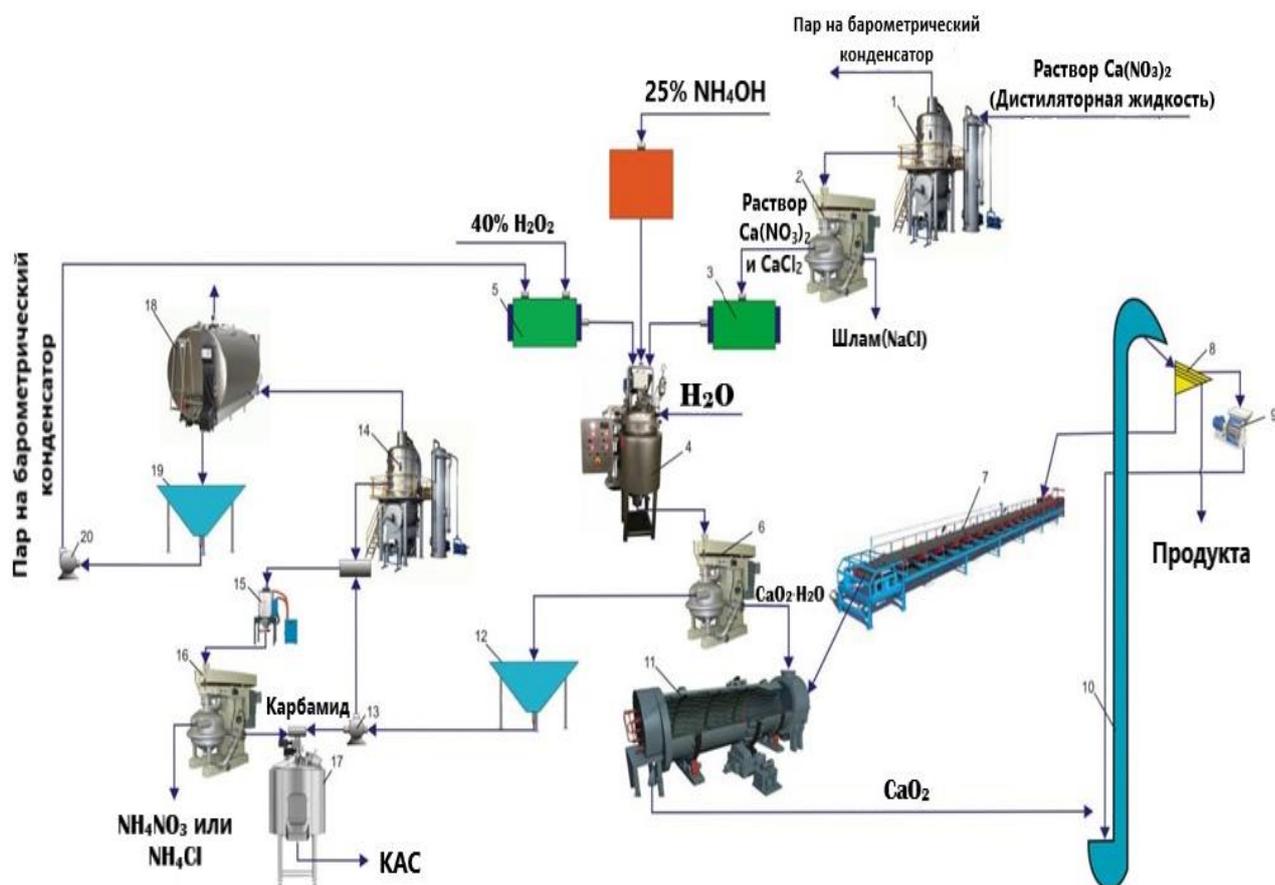


**Рисунок 6. Номограмма определения вязкости суспензии пероксида кальция в зависимости от Т:Ж, температуры и содержания  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в жидкой фазе**

Данная схема позволяет определить последовательность технологического процесса, а также диапазон изменения технологических факторов и состава циркуляционного раствора. Построены номограммы плотности и сыпучести промежуточного раствора и твердых частиц, образующихся при переработке фильтрата, в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , температуры и соотношения Ж:Т. Номограмма используется при управлении технологическими процессами. То есть, измеряя температуру и плотность (вязкость) системы, можно определить концентрацию раствора и соотношение Ж:Т.

В четвертой главе диссертации «Технология и технико-экономическое обоснование процесса получения пероксида кальция» приведены материальные потоки и технологическая схема получения пероксида кальция из жидких промышленных отходов на основе лабораторных экспериментов и опытно-промышленных испытаний процесса производства, а также технико-экономические показатели.

Разработана технологическая схема получения пероксида кальция из слабых растворов нитрата кальция или дистиллерной жидкости - отход производства кальцинированной соды (рис.7) и составлен материальный баланс.



