

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSC.03/30.01.2023.K/T.78.01.
RAQAMLI ILMIY KENGASH ASOSIDAGI
BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TERMIZ MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

XODJAMKULOV SAHOMIDDIN ZOIROVICH

**MARKAZIY QIZILQUM FOSFORITLARIDAN OLINGAN
EKSTRAKSION FOSFAT KISLOTASINI TOZALAB, FTORLI TUZLAR
VA FTORSIZLANTIRILGAN FOSFORLI O'G'ITLAR OLISH
TEXNOLOGIYASINI YARATISH**

02.00.13 – Noorganik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

**TEXNIKA FANLARI DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Termiz – 2024

UO‘T 661.634.222:(66.067.9:546.161)+661.632.73

Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Contents of the abstract of dissertation doctor of science

Xodjamkulov Sahomiddin Zoirovich

Markaziy Qizilqum fosforitlaridan olingan ekstraksion fosfat kislotasini tozalab, ftorli tuzlar va ftorsizlantirilgan fosforli o‘g‘itlar olish texnologiyasini yaratish..... 3

Ходжамкулов Сахомиддин Зоирович

Разработка технологии получения фтористых солей и обесфторенных фосфорсодержащих удобрений очисткой экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов..... 29

Khodjamkulov Sakhomiddin Zoirovich

Creating technology for fluorinated salts and defluorinated phosphorus fertilizers by purifying extraction phosphoric acid obtained based on Central Kyzylkum phosphorites..... 55

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 59

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSC.03/30.01.2023.K/T.78.01.
RAQAMLI ILMIY KENGASH ASOSIDAGI
BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TERMIZ MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

XODJAMKULOV SAHOMIDDIN ZOIROVICH

**MARKAZIY QIZILQUM FOSFORITLARIDAN OLINGAN
EKSTRAKSION FOSFAT KISLOTASINI TOZALAB, FTORLI TUZLAR
VA FTORSIZLANTIRILGAN FOSFORLI O'G'ITLAR OLISH
TEXNOLOGIYASINI YARATISH**

02.00.13 – Noorganik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

**TEXNIKA FANLARI DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Termiz - 2024

Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.4.DSc/T696 ra'jam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya ishi Termiz muhandislik-texnologiya institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (termisu.uz) va «Ziyonet» axborot ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy maslahatchi:

Mirzakulov Xoltura Chorievich
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy oponentlar:

Jumaniyozov Maqsud Jabbiyevich
texnika fanlari doktori, professor

Alimov Umarbek Kadirbergenovich
texnika fanlari doktori

Ergashev Dilmurod Adiljanovich
texnika fanlari doktori, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti

Dissertatsiya himoyasi Termiz davlat universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2023.K/T.78.01 raqamli Ilmiy kengash asosidagi bir martalik Ilmiy kengashning «30» 05 2024 yil soat 10 dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43 uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Termiz davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 248 raqamli bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43 uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «15» 05 kuni tarqatildi.

(2024 yil «15» 05 dagi 5- raqamli reyestr bayonnomasi).



I.A.Umbarov
Ilmiy darajalar beruvchi
bir martalik ilmiy kengash raisi,
texnika fanlari dokteri, dotsent

Sh.A.Kasimov
Ilmiy darajalar beruvchi
bir martalik ilmiy kengash kotibi,
kimyo fanlari dokteri, dotsent

R.V.Aliqulov
Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik
Ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar
raisi, kimyo fanlari dokteri, professor

KIRISH (fan doktori (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda kimyo sanoatida fosfatli birikmalar ishlab chiqarish sohasining rivojlanishi bilan litosferada ifloslantiruvchi moddalarning, xususan ftor birikmalarining yig'ilishi, shuningdek, ftor va uning birikmalarining yuqori biologik faolligi tufayli atrof-muhitga tuzatib bo'lmaz darajada zarar yetkazmoqda. Biroq, iqtisodiyotning turli sohalarida keng qo'llaniladigan ishqoriy metallarning ftoridlariga bo'lgan talab juda yuqori. Shu sababli, o'simlik va chorvachilikni xavfsiz mahsulotlar bilan ta'minlash uchun ammofos ishlab chiqarishda oraliq mahsulotlar sifatida ftor birikmalarini ajratib olish, buning natijasida esa respublikamizdagi aylanma iqtisodiyotni rivojlantirish hamda oziq-ovqat xavfsizligini ta'minlashda muhim ahamiyat kasb etadi.

Jahonda fosforli o'g'itlar ishlab chiqarish xomashyosi bo'lgan ekstraksion fosfat kislotasini (EFK) ftorsizlantirish va uni samarali fosforli mineral o'g'itlar, ozuqabop fosfatlar hamda ftoridli tuzlarga qayta ishlashning zamonaviy texnologiyalarini ishlab chiqishga yo'naltirilgan ilmiy-tadqiqot ishlari amalga oshirilmoqda. Bu borada, Markaziy Qizilqumning (MQ) yuvib kuydirilgan fosfor konsentratidan (YuKFK) olingan EFKdan ftorni tozalashning samarali usullarini ishlab chiqish, ishqoriy metall tuzlari va amorf kremniy oksidi qo'llash bilan EFKni ftordan tozalash koeffitsientiga turli xil texnologik parametrlarning ta'sirini aniqlash, kerakli tarkib va xususiyatlariga ega bo'lgan ftorsizlantirilgan EFK olishning maqbul sharoitlarini topish, ftorsizlanish va natriykremniyftoridni Na_2SiF_6 ni natriy va kalsiy ftoridlariga qayta ishlash jarayonlarining maqbul texnologik sharoitlarini aniqlash, texnologik omillarga gidroliz jarayonining ta'sirini aniqlash, ftorfosfatli cho'kmalarni (FFCh) kislotali-termik usulda ishlov berish yo'li bilan natriy, kalsiy va ammoniy ftoridni bosqichma-bosqich cho'ktirish orqali olish texnologiyasini ishlab chiqish, ftorsizlantirilgan fosfat kislota, ammofos, ozuqabop monoammoniyfosfat va Na_2SiF_6 , natriy hamda kalsiy ftoridlarni olish jarayonining moslashuvchan texnologik sxemasini ishlab chiqishga alohida e'tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda mahalliy MQ fosforitlaridan kislotali, kislotali-termik va cho'ktirish usullaridan foydalangan holda ftorsizlantirilgan fosfatlar olish sohasida fundamental va amaliy tadqiqot natijalariga erishilmoqda. O'zbekistonning 2022-2026 yillarga mo'ljallangan strategik rivojlanish rejalarida milliy iqtisodiyot barqarorligiga erishish, YaIMning sanoat tarkibiy qismini ko'paytirish va sanoat mahsulotlari ishlab chiqarishni 1,4 barobarga oshirishga qaratilgan muhim vazifalar belgilangan¹. Bu borada, jumladan EFKni natriy, kaliy va kalsiy tuzlari bilan ftorsizlanish, kislotada eriydigan kremniy (IV)-oksidi va natriy hamda ammoniy gidroksidlari kabi qimmatli komponentlarni sirkulyatsion sxema bo'yicha jarayonga qaytarish sxemasining texnologik ko'rsatkichlarini tanlash bo'yicha ilmiy tadqiqotlar ftorni talab qilinadigan me'yorlarigacha kamaytirish va uning asosida ekologik xavfsiz fosfatlar, ftoridlar va boshqa turli xil tuzlarni ishlab chiqarish Respublikada tannarxi past bo'lgan samarali o'g'itlar va ozuqabop fosfatlarini ishlab chiqarish uchun alohida dolzarb ahamiyatga ega.

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi Farmoni

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28-yanvardagi PF-60-son «2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida»gi Farmoni hamda 2019 yil 3-apreldagi PQ-4265-son «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida»gi, 2020 yil 28-dekabrda PQ-4937-son «O‘zbekiston Respublikasining 2021-2023 yillarga mo‘ljallangan investitsiya dasturini amalga oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida»gi, 2021 yil 13-fevraldagi PQ-4992-son «Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog‘lomlashtirish, yuqori qo‘shimcha qiymatga ega bo‘lgan kimyo mahsulotlari ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida»gi shuningdek, mazkur faoliyatga tegishli me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining asosiy ustuvor yo‘nalishlariga bog‘liqligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII «Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalar» ustuvor yo‘nalishiga muvofiq bajarilgan.

Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha xorijiy ilmiy- tadqiqotlar sharhi².

Turli tabiiy fosfatlardan ftersizlantirilgan EFK, toza fosforli o‘g‘itlar va ozuqabop fosfatlar olish bo‘yicha dunyoning etakchi ilmiy markazlarida ilmiy-tadqiqotlar amalga oshirilmoqda, jumladan: Florida Industrial and Phosphate Research Institute (AQSh), Engineering Dobersek GmbH (Germaniya), University of Science and Technology (Xitoy), Fertilizer Research Center (Polsha), The Chemical Society of Japan (Yaponiya), Department of Chemistry (Hindiston), Department of Mining & Metallurgical Engineering (Eron), Ya.V.Samoylov nomidagi «NIUIF» AJ (Rossiya), Sankt-Peterburg DTI (Rossiya), O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti va Toshkent kimyo-texnologiya instituti (O‘zbekiston).

EFK tarkibidagi ftorni turli ishqoriy tuzlar ishtirokida tozalash asosida ftersizlantirilgan fosfat kislotasi olish usullari bo‘yicha jahonda olib borilgan tadqiqotlarda quyidagi bir qator ilmiy natijalar olingan, jumladan: kislotadan ftorni natriy tuzlari bilan tozalash usullari ishlab chiqilgan (Boshqiriston texnologiya instituti, Ufa sh, Rossiya), metall aralashmalaridan Fe_2O_3 va Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} ionlarini sorbent va ionalmashinuvchi smolalar yordamida ajratish texnologiyalari takomillashtirilgan (Polsha tadqiqot markazi, Polsha), EFKni konsentratsiyasini birinchi bosqichda bug‘latish bilan 50-54% P_2O_5 oshirish va EFKdagi 70% gacha bo‘lgan ftorni kam eruvchan Na_2SiF_6 va K_2SiF_6 shaklida cho‘ktirish usullari ishlab chiqilgan (Sankt-Peterburg davlat texnologiya instituti, Rossiya), gaz fazasidagi gazlar aralashmasidan ftorli gazlarni sorbsion usulda ajratib olingan (AQSh), ekstraksion fosfat kislotani ftersizlantirib, ishqoriy metall tuzlari olingan (Xitoy), ekstraksion fosfat kislotasi tarkibidagi ftorni ekstraksion usulda ajratib olingan (Yaponiya).

²Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> <https://science.sciencemag.org>, <https://www.annualreviews.org> va boshqa manbaalar materiallari asosida tayyorlangan.

Dunyoda EFKni ishqoriy metallar tuzlari bilan ftorsizlantirish va ftorsizlantirilgan fosforli o'g'itlar hamda ozuqabop fosfatlarga qayta ishlash bo'yicha quyidagi ustuvor yo'nalishlarda tadqiqotlar olib borilmoqda, jumladan, EFKga kislotada eruvchan kremniy kiritish orqali ftorli tuzlar shaklida cho'ktirish, ftorli cho'kindilarni natriy, kalsiy ftorid tuzlariga qayta ishlash, EFKni ftorsizlantirish uchun zamonaviy resurstejamkor texnologiyalarni takomillashtirish va yaratish, natriy kremniyftoridni ishqoriy gidrolizlab natriy silikat eritmasini siklga qaytarish usullarini topish, ftorsizlantirilgan fosforli o'g'itlar va ozuqabop fosfatlarga qayta ishlash uchun yangi texnik yechimlarni ishlab chiqish.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Ko'pgina olimlar turli xil fosfat xomashyolaridan olingan EFKni turli aralashmalaridan tozalash muammolari bilan shug'ullanishgan, jumladan: Pozin M.Ye., Kochetkov S.P., Dmitrevskiy B.A., Zaysev V.A., Sharipov T.V., Bushuev N.N., Volkova V.V., Smirnov N.N., Mustafin A.G., Rakcheeva L.V., Grinevich A.V., Kovalenko A.M., Zilberman B.Ya., Xromov S.V., Vorobev N.I., Semenov A.D., Heng W., Skafi M., Lijun Z., Zinin D.S., Das S.K., Yadav K., Zhu X., Antipov S.V., Li X., Huang R., Kirish K.S., Namazov Sh.S., Gafurov K., Erkayev A.U., Mirzakulov X.Ch., Shamshidinov I.T. va b. Ushbu ishlar asosan EFKdan ftor, sulfatlar va R_2O_3 ni ajratib olishga bag'ishlangan, ammo MQ YuKFKdan olingan EFKni ftordan tozalashni ishlab chiqish tadqiqotlari, ko'rsatkichlarining bir butun texnologik siklida MQ YuKFKning qayta ishlash jarayoniga ta'siri, YuKFKning mineralogik va kimyoviy tarkibi ta'siri, ftorsizlantiruvchi reagent turlarini tozalash jarayonining texnologik ko'rsatkichlariga ta'siri, ajratish, gidrolizlash, absorbsiya va tayyor mahsulot ftorsizlantirilgan EFK olish va uning asosida ammofos, natriy, kalsiy va ammoniy ftorli tuzlarini olish bo'yicha ilmiy tadqiqotlar mavjud emas.

So'nggi yillarda EFKni ishqoriy tuzlar, organik reagentlar bilan ftorsizlantirish va ularni siklga qaytarish bo'yicha ko'plab tadqiqotlar nashr etilmoqda. Ushbu texnik yechimlar qo'shimcha kapital mablag'larni talab qiladi. Shuning uchun, EFKni ftordan tozalash natijasida olingan suspenziyalarni cho'ktirish va filtrlash tadqiqotlari yo'qligini, xuddi shunday natriy va ammoniyning ftorli tuzlari, NaOH bilan gidrolizlab natriy silikat eritmasi va EFK bilan FFChni kislotali-termik parchalash, shu orqali natriyning silikat va fosfatli tuzlari bilan EFKni ftorsizlantirishning siklik usulini yaratish hamda ajralib chiqqan ftor birikmalarini qayta ishlash uchun texnik yechimlarni ishlab chiqish zarurligini ko'rsatish kerak.

Ishqoriy tuzlar ishtirokida EFK tarkibidagi ftorni cho'ktirish usulida tozalash va ftorsizlantirilgan EFKni fosforli mineral o'g'itlarga, ozuqabop fosfatlar va ftorli tuzlariga qayta ishlash, ya'ni chiqindisiz texnologiya bo'yicha qayta ishlash mumkin.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilayotgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.