**Рисунок 7. Технологическая схема получения пероксида кальция из слабых растворов нитрата кальция или дистиллерной жидкости - отход производства кальцинированной соды**

1,14-испаритель; 2,6,16-центрифуга; 3,5,-распределитель; 4-реактор; 7-транспортер лента, 8-сито, 9-дробилка, 10-элеватор, 11-сушильная машина, 12,19-ёмкость; 13,20-центробежный насос; 15-кристаллизация; 17- фильтрация; 18-конденсатор

Как показано на рисунке 7, разработана гибкая технологическая схема получения пероксида кальция из отходов кальциевого производства. Проведенные технико-экономические расчеты показывают возможность производства пероксида кальция на основе кальцийсодержащих промышленных отходов.

На основании полученных научных результатов по разработке технологии получения пероксида кальция из дистиллерной жидкости, т.е. кальциевых жидких промышленных отходов, производимых на ООО СП «Кунградский содовый завод»: технология производства пероксида кальция внедрена в практику в центральной лаборатории АО СП «Электрохимзавод»

(справка № 112 АО СП «Электрохимзавод» от 11 мая 2022 года). В результате внедрение данной разработки в Республике, позволит создать высокоэффективный твердый источник кислорода, предназначенного для экспорта.

Полученная перекись кальция будет испытана в ООО «Ризаев Абдулла», специализирующемся на рыболовстве, и в ООО «XLEB HOUSE».

Технология использования пероксида кальция включена в программу инновационного развития ЧП «Ризаев Абдулла» (справка №9 от 10 февраля 2023 года ЧП «Ризаев Абдулла»).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. На основе теоретических и экспериментальных данных построена политерма гетерогенных фазовых равновесии в системах, состоящих из нитрата и хлорида кальция и аммония, пероксида водорода и воды. Выявлены концентрационные и температурные пределы существования равновесных твердых фаз исходных компонентов и новых соединений:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  идентифицированных методами химического, ДТА и рентгенофазового анализов.

2. При получении пероксида кальция установлено, что аммонизация смесей растворов хлорида кальция и пероксида водорода при соотношениях  $\text{CaCl}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ -1:0,20 находится в диапазоне pH 9-11, который обеспечивает 64,03 % -ной выход пероксида кальция относительно к пероксиду водорода.

3. При получении пероксида кальция из растворов нитрата кальция определено оптимальное мольное соотношение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{NH}_3$ =1:0,18:0,14, обеспечивающее выходы нитрата кальция и пероксида водорода 68,32 и 58,56%. При этих условиях: температура конверсии 0-20°C и значение pH реакционной массы 10-11.

4. Предложена номограмма для определения реологических свойств суспензии пероксида кальция в зависимости от соотношения Т:Ж, концентрации и температуры циркулирующих растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Установлено, что при соотношении Т:Ж больше 1:2 и увеличении концентрации жидкой фазы вязкость суспензии увеличивается. Оптимальная температура для хлорида и нитрата аммония 25-30°C, концентрация жидкой фазы 25 и 35-40% соответственно.

5. С помощью лабораторных экспериментов и опытно-промышленных испытаний разработана гибкая технологическая схема

процесса получения пероксида кальция на основе кальциевых жидких промышленных отходов и пероксида водорода в присутствии аммиака, позволяющее дополнительно получить твердые и/или жидкие азотные удобрения из циркулирующих маточных растворов. Составлен материальный баланс по производству одной тонны пероксида кальция.

Технико-экономические расчеты показывают, что с учетом затрат на производство и сырье по предлагаемой технологии цена 1 тонны пероксида кальция составляет **13570950** сум, что в 2,5-3 раза дешевле импортной продукции и при этом дополнительно получают 9575 и 6649 тонн азотных удобрений соответственно.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWAR OF SCIENTIFIC DEGREES  
PhD.03/30.12.2019.T.20.03 AT KARAKALPAK STATE UNIVERSITI**

---

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY**

**KHOLOV ILKHOM ABDUKAYUMOVICH**

**DEVELOPMENT OF A COMPREHENSIVE TECHNOLOGY FOR  
PROCESSING CALCIUM LIQUID INDUSTRIAL WASTE**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials on their basis**

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

**Nukus – 2024**

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) degree was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2023.3.PhD/T2756.