Dissertatsiya tadqiqoti Toshkent kimyo-texnologiya instituti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq O'zbekiston Respublikasi tabiatni muhofaza qilish qo'mitasining chora-tadbirlariga asosan (O'zbekiston Respublikasi ekologiya, atrof-muhitni muhofaza qilish va iqlim o'zgarishi vazirligining) 11-X-sonli «Qishloq xo'jaligida keng miqyosda foydalanish uchun ekologik toza ftorsizlantirilgan

fosforli o'g'it ishlab chiqarish texnologiyasini ishlab chiqish» mavzusidagi xo'jalik shartnomasi (2011-2012 yy.), Termiz davlat universitetining A-12-77-raqamli «Ekstraksion fosfat kislotasini ftorsizlantirib, natriy kremneftorid va ammoniy ftorid olish texnologiyasini ishlab chiqish» mavzusidagi amaliy loyihasi (2015-2017 yy.), 6-099 – raqamli «Markaziy Qizilqum ekstraksion fosfat kislotasi asosida toza natriy va ammoniyning fosfatli va polifosfatli tuzlarini olish texnologiyasini ishlab chiqish» mavzusidagi amaliy loyihasi (2013-2015 yy.), va Toshkent kimyo-texnologiya institutining FZ-2019081644 – raqamli «Baliqchilik sanoati uchun ammosga muqobil fosforli va azot-fosforli mineral, ozuqa qo'shimchalarini ishlab chiqarish texnologiyasini ishlab chiqish» amaliy loyihasi (2020-2023 yy.) doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi Markaziy Qizilqumning yuvib kuydirilgan fosfor konsentratidan olingan ekstraksion fosfat kislotasini ftorsizlantirishda bir vaqtda silikatni siklga qaytarib Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NaF , CaF_2 ni sintez qilish hamda Na_2SiO_3 va Na_2HPO_4 eritmalarini olish texnologiyasini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

texnologik sharoitlarni keng oraliqda o'zgartirib Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 lari bilan MQ YuKFKdan olingan EFKni tozalash kimyosining tadqiqoti;

kremniy birikmalari me'yoriga bog'liq holda Na_2SO_4 , Na_2CO_3 va Na_2HPO_4 bilan EFKni ftordan tozalash jarayonining tadqiqoti;

olingan suspenziyaning qattiq va suyuq fazalarini ajratishning maqbul texnologik omillarini aniqlash;

texnologik sharoitlarning keng oraliqda o'zgartirish va Na_2SiF_6 ga NaOH ni ta'sir ettirib NaF olish;

Na_2SiF_6 ni ishqoriy gidrolizlab va natriy ftoridni ajratib olgandan so'ng hosil bo'lgan eritmadan kalsiy ftorid va Na_2SiO_3 eritmasini olish jarayonining maqbul sharoitlarini aniqlash;

FFChni kislota-termik parchalab, ftorli gazlarni Na_2CO_3 , NaOH yoki NH_4OH bilan absorbsiyalab, ftorli tuzlar olish jarayonini tadqiq qilish;

EFK tarkibidagi past polimerlangan natriy polifosfatni yuvib, EFKni ftordan tozalash bosqichiga beriladigan Na_2HPO_4 ni olish jarayonining tadqiqoti;

ishlab chiqarish model qurilmasida EFKni tavsiya etilgan tozalash usuli bo'yicha sinovdan o'tkazish;

EFKni tozalash, EFKni tozalashning moddiy oqimi, iqtisodiy samarasi va u asosida ftorsizlantirilgan ammos hamda bir vaqtning o'zida Na_2SiF_6 , NaF , CaF_2 va Na_2SiO_3 eritmasini ishlab chiqarishning texnologik sxemasini yaratish.

Tadqiqotning ob'ekti sifatida MQ YuKFK, EFK, fosforkislotali bo'tqa, Na_2SiF_6 , natriy va kalsiy ftoridlari, Na_2SiO_3 eritmasi, gazzimon ammiak, ftorsizlantirilgan ammos, ozuqabop monoammoniyfosfat olingan.

Tadqiqotning predmeti EFKni ftordan tozalash, EFKni ftorsizlantirish va Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NaF , CaF_2 , NH_4F , Na_2SiO_3 va ftorsizlantirilgan fosforli o'g'itlar va monoammoniyfosfat olish hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida kimyoviy (fotokolorimetrik, titrimetrik, kompleksometrik, gravimetrik) va fizik-kimyoviy (rentgenografik, IQ-

spektroskopik, skanerlovchi elektron mikroskopiya) hamda tajriba ma'lumotlarini statistik qayta ishlash usullaridan foydalanilagan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

MQ YuKFKdan olingan EFKni texnologik omillarga bog'liq holda 6F:2Na nisbatda ishqoriy metall tuzlari yordamida ftorsizlantirish jarayoni ishlab chiqilgan; ilk bor SiO₂:F ning turli nisbatlarida ftorsizlantirish, ishqorsizlantirish darajalariga va EFK tarkibiga texnologik omillarning ta'siri qonuniyatlari aniqlangan;

ftordan tozalangan EFKdan qattiq Na₂SiF₆ ni ajratib olishning asosiy texnologik ko'rsatkichlari aniqlangan;

Na₂SiF₆ ni NaOH bilan gidrolizlash, NaF ni Na₂SiO₃ dan ajratish, NaF qoldiqlaridan qo'shimcha tozalash va CaF₂, Na₂SiO₃ eritmalarini olish jarayonlarining asosiy texnologik ko'rsatkichlari aniqlangan;

texnologik ko'rsatkichlarga bog'liq xolda 0,02-0,04 kg/t miqdorida sirt faol moddalar – PAA qo'llanilganda, FFChning quyuyqlashish va filtrlash tezligi mos ravishda 2,3-8,0 va 1,7-1,9 marta ortishi isbotlangan;

konsentrlangan ftorid tuzlari va natriy fosfat suyuqlanmasini olish bilan texnologik ko'rsatkichlarning keng oraliqdagi o'zgarishida FFChning kislotali-termik parchalanish jarayonining maqbul sharoitlari aniqlangan;

ilk bor EFKni ftorsizlantirish jarayonida hosil bo'lgan FFChni kislotali-termik parchalanishining kinetik xususiyatlari keng oraliqli o'zgarishlarda aniqlangan hamda jarayonning tezlik doimiyliklari va faollashuv energiyalari hisoblab chiqilgan;

natriy fosfat suyuqlanmasini EFK eritmasiga o'tkazib olishning maqbul sharoitlari aniqlangan va EFK ni ftorsizlantirishda sirkulyatsion aylanma eritma sifatida foydalanish uchun kislotaga o'tkazilgan natriy fosfat eritmasi olingan;

ftorli tuzlar va Na₂SiO₃ olish bilan FFChni EFK bilan kislotali-termik parchalash natijasida ajralib chiqqan ftorli gazlarni (HF, SiF₄) natriy, ammoniy gidroksidlari va natriy karbonat eritmalarini bilan absorbsiyalash yordamida tozalash usuli ishlab chiqilgan;

MQ YuKFKdan olingan EFKni ftorsizlantirish uchun tashqaridan reagent qo'shmasdan natriy silikat va fosfat eritmalarini siklga qaytarish orqali ftorsizlantirilgan ammos, monoammoniyfosfat, ftorli tuzlar va natriyning silikat hamda fosfatli eritmalarini olishning texnologik sxemalari, moddiy balanslari va ishlab chiqarishning texnologik rejim me'yorlari ishlab chiqilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

EFKni kislotada eriydigan kremniyli – Na₂SiO₃ ishtirokida natriy va kaliy tuzlari bilan ftorsizlantirish hamda Na₂SiF₆ ni ishqoriy gidrolizlab natriy ftorid va silikatlariga qayta ishlash texnologiyasi ishlab chiqilgan;

FFChni kislotali-termik ishlov berib natriy fosfat va silikat, so'ngra toza natriy fosfat olish va ajralib chiqqan ftor gazlarini natriy karbonat, natriy va ammoniy gidroksid eritmalarini bilan ushlab qolish qolish usuli ishlab chiqilgan;

natriy silikat va fosfat eritmalarini siklga qaytarish orqali EFKni ftorsizlantirish texnologiyasining tajriba sinovlari o'tkazilgan, shuningdek «Elektrokimyozavod» QK-AJda ftorsizlantirilgan ammosfos, ftorli tuzlar va Na_2SiO_3 eritmasi tajriba namunalari olingan;

bir texnologik tizimda Na_2SiO_3 ni siklga qaytarish va qo'shimcha ftorli tuzlar olish bilan MQ YuKFKdan tozalangan EFK ishlab chiqarishning kombinatsiyalashgan sxemasi ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi tadqiqotning xulosalari va tavsiyalarining asoslanganligi, olingan moddalarni identifikatsiyalashda zamonaviy, yuqori informatsion fizik-kimyoviy usullari (rentgenografik, IQ-spektroskopik, skanerlovchi elektron mikroskopiya) va kimyoviy tadqiqotlardan foydalanilganligi va ishlab chiqilgan EFKni ftorsizlantirib, fosforli o'g'itlar va ftorli tuzlar olish texnologiyasi, ularning qo'llanishi tajriba-sanoat sinovlarida aprobatsiya qilingan hamda ishlab chiqarishga qo'llanilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati ishqoriy metallar tuzlarini qo'llash bilan EFKni ftorsizlantirish, ishqorsizlantirish darajasini oshirish, texnologik ko'rsatkichlarni yaxshilash orqali oraliq mahsulotni gidrolizlash va ftorli gazlarni ishqoriy eritmalarini bilan tutib qolish orqali ftor miqdorini maksimal kamaytirish kabi texnologik omillar o'rtasidagi o'zaro bog'liqlikning nazariy asoslari ishlab chiqilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati shundan iboratki, ftorsizlantirilgan EFK olishning ishlab chiqilgan samarali texnologiyasi bir vaqtning o'zida sanoat uchun natriy kremneftorid, natriy, kalsiy va ammoniy ftoridlari hamda qishloq xo'jaligiga mo'ljallangan yuqori iqtisodiy samara va qo'shimcha qiymatga ega bo'lgan o'g'it va ozuqabop toza ammoniyfosfat tuzlarini olishga, shuningdek, kimyoviy mahsulotlarni mahalliyashtirishga hamda Respublikamizning ekologik sharoitini yaxshilashga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. MQ YuKFKdan olingan EFKni ishqoriy metall tuzlari bilan ftorsizlantirish texnologiyasini ishlab chiqish bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

Na_2SiO_3 siklga qaytarish orqali MQ YuKFK olingan EFKni ftorsizlantirib, ftorsizlantirilgan EFK va Na_2SiF_6 ishlab chiqarish texnologiyasi «Elektrokimyozavod» QK-AJ da ftorsizlantirilgan EFK ishlab chiqarishda amaliyotda qo'llanilgan («Elektrokimyozavod» QK-AJning 2024 yil 1 maydagi 49-sonli ma'lumotnomasi). Natijada ftorsizlantirilgan EFK va uning asosida ammosfos, ozuqabop monoammoniyfosfat hamda Na_2SiF_6 olish imkonini bergan.

EFKni ftorsizlantirib olingan ftorfosfatli cho'kmani ishqoriy gidrolizlab NaF, CaF_2 va Na_2SiO_3 eritmasini olish texnologiyasi «Elektrokimyozavod» QK-AJ da amaliyotga joriy etilgan («Elektrokimyozavod» QK-AJning 2024 yil 1 maydagi 49-sonli ma'lumotnomasi). Natijada ftorfosfatli cho'kmadan natriy, kalsiy ftoridlari va natriy silikat eritmasi olingan, ulardan oxirgisi EFKni ftorsizlantirish bosqichiga qaytarilib, shu asosida tashqaridan kislotada eriydigan kremniy birikmalarini qo'shmasdan yopiq sikl yaratish imkonini bergan.

ftorfosfatli cho‘kmani kislotali termik parchalab, ftorli tuzlar va natriy fosfat ishlab chiqarish texnologiyasi «Elektrokimyozavod» QK-AJ da amaliyotga joriy etilgan («Elektrokimyozavod» QK-AJning 2024 yil 1 maydagi 49-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, ftorli gazlarni absorbsiyalash orqali natriy, ammoniy va kalsiyning ftorli tuzlari va ftorsizlantirish bosqichiga qaytariladigan natriy fosfat eritmasini olish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 6 ta xalqaro va 25 ta respublika ilmiy - amaliy anjumanlarida muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha 46 ta ilmiy ish chop etilgan. O‘zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya Komissiyasi tomonidan chop etish tavsiya etilgan jurnallarda 15 ta ilmiy maqola, jumladan 6 tasi respublika va 9 tasi xorijiy jurnallarda doktorlik dissertatsiyalari natijalari nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan tashkil topgan. Dissertatsiya hajmi 200 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida ishning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi va vazifalari ko‘rsatilgan, tadqiqot ob’ekti va predmeti tavsiflangan, tadqiqotning ustuvor yo‘nalishlarga muvofiqligi, tadqiqotning dunyo va respublika ilm-fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi ko‘rsatilgan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati keltirilgan, ishlab chiqarishga joriy qilingan, chop etilgan maqolalar va dissertatsiyaning tuzilishi haqida ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning «**Ftorli birikmalar va ftorsizlantirilgan fosforli o‘g‘itlar ishlab chiqarish sohasidagi hozirgi holat**» nomli **birinchi bobida** adabiyotlar sharhi keltirilgan bo‘lib, unda fosfatli va ftorli xomashyoning zaxiralari, xususiyatlari va qo‘llanilish sohasi, ekologik jihatlari berilgan. Fosfat xomashyosini qayta ishlashda ftorning tarqalishi va ftor birikmalarini ajratish usullari to‘g‘risida ma’lumot berilgan. Ftorli tuzlarni EFKdan ajratishni asoslaydigan fizik-kimyoviy tizimlar haqidagi bilimlar chuqur tahlil qilindi. EFKni ftorsizlantirib, ftorsizlantirilgan fosforli o‘g‘itlar va natriy, kalsiy, ammoniylarning ftorli tuzlarini ishlab chiqarishning asosiy usullari batafsil o‘rganildi.

Ilmiy adabiyotlar tahlili MQ YuKFKdan olingan EFKni tozalab va shu asosda turli xil foydali mahsulotlarni olish texnologiyasini yaratish zarurligini tasdiqlaydi.

Dissertatsiyaning «**Ekstraksiyon fosfat kislotasini ftorsizlantirishning fizik-kimyoviy jarayonlarini o‘rganish**» nomli **ikkinchi bobida** tadqiqot ob’ektlarning xarakteristikalarini, tajriba va sinovlarda qo‘llaniladigan tahlil usullari berilgan, hamda MQ YuKFKni sulfat kislotali parchalanishi asosida EFKni ftordan tozalash jarayonlari keltirilgan. Tadqiqot ishlarida quyidagi tarkibdagi EFK ishlatilgan, og‘ir.%. P_2O_5 - 21,05; CaO - 0,25; MgO - 0,94; Al_2O_3 - 1,13; Fe_2O_3 - 1,10; F - 1,23;

SO₃ - 3,57; R₂O - 0,17; SiO₂ - 0,18. Ftorni Na₂SiF₆ shaklida cho'ktirishda Na₂SO₄; Na₂HPO₄, Na₂CO₃ va Na₂SiO₃ tuzlari ishlatilgan.

Tajribalar silindrsimon kvarts shisha reaktorida o'tkazildi, reaktor ichida aralastirgich joylashgan bo'lib, 70°C haroratda tajriba 45 daqiqa davomida olib borildi, olingan qattiq fazani 30°C haroratda ikki soat davomida cho'ktirildi.

Na₂SiF₆ ni Na₂SO₄, Na₂HPO₄ va Na₂CO₃ lar bilan cho'ktirishda ularning me'yori 2Na:6F nisbatga nisbatan hisoblab chiqildi. Na₂SiF₆ hosil bo'lishi uchun ftorsizlantiruvchi reagentlarning me'yori (N,%) stexiometrik miqdorga nisbatan 100-200 % oralig'ida olib borildi.

Na₂SO₄ va Na₂HPO₄ me'yorining ftorsizlanish darajasi va EFKni kimyoviy tarkibiga ta'siri tadqiqot natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Ftorsizlantirilgan EFK tarkibining natriy tuzlari me'yoriga bog'liqligi

N, %	Tozalangan EFK tarkibi, miq. %											
	Cho'ktiruvchi reaktiv – Na ₂ SO ₄			γ _{ftors.} , F, %	Cho'ktiruvchi reaktiv – Na ₂ HPO ₄			γ _{ftors.} , F, %	Cho'ktiruvchi reaktiv – Na ₂ CO ₃			γ _{ftors.} , F, %
	P ₂ O ₅	F	Na ₂ O		P ₂ O ₅	F	Na ₂ O		R ₂ O ₅	F	Na ₂ O	
100	20,98	0,817	0,607	32,43	21,76	0,758	0,575	37,30	20,97	0,804	0,360	33,03
120	20,92	0,806	0,730	33,34	21,85	0,740	0,695	38,79	20,93	0,793	0,416	33,88
140	20,87	0,776	0,843	35,81	21,93	0,725	0,816	40,02	20,88	0,783	0,502	34,73
160	20,82	0,751	0,958	37,88	22,02	0,719	0,940	40,53	20,84	0,763	0,611	36,42
180	20,76	0,733	1,076	39,38	22,10	0,715	1,066	40,87	20,77	0,742	0,739	38,12
200	20,70	0,722	1,196	40,29	22,19	0,708	1,189	41,44	20,72	0,733	0,836	38,96

Cho'ktiruvchi sifatida Na₂HPO₄ ishlatilganda Na₂SO₄ ga nisbatan ftorsizlanish darajasi yuqoriroq bo'ladi. Chunki cho'ktiruvchi reaktiv tarkibida fosfat ionlari mavjudligidadir. Bir vaqtning o'zida Na₂HPO₄ qo'llaganda P₂O₅ miqdori 21,76 dan 22,19% gacha oshadi, Na₂SO₄ va Na₂CO₃ qo'llaganimizda 20,98 dan 20,70 % gacha va 20,07 dan 19,61 % gacha mos ravishda kamayadi. EFKlarni ftordan tozalash uchun Na₂SO₄, Na₂HPO₄ va Na₂CO₃ dan foydalanganda natriyning me'yori natriy oksidiga nisbatan hisoblanganda ftorsizlantirilgan kislotada 0,607 dan 0,722 % gacha; 0,758 dan 0,708 % gacha; 0,804 dan 0,733 % gacha mos ravishda ortadi.

Ftorsizlantirish jarayonining kinetikasini o'rganish shuni ko'rsatadiki, cho'ktiruvchi sifatida Na₂SO₄ va Na₂HPO₄ ishlatilganda, kislotada qolgan ftorning ulushi mos ravishda 10 daqiqada 0,806 - 0,771 %, 30 daqiqada 0,776 - 0,738 % va 60 daqiqada 0,756 - 0,717 % oralig'ida bo'ladi.

EFKni ftorsizlanish darajasiga jarayonning harorati sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Haroratning ortishi bilan EFKni ftorsizlanish darajasi ortadi, bu natriy tuzlarining Na₂SiF₆ bilan kimyoviy ta'sirlashish tezligining ortishi bilan izohlanadi.

Cho'ktiruvchi sifatida Na_2SO_4 ishlatilganda harorat 20 dan 80°C gacha oshganda EFKni ftorsizlanish darajasi 34,58 dan 37,73 % gacha, ishqorsizlanish darajasi -664 dan -647 % gacha ortadi. Cho'ktiruvchi sifatida Na_2HPO_4 qo'llanilganda esa ftorsizlanish darajasini 41,53 dan 44,09 % gacha, ishqorsizlanish darajasini - 631 dan - 610% gacha ortadi. Shunday holat cho'ktiruvchi sifatida Na_2CO_3 ishlatganimizda ham kuzatiladi. So'ngra cho'ktiruvchi me'yoring FFCh kimyoviy tarkibiga ta'siri o'rganildi (2-jadval).

2-jadval

Cho'ktiruvchi reaktiv me'yoring FFCh kimyoviy tarkibiga ta'siri

№	Me'yor, %	Cho'ktiruvchi reaktiv nomi	Kimyoviy tarkibi, og'ir. %					Na_2SiF_6 , og'ir.%
			Na_2O	F	SiO_2	CaO	SO_3	
1	100	Na_2SO_4	31,05	54,19	29,25	3,16	4,29	91,28
2	125		30,05	53,37	28,30	4,11	5,68	89,43
3	150		28,73	49,92	27,02	5,41	7,65	84,38
4	200		25,10	43,27	23,51	9,00	12,77	73,61
5	100	Na_2HPO_4	32,42	60,51	31,86	0,10	0,16	99,48
6	125		32,74	61,20	31,98	0,26	0,57	98,96
7	150		32,66	61,02	31,58	0,36	0,71	98,68
8	200		32,52	60,96	31,46	0,49	0,90	98,28

2-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, Na_2SO_4 me'yori ortishi bilan cho'kmadagi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning miqdori ortadi, bundan tashqari, cho'ktiruvchi me'yorini har 25 % ga oshirganimizda, SO_3 miqdori nisbiy 4,5 % oshadi, Na_2SO_4 me'yori 200 % bo'lganda bu ko'rsatgich 12,56 % teng.

Cho'ktiruvchi reagentning steoximetrik me'yori 100 % bo'lganda Na_2SO_4 (Na_2SiF_6 - 91,28 %) ga qaraganda Na_2HPO_4 (Na_2SiF_6 - 99,48 %) ishlatilganda cho'kmada Na_2SiF_6 miqdori ko'proq bo'ladi, bu sulfat va kalsiy ionlarining o'zaro ta'sirlashib hosil qilgan gipsning Na_2SiF_6 bilan birga cho'kmaga tushishi bilan izohlanadi.

Cho'ktiruvchi sifatida Na_2CO_3 ishlatilganda ham cho'kma tarkibida Na_2SiF_6 miqdori (99,36 %) yuqori bo'ladi. FFCh fizik-kimyoviy analiz natijalari ham Na_2SiF_6 ga tegishli sohalarini yorqin ko'rsatdi. Bu ko'rsatgichlarni energodispers va IQ-spektroskopik tahlillar ham ko'rsatib turibdi. Ftorsizlanish jarayonining maqbul texnologik ko'rsatgichlari o'rnatildi: N (me'yor) - Na_2SO_4 ; Na_2HPO_4 va Na_2CO_3 - 120-130%, $t_{\text{ftors.}}$ - $60-80^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{ftors.}}$ - 30-45 daqiqa, $t_{\text{erit. tin.}}$ - $25-30^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{erit. tin.}}$ - 20 daqiqadan kam emas.

Biroq, yuqorida keltirilgan tajribalar shuni ko'rsatdiki, Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 va Na_2CO_3 lar bilan MQ YuKFKdan olingan EFKni ftorsizlanish darajasi nisbatan past va natriy tuzlarining me'yori 200 % bo'lganda kislotada qolgan ftorning miqdori 0,71 % dan kam bo'lmas ekan. Ftorni cho'ktirish darajasining pastligiga sabab,

dastlabki EFK tarkibida kislotada eriydigan kremniyning miqdorini kamligi, ya'ni uning miqdori 0,13 % dan oshmaydi. Bu ftor ionlarini Na_2SiF_6 holida bog'lash uchun yetarli emas.

Shuning uchun keyingi tadqiqotlarimizda ftorsizlanish darajasini oshirish va jarayon ko'rsatkichlarini yaxshilash uchun cho'ktiruvchi sifatida kislotada eriydigan shakldagi SiO_2 va Na_2SiO_3 dan foydalanildi. SiO_2 me'yori 6F: SiO_2 nisbatga muvofiq olingan. SiO_2 ning umumiy miqdori Na_2SiF_6 ni hosil qilishga nisbatan hisob qilingan.

Texnologik ko'rsatkichlar SiO_2 qo'shilmagandagi tajribalar bilan bir xil olindi. Tadqiqot natijalaridan kelib chiqib, SiO_2 ishtirokida (6F: SiO_2 – 100 %) Na_2SO_4 va Na_2HPO_4 larning me'yori 100 dan 140 % gacha oshirilganda ftorsizlanish darajasi 53,65 va 53,21 dan 80,28 va 81,10 % gacha mos ravishda ortadi (3-jadval).

3-jadval

SiO_2 ishtirokida natriy tuzlarining umumiy miqdorining ftordan tozalangan EFK tarkibiga ta'siri

ΣN , %	Tozalangan EFK tarkibi, miq. %									
	Cho'ktiruvchi reaktiv – Na_2SO_4			γ_F , % nis.	γ_{Na} , % nis.	Cho'ktiruvchi reaktiv – Na_2HPO_4			γ_F , % nis.	γ_{Na} , % nis.
	P_2O_5	F	Na_2O			P_2O_5	F	Na_2O		
100	20,968	0,556	0,463	53,65	-290	21,714	0,561	0,319	53,21	-168
120	21,002	0,283	0,444	76,48	-303	21,909	0,263	0,330	78,12	-178
130	20,983	0,248	0,489	79,38	-312	21,961	0,237	0,404	80,30	-240
140	20,955	0,238	0,546	80,28	-360	22,006	0,228	0,458	81,10	-286
160	20,897	0,225	0,667	81,28	-462	22,095	0,213	0,585	82,30	-393
180	20,841	0,208	0,784	82,68	-561	22,184	0,197	0,712	83,71	-499
200	20,783	0,196	0,904	83,68	-662	22,272	0,182	0,834	84,90	-603

Cho'ktiruvchi komponent me'yorining yanada oshirilishi ftorsizlanish darajasini mos ravishda 80,28 va 81,10 dan 83,68 va 84,90 % gacha biroz oshishiga olib keladi. Na_2HPO_4 qo'llaganda EFKni ftorsizlanish darajasi nisbatan ko'proq ortadi. Na_2SO_4 va Na_2HPO_4 larning me'yori 110 dan 160 % gacha oshirilganda u mos ravishda 53,65 dan 81,28 gacha va 53,21 dan 82,30 % gacha ortadi. EFKni ftorsizlanish darajasi Na_2HPO_4 qo'llanilganda Na_2SO_4 ishlatilgandagiga nisbatan o'rtacha 1,40 % ga ko'proq. EFK tarkibidagi P_2O_5 miqdorining ortishi SiO_2 ishtirokisiz jarayon bilan bir xil qonuniyatga asoslangan. Tadqiqot natijalariga ko'ra dastlabki EFK tarkibidagi ftor bilan Na_2HPO_4 va Na_2SO_4 ta'sirlashish vaqti o'rganilganda, ftorning asosiy qismi 30 daqiqa ichida reaksiyaga kirishib, Na_2SiF_6 holida bog'lanar ekan. Umumiy miqdoriga nisbatan olinganda Na_2SO_4 qo'llanilganda 78,70 % va Na_2HPO_4 - 79,43 % ftor bog'lanadi. Na_2SiO_3 ishtirokida EFKni Na_2CO_3 bilan ftorsizlantirilganda ham xuddi shunday qonuniyat kuzatiladi.

EFKni ftorsizlanish va ishqorsizlanish jarayoniga komponentlarning kimyoviy o‘zaro ta’sirlashish haroratining ta’siri katta ahamiyatga ega. Dastlabki EFKning Na_2SO_4 va Na_2HPO_4 bilan kimyoviy reaksiyasi haroratini 20 dan 80°C gacha oshirilganda, ftorsizlanish darajasi mos ravishda 74,67 dan 81,78 % gacha va 76,18 dan 82,08 % gacha ortadi. Haroratning oshishi bilan bu ko‘rsatgichlarni oshishi kinetik qonuniyatlar bilan izohlanadi. Haroratni ortishi va ta’sir etuvchi reagentlarni shiddatli aralashtirish natijasida kimyoviy jarayonning tezligi ortadi. EFKni SiO_2 ishtirokida natriy tuzlari bilan ftorsizlantirish davrida jarayonning aralashtirish davomiyligi va haroratga ta’siri, harorat va suspenziyaning cho‘kish vaqti EFKni ftorsizlanish darajasiga bog‘liqligi o‘rganildi va ularning maqbul sharoitlari aniqlandi.

Tadqiqotlarda Na_2SiO_3 miqdori (me’yori) Na_2SiF_6 hosil bo‘lishiga nisbatan hisob qilindi, natriyli tuzlarning umumiy me’yori esa ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) – 100-200 % olindi, HF ni bog‘lash uchun Na_2SiO_3 – 100-105 % me’yorda olindi. Na_2SiO_3 olish uchun SiO_2 ning har qanday miqdorida natriy ionlarining umumiy me’yori 100 dan 140 % gacha oshirilganda, EFKni ftordan tozalash darajasi 100; 120 va 140 % umumiy me’yorlarda mos ravishda 63,47 dan 65,37 gacha, 61,75 % dan 78,03 % gacha va 76,58 dan 73,82 % gacha ortadi.