The dissertation was completed at the Tashkent State Technical University. The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific council website [www.karsu.uz](http://www.karsu.uz) and on the website of "Ziyonet" Information and educational portal [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Research supervisors:** **Iskenderov Akhmed Maksetbaevich**  
doctor of technical science, (DSc) docent

**Official opponents:** **Kaipbergenov Atabek Tulepbergenovich**  
doctor of technical science, professor

**Kocharov Bakhrom Khairievich**  
doctor of technical science, (DSc) docent

**Leading organization:** **Namangan Engineering Technological Institute**

The defense will take place «27» February 2024 at 15:00 o'clock at the meeting of scientific council No. PhD.03/30.12.2019.T.20.03 at the State university of Karakalpak, Address: 230112, Nukus city, Ch.Abdirov street, 1. Tel.: (+99 861) 223-60-47, fax: (+99 861) 223-60-78, e-mail: [karsu\\_info@edu.uz](mailto:karsu_info@edu.uz)

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Karakalpak State university (is registered under No.63). Address: 230112, Nukus city, Ch.Abdirov street, 1. Tel.: (+99861) 223-60-47.

Abstract of dissertation sent out on "9" February 2024 y.

(mailing report № 1 from "9"February 2024 y.).



**Reymov A.M.**

Chairman of the scientific council  
awarding scientific degree,  
doctor of technical sciences, professor, academician

**Kurbaniyazov R.K.**

Scientific secretary of the scientific council  
awarding scientific degree, candidate of technical sciences, docent

**Turemuratov Sh.N.**

Chairman of scientific seminar at scientific council on  
awarding of scientific degree, doctor of chemical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research work** is the development of technology for the production of calcium peroxide, solid and liquid nitrogen fertilizers through the complex processing of liquid calcium industrial waste.

**The object of the research** are distiller liquid - a waste of JV Kungrad Soda Plant LLC, a calcium nitrate solution formed during the enrichment of low-grade phosphorites, hydrogen peroxide and ammonia.

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

for the first time, the patterns of influence of various technological factors on the process of obtaining calcium peroxide from the production waste liquid of the JV Kungrad Soda Plant LLC under the influence of hydrogen peroxide and ammonia have been established;

based on the  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  diagram, the relationship between the optimal technological factors for separating the liquid phase from the calcium peroxide suspension and the sequence of processes for processing the filtrate into solid and liquid nitrogen fertilizers were determined;

the patterns of influence of technological factors on the process of obtaining calcium peroxide by converting a low-concentrated solution of calcium nitrate, formed during the enrichment of high-carbon phosphorites with nitric acid, with hydrogen peroxide in the presence of ammonia, have been established;

The mechanism of the transformation process is based on the scheme of the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $2\text{NH}_4^+//\text{NO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  system, and for the first time the formation of a new compound  $\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in the process has been proven by modern methods. physical and chemical analyses;

the physicochemical properties of intermediate and final reaction mixtures and solutions formed in technological processes were determined, and nomograms of their dependence on technological factors were proposed;

the possibilities of obtaining solid and liquid nitrogen fertilizers from filtrates formed during the extraction of calcium peroxide from calcium liquid industrial waste have been scientifically substantiated;

a flexible technology has been developed for the production of calcium peroxide, solid and liquid nitrogen fertilizer from various calcium production wastes.

**Implementation of the research results.** Based on the scientific results obtained in the development of technology for extracting calcium peroxide from distillation liquid, that is, liquid industrial waste containing calcium produced at JV Kungrad Soda Plant LLC:

the technology for the production of calcium peroxide has been put into practice in the central laboratory of JSC JV Elektrokhimozavod (certificate of JSC JV Elektrokhimozavod dated May 11, 2022 No. 112). As a result, the implementation of this development in the republic will make it possible to produce a highly efficient solid source of oxygen intended for export;

the technology for producing solid and liquid nitrogen fertilizers simultaneously with calcium peroxide powder from a low-concentrated calcium

nitrate solution formed during the enrichment of high-carbonate phosphorites of Central Kyzylkum is included in the development program of JSC Elektrokhimzavod JV (certificate of JSC Elektrokhimzavod JV No. 112 dated May 11, 2022. ). As a result, it is possible to obtain inexpensive liquid and solid nitrogen fertilizers that increase plant productivity in agriculture.

**The structure and volume of the thesis.** The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, the list of references, applications. The volume of the dissertation is 112 pages.

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORLS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Raximqulov Sh.R., Muratqulov O.K. Development of a Technology for Producing Calcium Peroxide by Converting Calcium Nitrate with Hydrogen Peroxide in the Presence of Ammonia // ISSN: 2350-0328 International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 8, Issue 9 , September 2021

2. Xolov I.A., Turabdjanov S.M., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Toirov Z.K.. Изучение реологических свойств суспензии, образующейся при получении пероксида кальция // UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ. Выпуск: 10(88) Октябрь 2021, Часть 2 (02.00.00, №1)

3. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Turdiqulov T.N. Получение пероксида кальция при пониженном молярном соотношением исходных реагентов // ISSN:2181-1458 Научный вестник Наманганского Государственного университета, 2022 г., часть 6., 91-98 с.

4. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Reymov A.M., Maxamatqulova D.X. Study of the influence of technological parameters on the quality of calcium peroxide // ISSN:2181-9203 Наука и образование в Каракалпакстане, 2022 г., часть 1/1., 104-114 с.