Ishqorsizlanish darajasining o‘zgarishi ham o‘xshash, uning ko‘rsatgichi natriy ionlarining umumiy me’yori 100 % bo‘lganda ishqorsizlanish darajasi mos ravishda -51,35; -42,42; -53,81 % dan -356,61; -361,47; -367,81 % gacha tez kamayadi. Bu qonuniyatning sababi EFKni NaOH bilan kimyoviy ta’sirlashishi natijasida natriy ionlarining konsentratsiyaning oshishidir. Natriy ionlarining umumiy me’yorining ortishi kislotada tarkibida P_2O_5 , F va Na_2O lar miqdorining sezilarli darajada oshishiga olib kelmaydi. Bunda EFK ftorsizlanish darajasi deyarli bir xil bo‘lib, ishqorlanish darajasining keskin o‘sishi davom etadi. Masalan, natriy ionlarining umumiy me’yori 140 dan 200 % gacha ortishi bilan mos ravishda ishqorlanish darajasi -134,18; -136,3; -141,34% dan -356,61; -361,47; -367,81 % gacha kamayadi.

Na_2SiO_3 miqdori stexiometrik me’yordan oshganda ftorsizlanish darajasi kamayishi mumkin. Bu EFKning Na_2SiF_6 bilan to‘yinishini ortib borishiga bog‘liq. Bu holda juda kichik zarrachali cho‘kma hosil bo‘lib, ikki soatda ham to‘liq cho‘kmaydi. Na_2SiO_3 me’yorini ortishi bilan cho‘kma gelsimon holatda hosil bo‘ladi, uni esa qiyinchilik bilan ajratib olinadi.

Yuqorida keltirilgan omillar Na_2SiO_3 miqdorini stexiometrik me’yordan oshirmaslik kerak degan xulosaga olib keladi. Natriy ionlarining umumiy me’yorini 120-140 % etib qabul qilindi.

Na_2SiO_3 ishqoriy eritmasining EFK bilan kimyoviy reaksiyasi davomiyligining ftorsizlanish, ishqorlanish darajasi va EFK tarkibiga ta’sirini aniqlash bo‘yicha tadqiqotlar o‘tkazildi. Jarayon davomiyligining oshishi bilan ftorsizlanish darajasi ortadi, bu komponentlarning kimyoviy reaksiyaga ta’sirlashish vaqtining oshishi bilan izohlanadi. 30 daqiqa ichida kimyoviy reaksiya deyarli tugaydi.

Na_2SiO_3 ning EFK bilan kimyoviy reaksiyasining haroratga bog‘liqligini aniqlash uchun tadqiqot ko‘rsatgichlari quyidagicha: natriy ionlarining me‘yori - 130%, aralashirish davomiyligi - 30 daqiqa, cho‘ktirish davomiyligi - 120 daqiqa, cho‘ktirish harorati - 30°C (4-jadval).

4-jadval

EFK tarkibi, ftordan tozalanish va ishqorlanish darajalariga haroratning bog‘liqligi

№	Harorat, °C	Jarayon bosqichi	EFK kimyoviy tarkibi, miq. %			γ_F , % nis.	γ_{Na} , % nis.
			P_2O_5	F	Na_2O		
1	40	Ftorsizlanish darajasi	20,286	0,266	0,343	76,20	-105,22
2	60		20,300	0,226	0,321	79,89	-92,00
3	80		20,306	0,210	0,312	81,39	-86,60
1	20	Cho‘ktirish jarayoni	20,308	0,203	0,308	81,99	-84,43
2	40		20,291	0,252	0,335	77,56	-100,35
3	60		20,231	0,424	0,432	61,67	-157,33

Haroratni 40-80°C oralig‘ida, har safar 50, 60, 70 va 80°C ga oshirilganda ftorsizlanish darajasi bir tekis va doimiy ravishda ortib boradi. Bundan shuni xulosa qilish mumkinki, ftorsizlanishni nisbatan yuqori haroratlarda amalga oshirish maqsadga muvofiqdir va bu tozalanish uchun yetkazib beriladigan EFKni isitish zarurligini bildiradi, ya‘ni qo‘shimcha energiya xarajatlari paydo bo‘ladi. Shu munosabat bilan jarayonni EFKdan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ni kristallanishi va cho‘ktirish haroratida 60-70°C da o‘tkazishni tavsiya qilish mumkin.

Natriy ionlari me‘yori -130%, cho‘ktirish harorati - 30°C bo‘lganda EFKning tarkibi va ftorsizlanish darajasini cho‘ktirish jarayonining davomiyligiga bog‘liqligini aniqlash bo‘yicha tajribalar o‘tkazildi. EFKni ftorsizlantirishda eng qiyin jarayonlardan biri Na_2SiF_6 ni ajratib olish hisoblanadi, chunki u kichik kristallar shaklidagi solishtirma yuzasi yuqori darajada rivojlangan zarrachalar shaklida cho‘kadi.

Tindirish va filtrlash jarayonlarini jadallashtirish maqsadida EFK tarkibidagi erkin sulfat kislotasini fosfat xomashyosi bilan o‘zaro ta‘siri natijasida hosil bo‘lgan cho‘kma - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qo‘llanildi. Natijada hosil bo‘lgan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning kristall zarrachalari nisbatan EFKda mavjud bo‘lgan CaF_2 , $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, Na_2SiF_6 va SiO_2 zarrachalariga qaraganda katta o‘lcham va zichlikka ega, shuning uchun ushbu kristallar cho‘kish vaqtida kichik zarralarni bog‘lab cho‘kmaga tushishini tezlashtiradi. Suspenziya 75-80 kPa vakuumda 120 mikron g‘ovaklikdagi Shotta filtrida filtrlangan. Filtrlash davomiyligi cho‘kindi yuzasining ko‘rinishi bilan belgilandi.

Fosforit va natriy tuzlari eritmasi bo'lmaganda dastlabki EFK yuqori tezlikda tiniydi, ammo kislotaning yuqori qismi yomon ajraladi va uzoq vaqt davomida tiniydigan, ko'p miqdorda mayda loyli zarralarni o'z ichiga oladi. EFK:fosforit xomashyosi - 100:(0,6-1,2) massa nisbatlarida SO_3 hosil bo'lishiga stexiometrik me'yorga nisbatan MQ fosforitidan $N_{f.x.}-50\%$ dan qo'shilganda kislotadagi cho'kmay qolgan maulliq zarrachalar tarkibini keskin - deyarli ikki martaga kamaytiradi.

Fosforitsiz fazalarni ajratish juda tez sodir bo'lishiga qaramay, dastlabki EFK tarkibida loyli zarrachalar bilan aralashgan Na_2SiF_6 ning yaxshi filtrlanmagan kichik dispersli cho'kmasi hosil bo'ladi. Cho'kma miqdori 0,2-0,3 % dan oshmasa ham asosiy qismi eritma bir kun va undan ko'proq vaqt davomida loyqa bo'lib turadi. Bunday cho'kmaning tezligi $110,12 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{soat}$ dan oshmaydi. Natriy fosfat va silikat eritmaları bilan birga SO_3 ni bog'lash uchun stexiometrik me'yor bo'yicha MQ fosfat xomashyosidan 75-100 % qo'shilsa, ftorsizlanish darajasi nisbatan 7-10 % va sulfatsizlanish 70-90 % gacha ortadi. Fosforit qo'shilmaganga nisbatan fosforit qo'shilganda filtratsiya tezligi 1,5 marta ortadi. Suspenziyadagi S:Q fazalar nisbati (16,5-14,1):1 bo'lishiga qaramay, suyuq faza shaffof, loyqa saqlamaydi. Quyqa qismining maqbul S:Q fazalar nisbati (7,0-7,4):1 ga teng bo'lib, cho'kmani qo'shimcha ishlov bermasdan natriy fosfat eritmasiga va konsentrlangan ftorli gazlarga qayta ishlash imkonini beradi.

Jarayonning kinetikasini o'rganish shuni ko'rsatadiki, bir xil sharoitda $\Sigma Na_2O:\Sigma F$ 0,4:1 dan (1,5-2):1 gacha oshirganimizda cho'kmani bir vaqtning o'zida zichlashishi bilan filtrlanish tezligi sezilarsiz ortadi. Dekantatsiya va filtrlash jarayonining yaxshilanishi cho'kma tarkibidagi Na_2SiF_6 miqdorini oshishi bilan tavsiflanadi, u yaxshi mikrogranulametik xususiyatlariga ega hisoblanadi.

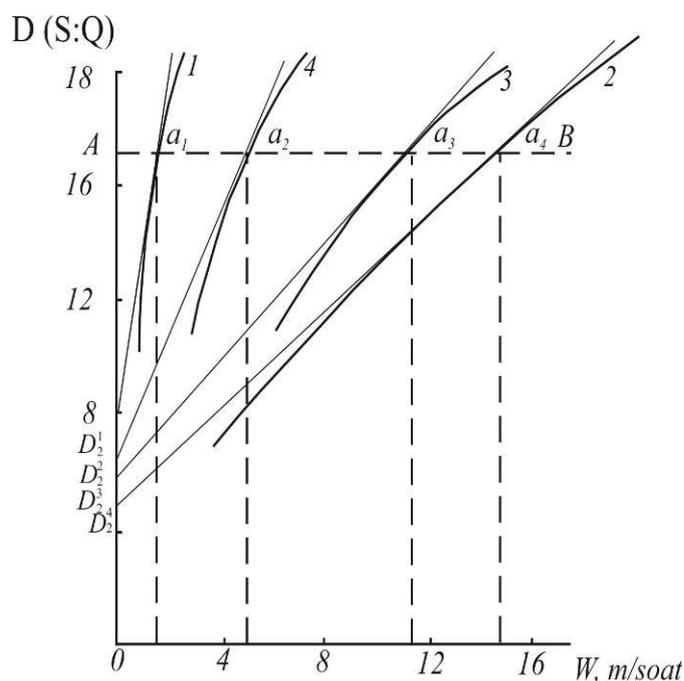
Haroratning qattiq fazani cho'kish tezligiga ta'sirini o'rganish shuni ko'rsatdiki, haroratni 20-50°C oralig'ida o'zgarishi bilan natriyning fosfat va silikat eritmaları ishlatilganga qaraganda tezligi nisbatan ozroq oshishi kuzatiladi. Harorat 50°C da qattiq fazaning katta qismi birinchi 35-40 daqiqada, 20°C da – 2,3-2,8 soatda cho'kadi. Ftorsizlanish va sulfatsizlanish darajalari mos ravishda 75-89 va 70-95 % bo'lganda qattiq faza hosil bo'lishining maksimal tezligi 3 m/soat kuzatiladi. Biroq, maqbul texnologik ko'rsatgichlarda ham EFK ftorsizlantirish jarayonida hosil bo'lgan qattiq fazaning cho'kish tezligi 2,0 m/s yuqori emas, bu tindirgichning yuzasi va hajmining oshishiga va jarayon samaradorligining pasayishiga olib keladi.

Qattiq fazalarni cho'ktirish jarayonini maqsadga muvofiq usullaridan biri bu sirt faol moddalarni (SFM) qo'llashdir, ularning ta'siri polimer va qattiq faza molekulari orasidagi adsorbsion jarayon bo'lib, natijada katta massa va kichikroq hajmli zarralar paydo bo'ladi, bu fazalarni ajratish tezligini oshiradi.

Yuqoridagilar asosan quyida quyqani SFM ishtirokida, bir vaqtning o'zida ma'lum bir miqdorda fosforit qo'shib Na_2HPO_4 (yoki Na_2CO_3) bilan EFKni ftorsizlantirish va sulfat ionlaridan tozalash bo'yicha tadqiqot natijalari keltirilgan.

Tadqiqot tajribalari shuni ko'rsatdiki, qo'shimchalar sifatida flokulyatsion vositalardan foydalanish samarali hisoblanadi, kislotali muhitda barqaror bo'lgan shunday polimerlardan poliakrilamid (PAA), elektrod sanoatining sulfatlangan mahsulot chiqindisi (SM-ESCh) va uning monometanolamin bilan tuzlari (SM-ESCh-MEA) bo'lib, ular ichida samaradorligi yuqori bo'lgani PAA hisoblanadi.

Tadqiqot natijalariga ko'ra cho'kmaga tushishning dastlabki tezligi har xil S:Q fazalar nisbatlarda va turli SFM w ning D ga (S:Q) bog'liqligi ko'rilgan. Ko'rsatgich D_z (ko'rsatgich S:Q quyuuq qismida) maksimal cho'ktirish maydoni hisoblash quyidagi formula bo'yicha $F_{\max} = \frac{D_i - D_z}{w_s}$, 1-rasmda ko'rsatilganidek, grafik usul bilan topilgan.



1-rasm. Suspenziyadan qattiq fazani cho'ktirish S:Q faza nisbati va SAM turiga bog'liqligi. 1-SFMsiz; 2-PAA; 3-SM-MSCh-MEA; 4-PAA- SM-MSCh-MEA (1:1).

fazalar nisbatini (5,2-6,2):1 gacha o'zgartiradi. Ftorsizlantirilgan quyqaning fizik-kimyoviy xususiyatlarini va filtrlash jarayonining ko'rsatgichlarini o'rganish, EFKni tozalash vaqtida hosil bo'lgan quyqaning zichligi va qovushqoqligini tadqiq qilish shuni ko'rsatdiki cho'kma (α_T) miqdorining ortishi bilan, turli haroratlarda quyqaning zichligi keskin ortadi.

S:Q = 25:1 bo'lganda S:Q fazalar 3:1 bo'lganga nisbatan 91-158 kg/m³ kam. Qattiq fazaning ulushi 3,85 dan 25 % gacha o'sishi bilan suspenziyalarning qovushqoqligi deyarli to'g'ri chiziq bo'ylab o'zgaradi.

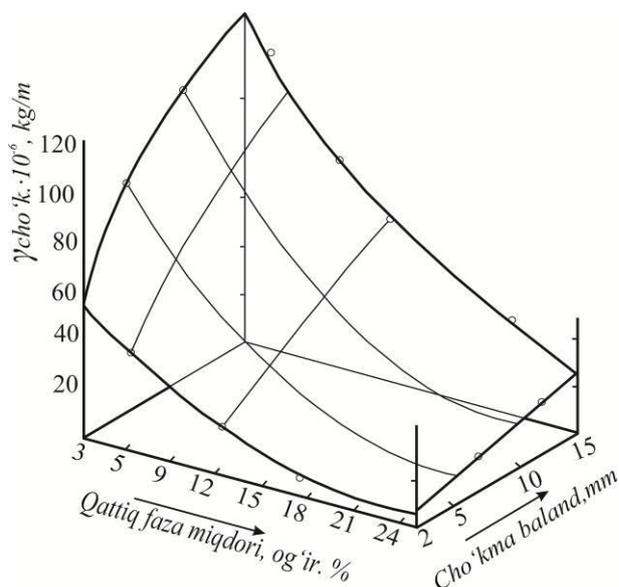
Cho'ktirish jarayonida SFMlarning qo'shilishi turli SFM uchun cho'ktirish tezligini 1,7 dan 4,9-14,6 m/soatgacha keskin oshirish va o'ziga xos cho'kma yuzasini 2,5-6,8 barobar kamaytirish imkonini beradi.

PAA va SM-ESCh-MEA qo'llanilganda eng yaxshi natijalarga erishildi, qo'shimcha suspenziya tarkibidagi $F_{\text{cho'k}}$ 4,14 dan 0,61 gacha va 4,14 dan 0,76 m²·s/t mos ravishda kamaytiradi.

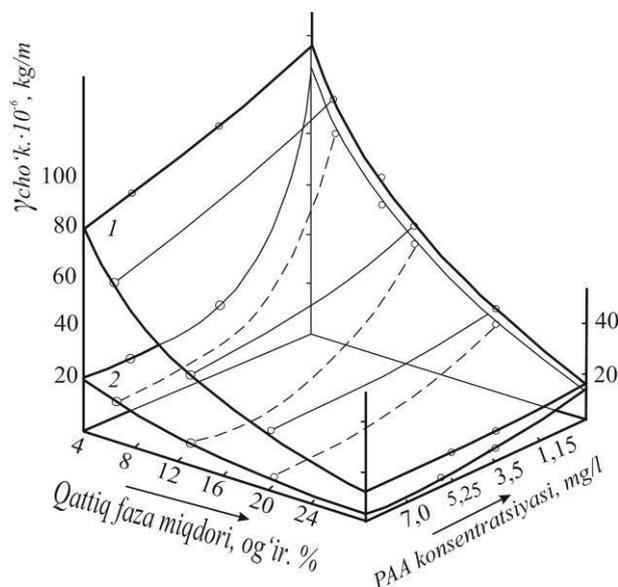
PAA, SM-ESCh-MEA va PAA- SM-ESCh-MEA 2-3,5 mg/l miqdorda qo'shimchalar qo'shilganda qattiq fazaning cho'kishini 2,8-8,6 marta oshiradi cho'kish yuzasini 2,5-6,8 marta kamaytiradi quyuuq massadagi S:Q

Haroratning 20 dan 50°C gacha ortishi η ni (2-5) MPa s kamayishiga olib keladi. Tenglama asosida $\gamma_{cho'k} = \frac{2\Delta P(1-mX)}{K\mu X}$ tadqiqot natijasida olingan $\gamma_{cho'k}$ qiymatlari 2 va 3 rasmlarda o'z ifodasini topgan.

Xuddi shu sharoitda SFMSiz suspenziyalarni filtrlashda qattiq fazaning qarshiligi maksimal cho'kma miqdoriga bog'liq bo'lib, ularning ko'payishi 4,80 dan 15% gacha turli xil qarshilikni uch marotabadan ko'proq pasayishiga olib keladi. Bu ko'rsatkich 25% ga oshirilganda, bog'liqlik bir muncha kamayishiga olib keladi $\eta_{cho'k}$ va ΔP gacha (20-7) $\cdot 10^6$ kg/m. Bosim farqi va cho'kindi qatlamining balandligi oshishi bilan suspenziyadagi S:Q fazalar nisbatining ta'siri qattiq faza tarkibining funksiyasi saqlanib qoladi.



2-rasm. Cho'kmaning solishtirma qarshiligining qatlam balandligiga va quyqadagi cho'kma miqdoriga bog'liqligi. ΔP – 40 kPa.



3-rasm. Suspenziyadagi qattiq faza tarkibi va PAA ni cho'kindining solishtirma qarshiligiga ta'siri. ΔP , kPa: 1 – 40, 2 – 80.

Cho'kma qatlamining balandligi va doimiy texnologik ko'rsatkichlarning oshishi bilan solishtirma qarshilik kuchayadi. Ammo shu bilan birga, cho'kma qatlami balandligining o'zgarishiga mutanosib bo'lmagan $\eta_{cho'k}$ ning ortishi kuzatiladi. Shunday qilib, xulosa qilish mumkinki, EFKni sulfatsizlantirish va ftordan tozalash natijasida olingan qattiq faza past siqilishga ega.

Filtrlashdan oldin suspenziyaga PAA qo'shish $\gamma_{cho'k}$ kamayishiga, ayniqsa, ΔP ko'tarilganda yanada kamayishiga olib keladi (2-rasm). PAA konsentratsiyasini 0 dan 3,5 mg/l gacha oshirsak fazalar nisbati S:Q = 7:1 bo'lganda $\gamma_{cho'k}$ ning kamayishiga olib keladi. Qiymalari $\Delta P = 40$ kPa va $h_{cho'k} = 10$ mm bo'lganda 39,3 dan 35,1 $\cdot 10^6$ kg/m gacha, $\Delta P = kPa$ bo'lganda 36,9 dan 9,4 $\cdot 10^6$ kg/m gacha, ya'ni 4 martagacha kamayadi. Qattiq faza konsentratsiyasining pasayishi bilan PAA ta'siri kuchayadi va ayniqsa bosim farqining oshishi bilan seziladi. PAA

konsentratsiyasining 3,5 dan 7,0 mg/l gacha oshishi bilan $\gamma_{\text{cho'k}}$ ning kichik o'zgarish PAAning maqbul konsentratsiyasi mavjudligini ko'rsatadi, bunda cho'kmaning solishtirma qarshiligi minimal qiymatga yetadi. Qo'shimcha ravishda PAA miqdorining oshirilishi filtrlash jarayonini tezlashtirmaydi. PAA konsentratsiyasining oshishi bilan salbiy qiymatga ega bo'lgan siqilish koeffitsienti pasayadi. Bu bosimning farqi katta bo'lganda va filtrlash unumdorligi yuqori bo'lganda ΔP ortishi bilan cho'kmaning kamroq siqilishini ko'rsatadi.

Shunday qilib, qo'shimcha MQ YuKFK ishtirokida natriyning silikat va fosfat tuzlari yordamida EFKni ftorsizlanish va sulfatsizlantirish jarayonida hosil bo'lgan suspenziyani filtrlashni o'rganishda jarayonning maqbul texnologik omillari aniqlandi: S:Q nisbati 7:1 kam emas, bosim farqi - ΔP -70-80 kPa, quyqa tarkibidagi PAA - 2,0-3,5 mg/l, filtr materiali ustidagi qattiq faza qatlaminin o'lchami - 0,01 m, ushbu parametrlarga ega filtrlarning ishlab chiqarish quvvati $5-7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2$. Olingan ma'lumotlar sanoatda keng qo'llaniladigan an'anaviy filtrlash tizimlaridan foydalangan holda filtrlash orqali suspenziyalarni ajratish jarayonini amalga oshirish imkoniyatini ko'rsatadi.

So'ng, FFCh suspenziyasini filtrlash, quyuqlashtirish, qattiq zarrachalar cho'kishini PAA ishtirokida va ishtirokisiz texnologik omillarga ta'siri o'rganildi. Quyqa qalinlashishi va qattiq fazani filtrlash ko'rsatgichlari cho'ktiruvchi eritmasining tarkibiga va $\text{Na}_2\text{O}:\text{F}$ nisbatiga juda bog'liq. EFKni natriy silikat bilan tozalashda cho'ktirish tezligiga va quyqa filtrlanishiga PAA ishtirokida va ishtirokisiz texnologik omillariga ta'siri to'g'risida olingan ma'lumotlar 5-jadvalda keltirilgan ($N_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$ -100%, $\Delta P = 70-80 \text{ kPa}$, $h_{\text{q.qat.}} - 0,01 \text{ m}$).

5-jadval

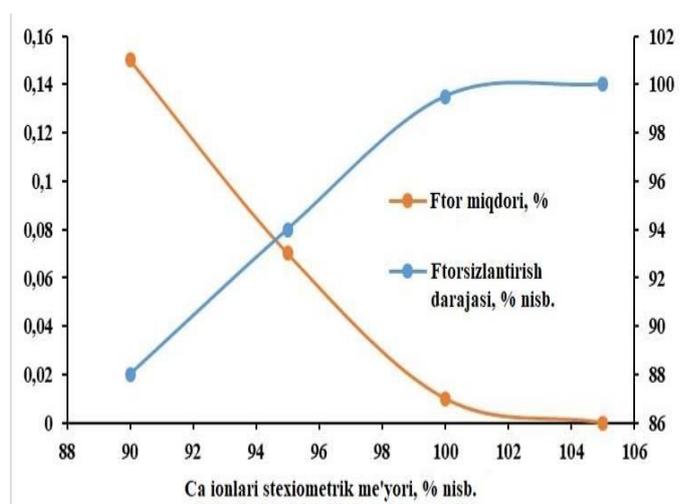
EFKni natriy silikat bilan tozalash paytida quyqaning filtrlanish va cho'ktirish tezligiga texnologik omillarning ta'siri ($N_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$ -100%)

Taj. raqami	Na^+ umumiy me'yori, %	Tiniq qatlam balandligi, % nis.	Cho'ktirish tezligi, m/s	Dastlabki suspensziya S:Q nisbati	Quyuc suspensziya S:Q nisbati	100 g EFK nis. cho'kma chiqishi	Filtrlanish tezligi, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
1	100	81,64	7,266	85,69	7,91	1,32	289,5
2	120	84,57	9,562	71,57	7,54	1,59	320,1
3	140	85,55	10,773	68,53	7,19	1,69	351,9
4	160	86,21	11,725	67,54	6,80	1,71	385,2
5	180	86,48	12,422	67,34	6,40	1,72	412,4
6	200	86,66	12,629	67,19	6,26	1,72	441,2

Quruq cho'kmaga nisbatan hisoblaganda filtr qurilmasining unumdorligi 300-400 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{soat}$ ni tashkil qiladi. Ishlatilgan SFM moddalar ichida samaraliroq va arzoni PAA hisoblanadi, undan foydalanganda (0,02 kg/t) quyultirilgan suspenziyaning filtrlash tezligi o'rtacha 1,6-1,8 marotaba ortadi.

Dissertatsiyaning «**Natriy kremneftoridni natriy va kalsiy ftoridlari va natriy silikatga qayta ishlash jarayonini o‘rganish**» nomli uchinchi bobida FFChni qayta ishlash - Na_2SiF_6 ni ishqoriy (NaOH) gidrolizlab yuqori qo‘shimcha qiymatga ega bo‘lgan NaF , CaF_2 va Na_2SiO_3 eritmasini olish, so‘ngisini sirkulyatsiya qilib EFKning ftorsizlanish bosqichiga qaytarish, shunday qilib kislotada eriydigan kremniy birikmasini siklik ta‘minlash bo‘yicha ma‘lumotlar keltirilgan.

Na_2SiF_6 ning ishqorli gidrolizi haroratning ortishi bilan juda tez ketadi, 40-50 °C gidroliz reaksiyasi uchun yetarli hisoblanadi. Bunday harorat Na_2SiO_3 eritmasida NaOH ni eritganda va Na_2SiF_6 ning ishqor bilan ta‘sirlashganda hosil bo‘ladi. Maqbul gidroliz vaqti: 20°C da – 30 daqiqa, 40°C da – 10 daqiqa, 60°C da – 4-5 daqiqa bo‘ladi. Na_2SiF_6 ning asosiy qismi NaOH miqdori stexiometrik me‘yor bo‘lganda gidrolizlanadi (4-rasm). Ortiqcha me‘yorda NaOH (120 % gacha stexiometrik me‘yorga nisbatan) gidroliz darajasini 99,6 % gacha oshiradi va $\text{Na}_2\text{O}:\text{F}$ berilgan nisbatni saqlab turadi.



4-rasm. NaOH me‘yorining fazalar tarkibiga va Na_2SiF_6 gidroliz jarayoni texnologik ko‘rsatgichlariga ta‘siri

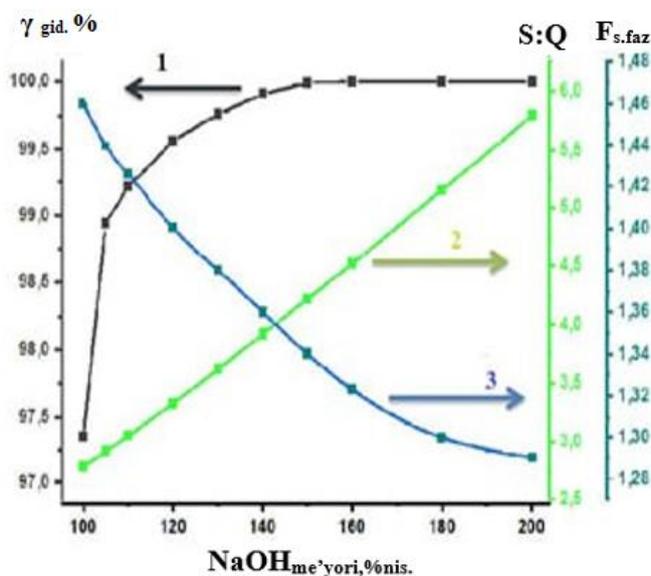
45,57 dan 45,24 % gacha mos ravishda kamayadi.

NaF cho‘kmasini yuvishda hosil bo‘lgan Na_2SiO_3 aylanma eritmasini S:Q fazalar nisbatini tutib turish uchun gidroliz bosqichiga qaytarish tavsiya etiladi. Shu munosabat bilan aylanma eritmadagi Na_2SiO_3 konsentratsiyasining gidroliz darajasiga va boshqa texnologik ko‘rsatgichlarga ta‘siri o‘rganildi. Na_2SiO_3 aylanma eritmasi konsentratsiyasi Na_2SiF_6 ning gidrolizlanish darajasiga sezilarli ta‘sir ko‘rsatmaydi. Na_2SiO_3 eritmasini konsentratsiyasi ortishi bilan gidroliz darajasining biroz pasayishini suyuq muhitning qovushqoqligini ortishi bilan izohlash mumkin. Rentgen fazali tahlil shuni ko‘rsatdiki, Na_2SiF_6 ni NaOH bilan gidrolizlash natijasida tarkibida asosiy moddasi 98 % dan yuqori bo‘lgan NaF olish mumkin.