5. Xolov I.A., Mixliyev O.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U. Упарка маточных растворов в процессе получения пероксида кальция конверсионным способом // ISSN:2782-4365 Образование и наука в XXI веке, Научно-образовательный электронный журнал, сентябрь, 2022 г., выпуск №30, том 3., 477-485 с.

**II бўлим (II часть; part II)**

6. Axtamov A.X., Erkaev A.U., Ko'charov B.X., Xolov I.A. Kalsinatsiyalangan soda sanoati chiqindisidan kaltsiy peroksidini ishlab chiqarish // Termiz davlat universiteti. Akademik A.G`. G`aniyevning 90 yilligiga bag`ishlangan "Analitik kimyo fanining dolzarb muammolari" VI Respublika ilmiy-amaliy anjumani materillari to'plami, 24-26 aprel 2020 yil, Termiz sh., 15-17 b.

7. Axtamov A.X., Erkaev A.U., Ko'charov B.X., Xolov I.A. Исследование влияния технологических параметров на выход перекиси кальция // O'zbekistonda ilmiy-amaliy tadqiqotlar mavzusidagi Respublika 16-ko'p tarmoqli ilmiy masofaviy onlayn konferensiya materiallari, may 2020 yil 16-qism, Toshkent, 106-107 b.

8. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Raximqulov Sh.R., Muratqulov O.K. Исследование вязкости суспензий образующихся при получении пероксида кальция // Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti "Tabiiy fanlar sohasidagi dolzarb muammolar va innovatsion

texnologiyalar” mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy onlayn anjumani, ilmiy ishlar to‘plami, 2020 yil 20-21 noyabr, Toshkent sh., 2-tom, 295-297 b.

9. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Raximqulov Sh.R., Muratqulov O.K. Исследование фильтрации и плотности суспензий, образующихся при получении пероксида кальция // Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti “Tabiiy fanlar sohasidagi dolzarb muammolar va innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy onlayn anjumani, ilmiy ishlar to‘plami, 2020 yil 20-21 noyabr, Toshkent sh., 2-tom, 297-301 b.

10. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Raximqulov Sh.R., Muratqulov O.K. Исследование плотности суспензий, образующихся при получении пероксида кальция // “Metallorganik yuqori molekulari birikmalar sohasidagi dolzarb muammolarning innovatsion yechimlari” Xalqaro ilmiy-amaliy onlayn konferensiya, O‘zbekiston Respublikasi Toshkent sh., 28 may 2021 yil. 14-16 b.

11. Xolov I.A., Maxamatkulova D.X., Erkaev A.U., Iskenderov A.M. Разработка технологии получения пероксида кальция путем конверсии нитрата кальция пероксидом водорода в присутствии аммиака // Namangan muhandislik-texnologiya instituti, “Kimyo oziq-ovqat hamda kimyoviy texnologiya mahsulotlarini qayta ishlashdagi dolzarb muammolarni yechishda innovatsion texnologiyalarning ahamiyati” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami, 2021 yil 23-24 noyabr, Namangan sh., 546-548 b.

12. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Toirov Z.K., Maxamatkulova D.X. Fosforitlarni nitrat kislotasi bilan boyitish jarayonidagi chiqindilaridan kaltsiy peroksidini olishning mukammal tadqiqoti // Namangan muhandislik-texnologiya instituti, “Fan va ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo va oziq ovqat sanoatidagi muammolar va ularni bartaraf etish yo‘llari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami, 2-qism, 2022 yil 3-4 iyun, Namangan sh., 35-37 b.

13. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Turdiqulov T.N. Оптимальные условия получения пероксида кальция на основе отхода азотнокислотного обогащения фосфоритов // Материалы Международных научно-практических мероприятий, Общество Науки и Творчества (г.Казань) за сентябрь 2022 года, 41-44 с.

14. Xolov I.A., Iskenderov A.M., Erkaev A.U., Turdiqulov T.N., Voboqulova M.Sh. Физико-химический анализ образцов пероксида кальция, полученных на основе 30%-ного раствора нитрата кальция-отхода обогащения фосфорите // “Journal of new century innovations” international interdisciplinary research journal, 12 октябрь 2022 года, 190-193 с.

Автореферат «Қорақалпоқ давлат университети ахборотномаси»  
журналида таҳрирдан ўтказилди.

Басишга руқсат берилген вақти 08.02.2024 j. Format – 60/84  $\frac{1}{16}$ .  
“Times” garniturası. Ofset usılında basıldı. Kólemi 3 b.t.  
Nusqası 60 dana. Buyırtpa №11-24/K  
«Miraziz Nukus» JShJ baspaxanasında basıldı  
Ózbekstan Respublikası baspa sóz hám xabar agentliginio  
2018-jıl 16-maydağı № 11–3059 licenziyası.