Me‘yorini 150 % gacha oshirganda gidroliz darajasi juda kam o‘zgaradi, me‘yorni 150% dan yanada oshirganda gidroliz darajasi maksimal darajaga yetadi, ya‘ni – 100 %. Xuddi shunday, NaOH me‘yorining ortishi S:Q fazalar nisbatini 2,78 dan 5,79 gacha, Na_2O ning suyuq fazadagi miqdorini 8,16 dan 18,83 % gacha sezilarli oshiradi, SiO_2 va F larning suyuq va qattiq fazalardagi miqdori 9,10 dan 4,79 % gacha, 0,69 dan 0 gacha va 1,46 dan 1,29 % gacha,

So'ngra, keyingi bosqich - filtrlash jarayonining tezligiga texnologik omillarning ta'siri o'rganildi. Na_2SiO_3 konsentratsiyasini 20 dan 30 % gacha oshirish quruq cho'kmaga nisbatan filtrlash tezligini o'rtacha 24-26 % ga barqaror pasayishiga olib keldi, bu muhitning yopishqoqligi oshishi bilan izohlanadi. Haroratni 20 dan 30 °C gacha oshirilganda quruq cho'kma va eritmaning filtrlanish tezligi mos ravishda 14,75-26,20 va 7,55-27,15 % ortadi. Haroratni yanada 60°C gacha oshirilishi bu ko'rsatgichlarni mos ravishda 35,15-71,09 va 35,20-82,52 % ga oshirdi, bu esa suyuq faza qovushqoqligini kamayishi bilan izohlanadi.

Filtrlash natijasida hosil bo'lgan Na_2SiO_3 eritmasi NaF bilan ifloslangan bo'ladi, uning tarkibi ftorga nisbatan hisoblaganda 1,2-1,6 % ni tashkil etadi. Bunday eritmani ftorsizlantirish uchun jo'natish mumkin, biroq cho'ktiruvchi reagent sarfini kamaytirish uchun uning tarkibidagi ftorni tozalash maqsadga muvofiq bo'ladi. Shu maqsadda cho'ktiruvchi sifatida kalsiy oksidi yoki gidroksidi ishlatiladi va amalda erimaydigan CaF_2 hosil bo'ladi.



5-rasm. CaO miqdori ftorsizlanish darajasi, Na_2SiO_3 eritmasi va faza tarkibiga ta'siri

Eritmada qolgan ftorni qo'shimcha CaO bilan tozalash tadqiqot natijalari 5-rasmدا keltirilgan. CaO me'yori ortishi bilan Na_2SiO_3 eritmasining ftorsizlanish darajasi ortadi (5-rasm). CaO ning stexiometrik me'yori Na_2SiO_3 eritmasini to'liq ftorsizlantirish uchun yetarli. Stexiometrik me'yorda suyuq fazada atigi 0,01 % ftor qoladi.

CaO miqdorini stexiometrik me'yordan oshirganda cho'kmaga CaSiO_3 tusha boshlaydi, bu oxirgi mahsulot tarkibida CaF_2 miqdorini kamaytiradi. Shuning uchun CaO ning maqbul me'yori etib 95-100 %

qabul qilindi. Harorat, S:Q fazalar nisbati, Na_2SiO_3 eritmasining konsentratsiyasi Na_2SiO_3 eritmasining ftorsizlanish darajasiga amalda ta'sir qilmaydi. CaO o'rganilgan me'yorlari oralig'ida suyuq fazada Na_2O va SiO_2 lar miqdori mos ravishda 22,31-22,37% va 18,12-18,17% ni tashkil etadi, ya'ni qisman ortadi. Na_2SiO_3 eritmasi CaO bilan ftorsizlantirilganda, CaF_2 ning tez cho'kmasi bilan tez cho'kadigan suspenziyasi hosil bo'ladi, quyultirilgan qismida S:Q fazalar nisbati 2:1-3:1 oralig'ida uning cho'kish tezligi 5-7 m/soatga teng. Olingan cho'kma Na_2SiO_3 eritmasidan oson ajraladi, uning quruq cho'kmaga nisbatan filtrlash tezligi 250-300 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{soat}$ ni tashkil etadi.

Dissertatsiyaning «**Ftorsizlantirilgan ekstraksion fosfat kislotasini ftorsizlantirishda hosil bo'lgan ftorfosfatli cho'kmani kislotali-termik qayta ishlash jarayonining tadqiqoti**» nomli to'rtinchi bobida FFChni ftoridli tuzlarga qayta ishlash va fosforli o'g'itlar olish bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. FFChni EFKli parchalash jarayonining kinetik ko'rsatkichlarini aniqlash va jarayonni o'tkazish uchun maqbul sharoitlarni topish ayniqsa muhimdir. Kislotali-termik parchalash uchun tarkibida P_2O_5 - 20,2%; F - 0,25%; Na_2O - 0,134% tutgan MQ YuKFKdan olingan EFK, bir vaqtning o'zida ftorsizlantirilgan va sulfatsizlantirilgan EFKdan hosil bo'lgan FFCh tarkibi, og'ir. %: CaO - 15,75; MgO - 0,44; P_2O_5 - 1,35; Na_2O - 10,03; P_2O_5 umum. - 3,24; SO_3 umum. - 22,5; F - 13,70 va sulfatsizlantirilgan EFKning ftorsizlantirish jarayonida hosil bo'lgan FFCh tarkibi, og'ir. %: P_2O_5 - 0,081; CaO - 0,34; MgO - 0,38; SO_3 - 1,05; Na_2O - 30,71; Fe_2O_3 - 0,28; Al_2O_3 - 0,40; F - 44,27 ishlatilgan.

Cho'kmaning parchalanishi EFK:cho'kindi = (3,50÷8,60):1 nisbatlarda 200-300°C harorat oralig'ida amalga oshirildi. Tajribaning davomiyligi 1 soatni tashkil etdi. Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, bir xil EFK:cho'kindi nisbatida (4,75:1) haroratning 200 dan 275°C gacha ko'tarilishi ftorning ajralib chiqishi darajasining 94,76 % dan 97,16 % gacha oshishiga yordam beradi. 275°C doimiy haroratda EFK:cho'kindi og'irlik nisbatining 4,75:1 dan 6,70:1 gacha oshishi ham ftorning ajralib chiqish darajasining 97,16 dan 97,88 % gacha oshishiga olib keladi.

Jarayon omillarini keng oraliqda o'zgartirib, fosfat kislotasi eritmalaridan ajratilgan FFChdan ftorni fosfat kislotali haydashning kinetik xususiyatlari o'rganildi. 250-300°C harorat oralig'ida FFChni termik parchalanishining kinetik tadqiqotlari natijalari shuni ko'rsatdiki, jarayon Yerofeev tenglamasi bilan tavsiflanadi.

FFChning faollanish energiyalari aniqlandi va parchalanish tezligi konstantalari hisoblandi: parchalanishning dastlabki bosqichi uchun 38,49-39,76 kkal/mol va $3,60 \cdot 10^{-5}$ - $4,0 \cdot 10^{-4}$ daq⁻¹ hamda jarayonning yakuniy bosqichi uchun mos ravishda 20,80-21,90 kkal/mol va $11,56 \cdot 10^{-4}$ va $237,2 \cdot 10^{-4}$ daq⁻¹ va o'rtacha harorat koefitsientlari (0,7-1,3), ularning qiymatlari ftor o'z ichiga olgan mahsulotning termik parchalanish jarayoni diffuziya hududida sodir bo'lishini ko'rsatadi.

FFChning EFKli parchalanishidan olingan quyqalarning reologik xossalarini o'rganish shuni ko'rsatadiki, ular kislotaga reagentining cho'kindi nisbatiga va haroratga bog'liqligini ko'rsatdi. Quyqa olish jarayonida EFK:cho'kindi nisbatidagi o'zgarishlarning barcha o'rganilgan oralig'ida haroratning 200 dan 270°C gacha ko'tarilishi quyqaning qovushqoqligini 3 marotabadan ko'proq kamaytirishga olib keladi.

Tadqiqotlar natijasiga ko'ra Na_2SiF_6 ning kislotali-termik parchalanishida yuqori darajadagi ftorsizlantirishga erishish va oson oquvchan quyqa olish uchun 5-6 marotaba ortiqcha EFK va jarayon harorati (230-260°C) talab qilinadi. Kislotali-termik parchalanishning afzalligi konsentrlangan ftorli gaz fazasi, oson harakatlanuvchi va siklik, yaxshi eriydigan natriy fosfat eritmasi hosil bo'lishidir.

Past polimerlangan natriy fosfatlarni (PPNF) eritmaga o'tkazishning maqbul sharoitlari aniqlangan. Olingan natriy fosfatlar eritmasidan EFKni ftorsizlantirish va ftorni Na_2SiF_6 ko'rinishida cho'ktirish uchun aylanma eritma sifatida foydalanish imkoniyati ko'rsatildi va EFKni natriy tuzlari bilan ftorsizlantirishning siklik usuli yaratilgan va maqbul sharoitlari aniqlangan. Bunda ftorsizlantirish darajasini 3-5% ga ortadi.

Jarayonning dastlabki bosqichiga qaytariladigan FFChning fosfat kislotali parchalanishi va quyqadan olingan natriy fosfat eritmaları mahsulotlarining qovushqoqligi va zichligini haroratga bog'liqligi aniqlangan. FFChni EFK bilan kislotali-termik parchalashda ajralib chiqadigan ftorli (HF , SiF_4) gazlarni NaOH , NH_4OH va Na_2CO_3 eritmaları bilan absorbsiyalash jarayonlari orqali Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NaF , CaF_2 va NH_4F olish o'rganilgan (6-jadval).

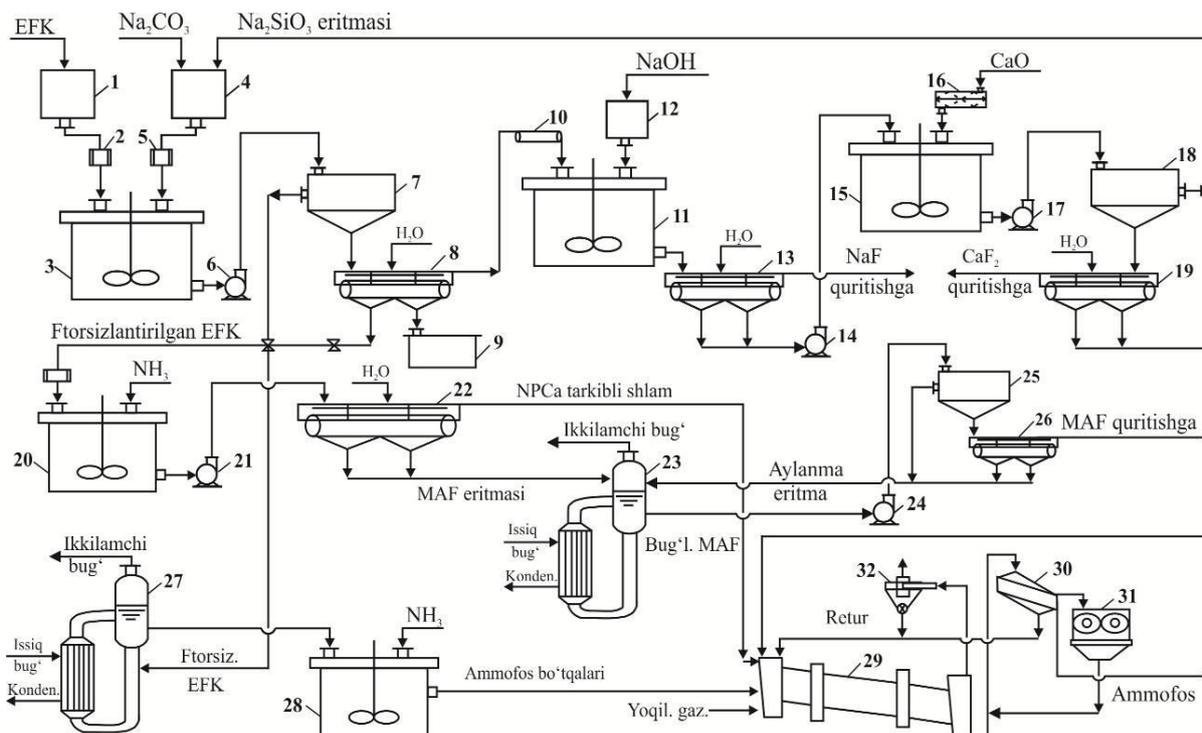
Ftorli gazlarni absorbsiyalash jarayonlarining maqbul omillari aniqlangan, bunda ftorni umumiy yutib qolish darajasi 99,0 - 99,8% va undan yuqori. Absorbsion eritmalaridan Na_2SiF_6 va $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ hamda ularni natriy va ammoniy gidroksidlari bilan gidroliz qilib NaF , CaF_2 va NH_4F toza tuzlarini olish mumkinligi ko'rsatildi.

6-jadval

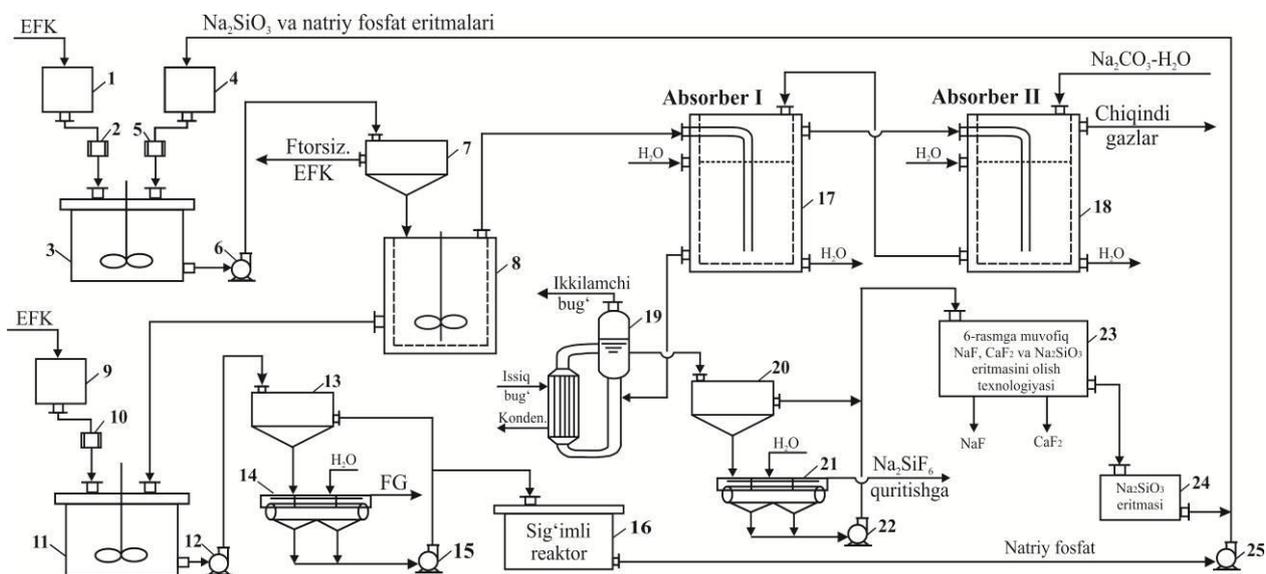
Ftorni absorbsiyalanish darajasi va absorbsion eritmasi kimyoviy tarkibining absorbsion reagentlar turlari va konsentratsiyasiga bog'liqligi

№, t/r	Eritma nomi	Erit. kons., %	Absorbsion eritmaning kimyoviy tarkibi, %					Ftorning absorbsiya darajasi, %
			F	SiO_2	Na_2O	NH_3	H_2O	
1	NaOH	5	6,53	3,43	3,55	-	86,49	99,89
		10	13,05	6,85	7,09	-	73,01	99,77
2	NH_4OH	5	7,33	3,85	-	2,19	86,63	98,21
		10	14,37	7,70	-	4,37	73,56	97,96
3	Na_2CO_3	5	4,85	2,56	2,64	-	89,95	99,79
		10	9,67	5,11	5,27	-	79,95	99,49

Dissertatsiyaning «Ftorsizlantirilgan ekstraksion fosfat kislotasi, kremneftorli va natriy, ammoniy, kalsiyli ftorli tuzlari va ftorsizlantirilgan fosforli o'g'itlar ishlab chiqarishning texnologik sxemasi va moddiy balansi» nomli beshinchi bobida Na_2SiF_6 , NaF , CaF_2 va ftorsizlantirilgan EFK olish hamda Na_2SiO_3 va natriy fosfat eritmalarini EFKni dastlabki ftorsizlantirish bosqichiga qaytarishning ikki usul: Na_2SiF_6 ning natriy gidroksid bilan gidrolizi (6-rasm) va Na_2SiF_6 ning EFK bilan kislotali-termik parchalash (7-rasm) orqali tozalangan EFK asosida ftorsizlantirilgan ammofos va ozuqabop monoammoniyfosfat ishlab chiqarishning moddiy balansi, texnologik rejim me'yorlari va prinsipial texnologik sxemalari keltirilgan.



6-rasm. Ftorsizlantirilgan ammosfos, ozuqabop monoammoniyfosfat va natriy kremniyftorid, natriy, kalsiy ftoridlari va natriy silikat eritmaları olish bilan ftorsizlantirilgan EFK ishlab chiqarish moslashuvchan texnologik sxemasi: 1, 4, 12 - sig‘imlar; 2, 5 - sarfo‘lchagichlar; 3, 11, 15, 20, 28 - aralashtiruvchi reaktorlar; 6, 14, 17, 21, 24 - nasoslar; 7, 18, 25 - tindirgichlar; 8, 13, 19, 22, 26 - filtrlar; 10 - lentli konveyer; 16 - shnek; 23, 27 - vakuumli-bug‘latish qurilmalri (VBQ); 29 - BDQ; 30 - elak; 31 - maydalagich; 32 - siklon.



7-rasm. – Cho‘ktiruvchi reagentlar – natriy fosfat va silikat sirkulyatsiyasi bilan FFChni EFK ishtirokida kislotali-termik parchalab ftorsizlantirilgan EFK va ftorli tuzlar ishlab chiqarishning prinsipial texnologik sxemasi: 1, 4, 9 - baklar; 2, 5, 10 - sarfo‘lchagichlar; 3, 11 - aralashtiruvchi reaktorlar; 6, 12, 15, 22, 25, 26 - nasoslar; 7, 13, 20 - tindirgichlar; 8 - induksion pech; 14, 21 - filtrlar; 16, 24 – sig‘imlar; 17, 18 – absorberlar; 19 - vakuumli-bug‘latish qurilmasi (VBQ).

Ushbu usullarning asosiy farqlari shundaki, birinchi usulda EFKni natriy tuzlari bilan ftorsizlantirishda hosil bo'lgan FFChni ishqoriy gidrolizlash orqali NaF, CaF₂ va Na₂SiO₃ ga qayta ishlanadi.

Ikkinchi usulda esa FFCh EFK bilan kislotali-termik parchalanadi va ftorli gazlar absorbsiyalanib natriy, kalsiy, ammoniyning ftorli tuzlarini olinadi. PPNF esa EFKni ftorsizlantirishning boshlang'ich jarayoniga qaytarish uchun EFK bilan qayta ishlanadi. Ikkala usulda ham hosil bo'lgan Na₂SiO₃ jarayonining dastlabki bosqichiga qaytariladi va natijada EFKni ftorsizlantirishning yopiq sikli yaratildi.

Ishlab chiqilgan ftorsizlantirish texnologiyasining sinovlari ishlab chiqarish sharoitlarini takrorlovchi «Elektrokimyozavod» QK-AJ model qurilmasida sinovdan o'tkazildi. Ftorsizlantirilgan EFK asosida ftorsizlantirilgan o'g'it – ammosfos olindi, unda an'anaviy usulda olingan ammosfosdan ftor miqdori o'rtacha 5-7 marotaba kam. Qo'shimcha mahsulot sifatida natriy, kalsiy ftoridlari va natriy silikat eritmasi olingan. Natriy va kalsiy ftoridlarini olish va natriy silikatni siklga qaytarish orqali EFKni ftorsizlantirish jarayonining prinsipial texnologik sxemasi ishlab chiqilgan va moddiy balansi tuzilgan.

500 ming tonna EFKni (Respublikada EFK ishlab chiqarish yiliga 500 ming tonnadan ortiqni tashkil qiladi) ftorsizlantirishda yiliga 4 470 tonna NaF va 560 tonna CaF₂ ishlab chiqarish mumkin. Bunda dastlabki texnik-iqtisodiy hisob-kitoblarga ko'ra, jami iqtisodiy samaradorlik 199,653 mlrd. so'mni tashkil etadi.

Paxtada ftorsizlantirilgan ammosfosning (52% P₂O₅, 10% N₂, 0,61% F) agrokimyoviy sinov natijalari shuni ko'rsatadiki, ozuqa moddalari teng bo'lgan holda faqat ftor konsentratsiyasini 3,0-4,5% dan (MQ YuKFKdan olingan standart ammosfos) 0,6% gacha kamaytirish evaziga paxtaning hosildorligi 2-2,5 s/ga oshadi. Tadjqiqot ishi natijalari xalq xo'jaligi muhim muammosi mintaqa ekologiyasini yaxshilash bo'yicha yechim taqdim etadi va ftorli tuzlar ishlab chiqarish uchun xomashyo bazasini kengaytirish imkonini beradi.

XULOSA

1. MQ YuKFKdan olingan EFKni Na₂HPO₄, Na₂SO₄ va Na₂CO₃ lar bilan ftordan tozalash jarayoni tadqiq etildi va EFKni ftordan tozalashning maqbul omillari aniqlandi: natriy kremneftorid olishda stexiometrik hisobga nisbatan natriyli tuzlarning me'yori - 120-130 %, reaksiya harorati - 60-80°C, komponentlarni aralashtirish davomiyligi – 30 daqiqa, tindirish vaqti – kamida 120 daqiqa, tindirish xarorati – 30°C gacha, bunda ftorsizlanish darajasi natriyning fosfatli, sulfatli va karbonatli tuzlaridan foydalanilganda mos ravishda 34-38 %, 36-42 % va 35-41 % dan oshmaydi. EFKni ftorsizlanish darajasini kamligi aniqlandi. EFKni ftorsizlantirish darajasini pastligi sababi o'rganildi, kislotada eriydigan SiO₂ miqdorining kamligi va dastlabki EFKdagi ftorni to'liq bog'lashga yetmasligi aniqlandi.

2. Qo‘shimcha miqdorda kremniy (IV)-oksidi yoki natriy silikat ishtirokida EFKni ftorsizlantirishning eng maqbul texnologik parametrlari taklif etildi: natriy kremneftorid olish uchun stexiometrik miqdorga nisbatan Na_2SiO_3 me‘yori - 100 %, natriy ionlarining umumiy me‘yori - 120-130 %, aralashtirish harorati - 60-70°C, tindirish vaqti – kamida 120 daqiqa, tindirish harorati - 30°C dan yuqori emas. Bunda ftorsizlanish darajasi 80 % ni, ya‘ni bu silikat ionlari qo‘llanilmaganga nisbatan 2 barobar ko‘pni tashkil etishi ko‘rsatildi.

3. EFKdan qattiq fazani ajratish o‘rganildi va SFMsiz va SFM (PAA, SM-ESCh-MEA va aralashma PAA va SM-ESCh-MEA) ishtirokida oson quyuvlashuvchi va filtrlanuvchi qattiq fazalarni ajratish ko‘rsatgichlari aniqlandi. Fazalarni ajratishning eng maqbul ko‘rsatgichlari quyidagicha: bosim farqi - 70-80 kPa, qattiq fazalarning balandligi - 0,01 m, qattiq faza bo‘yicha filtrlash tezligi - 300-400 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{soat}$. PAA boshqalarga qaraganda samaraliroq ekanligi aniqlandi. PAAning optimal miqdori (0,02-0,04 kg/t) bunda cho‘kish tezligi 2,3-8,0 marta va filtrlanish tezligi 1,7-1,9 marta ortadi. Fazalarni ajratish uchun maqbul parametrlarni aniqlash imkonini beradigan, qattiq fazaning solishtirma qarshiligidagi o‘zgarishlarni tasvirlash uchun grafik usul taklif etildi.

4. SiO_2 -ni Na_2SiO_3 birikmasi ko‘rinishida EFKni ftordan tozalashning boshlang‘ich bosqichiga qaytarish maqsadida, suyuq va qattiq fazalar - 3:1, natriy gidroksidi – 40 % va jarayon harorati - 30-40°C da natriy kremneftoridning ishqoriy gidrolizga bog‘liqligi ko‘rsatildi. Davlat andozalari talablariga javob beradigan NaF va CaF_2 , sintez qilish va EFKni ftorsizlantirish uchun Na_2SiO_3 suspenziyasini dastlabki bosqichga qaytarish mumkinligi isbotlandi.

5. Na_2SiF_6 ni natriy gidroksidi bilan gidrolizi natijasida hosil bo‘lgan Na_2SiO_3 suspenziyasini NaF dan tozalash usuli o‘rganildi. Bunda quyidagi eng maqbul ko‘rsatgichlar aniqlandi: CaO me‘yori - 95-100 %, harorat - 30-40°C, Na_2SiO_3 suspenziyasi miqdori - 20-40 %. Natijada ftorsizlanish darajasi 99 % ga yetadi. CaF_2 kristallining cho‘kish tezligi 5-7 m/soat tashkil qiladi. Olingan qattiq fazaning tuz tarkibi kimyoviy va fizik-kimyoviy tahlil usullar bilan aniqlandi.

6. Tashqaridan cho‘ktiruvchi qo‘lmasdan ftorni natriy fosfat va silikat eritmalarini siklga qaytarish orqali EFKni fosfatkislotali sistemasini ftorsizlantirish mumkinligi fizik-kimyoviy asoslandi. Jarayonni olib borishning maqbul sharoiti aniqlandi va ftorsizlantirilgan mineral o‘g‘it tarkibida F/ P_2O_5 miqdori maqbul sharoitda 6-8 martaga kamayganligi isbotlandi.

7. Ilk bor fosfat kislotasi eritmadan ajratilgan FFChdan ftorni fosfat kislotali haydashning kinetik xususiyatlari jarayon parametrlarini keng oraliqda o‘zgartirib tadqiq etildi. Jarayonning tezlik konstantalari va aktivlanish energiyalari hisoblab chiqildi va past polimerlangan natriy fosfatlarni eritmaga o‘tkazishni maqbul sharoitlari taklif etildi.

8. EFKni ftorsizlantirishda F ni Na_2SiF_6 holida yuqotishda yuvilgan natriy fosfat eritmasini siklik eritma sifatida ishlatish va texnologik ko‘rsatgichlarning

qulay sharoitlarini o‘rnatish mumkinligi ko‘rsatildi. Bu holda EFKni natriy tuzlari bilan siklik ftorsizlantirish usuli yaratildi. Bunda ftorsizlanish darajasi 3-5 % ga ortgan. Ftor saqlovchi fazani fosfat kislotasi bilan parchalab olingan suspenziyadagi natriy fosfatni jarayonning dastlabki bosqichiga qaytaruvchi birikmaning reologik xususiyatlariga bog‘liqligi aniqlandi.

9. FFChni EFK ishtirokida kislotali-termik parchalash orqali olingan ftorli gazlarni (HF , SiF_4) natriy, ammoniy gidroksidlari va natriy karbonat bilan absorbsiyalab, natriy va ammoniy kremneftorid va ftoridlari olish jarayoni taklif etildi. Umumiy absorbsiya koeffitsenti F 99,0 - 99,8 %, ftorli gazlarning absorbsiya jarayonining optimal ko‘rsatgichlari o‘rnatildi. Absorbsion suspenziyadan toza Na_2SiF_6 va $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ hamda ularni NaOH va NH_4OH bilan gidrolizlab, toza NaF , CaF_2 va NH_4F tuzlarini sintez qilish mumkinligi isbotlandi.

10. “Elektrokimyozavod” QK-AJning ishlab chiqarish sharoitlarini takrorlovchi ishlab chiqarishga yaqin sharoitda EFKni ftorsizlantirish bo‘yicha sinov tajribalari o‘tkazildi. EFKdan ftorni tazalash koeffitsenti 75-80 %, qolgan ftor miqdori esa 0,2-0,3 % teng. Ftorsizlantirilgan EFK asosida tarkibidagi ftor hozirgi vaqtda ishlab chiqarilayotgan ammofosga nisbatan 6-8 marta kam ftor bo‘lgan ammofos o‘g‘iti sintez qilindi va asosiy mahsulot bilan bir vaqtda ikkilamchi mahsulotlar NaF , CaF_2 va Na_2SiO_3 eritmasi ishlab chiqarish tavsiya etildi. O‘tkazilgan sinovlar asosida Na_2SiO_3 ni dastlabki bosqichiga qaytarish orqali bir vaqtda ftorsizlantirish va ikkilamchi mahsulotlar NaF va CaF_2 olishning texnologik sxemasi va material balansi tuzildi.

11. Ftorsizlantirilgan ammofosni (52 % P_2O_5 , 10 % N_2 , 0,61 % F) paxta o‘simligida o‘tkazilgan agrokimyoviy tekshirish natijalari shuni ko‘rsatdiki, ozuqa moddalari me‘yori teng bo‘lganda ftor konsentratsiyasini 3,0-4,5 % dan 0,6 % gacha kamaytirish hisobiga paxta hosildorligini 2,0-2,5 s/g ortishi ko‘rsatib berildi. Tadqiqot ishlari umumiy natijalari mintaqalar ekologiyasini yaxshilash va ftorli tuzlar ishlab chiqarish uchun xomashyo bazasini kengaytirish kabi muhim xalq xo‘jaligi muammolarini yechish uchun tavsiya etildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.01.2023.К/Т.78.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНВЕРСТЕТЕ**

ТЕРМЕЗСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ХОДЖАМКУЛОВ САХОМИДДИН ЗОИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТЫХ СОЛЕЙ И
ОБЕСФТОРЕННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ
ОЧИСТКОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ
ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Термиз - 2024

Тема диссертации доктора наука (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инновации за номером E2023.4.DSc/T696

Диссертационная работа выполнена в Термезском инженерно-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице по адресу Научного совета www.tersu.uz и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный консультант:

Мирзакулов Холтура Чориевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Жуманиязов Мақсуд Жаббиевич
доктор технических наук, профессор

Алимов Умарбек Кадирбергенович
доктор технических наук

Эргашев Дилмурод Адилжанович
доктор технических наук, доцент

Ведущая организация:

Навоийский государственный горный и технологический университет

Защита диссертации состоится «30» 05 2024 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Ученого совета на основе Ученого совета DSc.03/30.01.2023,К/Т.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Термезского государственного университета за №248, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43.Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «15» 05 2024 года.
(протокол рассылки № 5 от «15» 05 2024 г.).



И.А. Умбаров
Председатель научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.т.н., доц.

Ш.А. Касимов
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.х.н., доц.

Р.В.Аликулов
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. С мировым развитием фосфатной отрасли химической промышленности чрезвычайно остро возникли проблемы накопления загрязнителей литосферы, одним из которых можно считать фтор. Фтор и его соединения оказывают непоправимый ущерб окружающей среде вследствие их высокой и биологической активности. Однако неорганические фториды щелочных металлов широко используются в различных сферах экономики и имеют высокий спрос. Поэтому крайне важно наложить перспективные разработки попутным извлечением фтора из полупродуктов производства аммофоса для обеспечения растениеводства и животноводства обеззараженными продуктами, что является одним из гарантий развития циркуляционной экономики и обеспечения продовольственной безопасности республики.

В мире проводятся научные исследования по разработке современных технологий обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), являющегося сырьем для производства фосфорных удобрений и переработки его в эффективные фосфорсодержащие минеральные удобрения, кормовые фосфаты и фтористые соли. В связи с этим, разработка эффективных методов очистки от фтора ЭФК, полученной из мытого обожженного фосконцентрата (МОФК) Центральных Кызылкумов (ЦК): установление влияния различных технологических параметров на коэффициент очистки от фтора ЭФК с применением солей щелочных металлов и аморфного кремнезема; нахождение оптимальных условий получения обесфторенной ЭФК с заданным составом и свойствами; установление оптимальных технологических параметров процессов обесфторивания и переработка Na_2SiF_6 на фториды натрия и кальция; изучение процесса гидролиза в зависимости от технологических факторов; разработка технологии получения фторида натрия, кальция и аммония методом ступенчатого осаждения и кислотнотермической обработкой фторфосфатных осадков (ФФО); особое внимание уделяется разработке гибкой технологической схемы процесса обесфторивания ЭФК, аммофоса, кормового моноаммонийфосфата и Na_2SiF_6 , фторидов натрия и кальция.

В республике достигнуты фундаментальные и прикладные результаты исследования в сфере получения обесфторенных фосфатов из местных фосфоритов ЦК с применением кислотных, кислотнотермических и осадительных методов. В стратегических планах развития Узбекистана на 2022-2026 гг. поставлены цели для достижения стабильности национальной экономики, повышение промышленной составляющей в ВВП и увеличения производства промышленной продукции в 1,4 раза³. В этом аспекте следует крайне необходимым выполнять научные исследования в отношении выбора технологического параметра обесфторивания ЭФК солями натрия, калия и кальция по циркуляционной схеме с возвратом ценных компонентов как

³ Указами Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

кислоторастворимого диоксида кремния, гидроксидов натрия, аммония и уменьшение до требуемых норм фтора в ЭФК и производство на ее основе экологически безопасных фосфатов, фторидов и других различных солей имеет особую актуальность для производства в Республике эффективных с низкой себестоимостью удобрений и кормовыми фосфатами.

Данная работа в соответствующей степени отвечает требованиям целей, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», № ПП-4937 от 28 декабря 2020 года «О мерах по реализации инвестиционной программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», и в ряде других документов государственных структур данной отрасли.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Результаты проведенных исследований отвечают требованиям современного совершенствования науки и технологии в республике VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации⁴.

Научные исследования, посвященные синтезу из разновидностей природных фосфатов обезфторенной фосфорной кислоты, чистых фосфорных удобрений и кормовых фосфатов проводятся в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе в индустриальном институте исследований фосфатов во Флориде (США), Инжиниринг Доберсек GmbH (Германия), университете науки и технологии (Китай), исследовательском центре (Польша), «Химическое объединение» (Япония), департаменте химии (Индия), департаменте металлургического инжиниринга (Иран), АО «НИУИФ» им. Я.В. Самойлова (Россия), Санкт-Петербургском ГТИ (ТУ) (Россия), институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан и Ташкентском химико-технологическом институте (ТХТИ) (Узбекистан).

В мировых исследованиях по методам получения обезфторированной фосфорной кислоты, основанным на очистке фтора, содержащегося в ЭФК, в присутствии различных щелочных солей получены следующие научные результаты: предложены различные методы очистки кислоты от фтора натриевыми солями (Башкирский технологический институт, г. Уфа, РФ), представляют интерес разработки технологий извлечения примесных металлов - ионов Ca, Mg, Fe₂O₃ и Al и примесей анионов – F⁻, SiF₆²⁻, SO₄²⁻ с применением сорбентов и ионообменных смол (исследовательский центр,

⁴ Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации произведен на основе: <https://science.sciencemag.org/content/220/4595/365>, <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.27.1.89>, webmaster: webmaster@ogbus.ru и других источников.

Польша), разработаны методы повышения концентрации ЭФК с ее выпариванием на первом этапе до концентрации 50-54% P_2O_5 , что позволяет достигнуть степени очистки от фтора до 70%, очистки ЭФК от фтора его осаждением в малорастворимой форме Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия), из смеси газов газы фтора сорбционным методом извлечены (США), соли щелочных металлов получали обесфториванием экстракционной фосфорной кислоты (Китай), фтор, содержащийся в экстракционной фосфорной кислоте, экстрагировали экстракционным методом (Япония).

В мире ведутся исследования обесфторивания ЭФК солями щелочных металлов и переработки в обесфториванные фосфорные удобрения и кормовые фосфаты проводятся по следующим приоритетным направлениям, в том числе осаждение в виде солей фтора путем добавления к ЭФК кислоторастворимого кремния, переработки осадков фтора в солей фторидов натрия и кальция, поиск способов переработки раствора силиката натрия путем щелочного гидролиза кремнийфторида натрия, совершенствование и создание современных ресурсосберегающих технологий обесфторивания ЭФК, разработка новых технических решений по переработке в обесфториванные фосфорные удобрения и кормовых фосфаты.

Степень изученности проблемы. Вопросами по очистке от примесей ЭФК, полученной из различных видов фосфатного сырья занимались многие ученые (Позин М.Е., Кочетков С.П., Дмитревский Б.А., Зайцев В.А., Шарипов Т.В., Бушуев Н.Н., Волкова В.В., Смирнов Н.Н., Мустафин А.Г., Ракчеева Л.В., Гриневич А.В., Коваленко А.М., Зильберман Б.Я., Хромов С.В., Воробьев Н.И., Семенов А.Д., Heng W., Skafi M., Lijun Z., Zinin D.S., Das, S.K., Yadav K., Zhu X., Antipov S.V., Li X., Huang R., Kirish K.S., Намазов Ш.С., Гафуров К., Эркаев А.У., Мирзакулов Х.Ч., Шамшидинов И.Т. и др.). Эти работы, главным образом, посвящены удалению из ЭФК фтора, сульфатов и R_2O_3 , но отсутствуют исследования по производству очищенной от фтора ЭФК, синтезированной из МОФК ЦК, воздействию параметров на процесс переработки МОФК ЦК в едином технологическом цикле производства, влиянию минералогического и химического состава МОФК, видов обесфторивающего реагента на технологические показатели процесса очистки, разделения, гидролиза, абсорбции и получения готовой продукции – обесфторенной ЭФК и на ее основе аммофоса, фтористых солей натрия, кальция и аммония.

В последние годы публикуется множество исследований по обесфториванию ЭФК щелочными солями, органическими реагентами и их рециркуляцией. Эти технические решения требуют дополнительных капитальных вложений. Поэтому необходимо показать отсутствие исследований по очистке от фтора ЭФК отстаиванием и фильтрацией получающихся суспензий, а также по получению фтористых солей натрия и аммония, раствора силиката натрия гидролизом $NaOH$ и кислотнотермическим разложением ФФО ЭФК, тем самым создавая

циклический способ обесфторивания ЭФК солями (фосфатами и силикатами) натрия и разработка технических решений по переработке выделенных соединений фтора.

В случае щелочных солей возможна очистка содержащегося в ЭФК от фтора методом осаждением и переработка обесфторированной ЭФК в фосфорные минеральные удобрения, кормовые фосфаты и фтористые соли, т.е. по безотходной технологии.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация

Диссертационная работа выполнена в соответствии с программой природоохранных мероприятий Госкомприроды Республики Узбекистан (Министерство экологии, охраны окружающей среды и изменения климата РУз.) по договору 11-Х и теме «Разработка технологии производства экологически чистого обесфторенного фосфорного удобрения для широкомасштабного использования в сельском хозяйстве» (2011-2012 гг). Работа также выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ прикладного проекта №А-12-77 Термезского государственного университета «Разработка технологии кремнефторида натрия и фторида аммония обесфториванием экстракционной фосфорной кислоты»(2015-2017 гг) и Ташкентского химико-технологического института по прикладным проектам №6-099 «Разработка технологии получения чистых солей фосфатов и полифосфатов натрия и аммония на основе экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов»(2013-2015 гг) и ФЗ-2019081644 «Разработка технологии получения фосфорных и азотно-фосфорных минеральных, кормовых добавок для рыбной отрасли, альтернативных аммофосу»(2020-2023 гг).

Целью исследования является разработка технологии обесфторивания ЭФК, полученного из МОФК ЦК с одновременным рециклом силиката натрия синтезом Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NaF , CaF_2 и растворов Na_2SiO_3 и Na_2HPO_4 .

Задачи исследования:

изучение химизма очистки ЭФК, синтезированной из МОФК ЦК с применением Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 при широких пределах изменения технологических условий;

исследование зависимости процесса очистки ЭФК от фтора с применением Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и Na_2HPO_4 от нормы кремниевых соединений;

определение оптимальных технологических параметров разделения твердых и жидких фаз получаемых суспензий;

исследование химического взаимодействия Na_2SiF_6 с NaOH с синтезом NaF в большом интервале изменения технологических условий;

установление оптимальных условий процесса получения фторида кальция и раствора Na_2SiO_3 из маточного раствора, образующегося после щелочного гидролиза Na_2SiF_6 и отделение фторида натрия;

исследование процесса кислотно-термического разложения ФФО с получением фтористых солей абсорбцией фтористых газов с помощью Na_2CO_3 , NaOH или NH_4OH ;

исследование процесса выщелачивания Na_2HPO_4 в раствор из низкополимеризованных полифосфатов натрия с ЭФК, подающихся на стадию очистки от фтора ЭФК;

испытания предлагаемого метода очистки ЭФК на модельной установке в условиях производства;

создание технологической схемы очистки ЭФК, расчеты материальных потоков и экономического эффекта очистки ЭФК и производства на ее основе обесфторенного аммофоса с одновременным синтезом Na_2SiF_6 , NaF и CaF_2 и растворов Na_2SiO_3 .

Объектом исследования являются МОФК ЦК, ЭФК, фосфорнокислотная пульпа, Na_2SiF_6 , фторид натрия и кальция, раствор Na_2SiO_3 , газообразный аммиак, обесфторенный аммофос, кормовой моноаммонийфосфат.

Предметом исследования являются очистка ЭФК от фтора, синтез и обесфторирование ЭФК, Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NaF , CaF_2 , NH_4F , Na_2SiO_3 и обесфторенное фосфорсодержащее удобрение и моноаммонийфосфат.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы химические (фотокалориметрический, титриметрический, комплексо-метрический, гравиметрический) и физико-химические (рентгенофазовый, ИК-спектроскопический, сканирующий электронно-микроскопический) методы анализа, а также статическая обработка экспериментальных данных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработана возможность обесфторивания ЭФК, полученного из МОФК ЦК с помощью солей щелочных металлов в зависимости от технологических параметров при соотношении $6\text{F}:2\text{Na}$;

впервые установлены закономерности влияния технологических параметров на степень обесфторивания, обесщелачивания и состав ЭФК при различном соотношении $\text{SiO}_2:\text{F}$;

определена зависимость выделения твердого Na_2SiF_6 из очищенной от фтора ЭФК от основных технологических параметров;

определены основные технологические параметры процесса гидролиза Na_2SiF_6 с применением NaOH , выделения NaF из Na_2SiO_3 , дополнительной очистки от остатков NaF с одновременным получением CaF_2 и раствора Na_2SiF_6 ;

доказано, что в присутствии поверхностно-активных веществ – ПАА в количестве 0,02-0,04 кг/т в зависимости от технологических параметров скорость сгущения и фильтрации ФФО увеличивается в 2,3-8,0 и 1,7-1,9 раза, соответственно;

определены оптимальные условия процесса кислотного-термического разложения ФФО в широком интервале изменения технологических параметров с получением концентрированных фтористых солей и плава фосфатов натрия;

впервые определены в широком диапазоне варьирования параметров кинетические особенности кислотного-термического разложения ФФО, образующегося при обесфторивании ЭФК, а также рассчитаны константы скорости и энергии активации процессов;

установлены оптимальные условия выщелачивания плава фосфатов натрия в раствор ЭФК и показана возможность использования раствора выщелачивания фосфатов натрия в качестве рециркулирующего раствора для обесфторивания ЭФК;

разработана метода получения абсорбции фторсодержащих газов (HF , SiF_4), образующихся при кислотном-термическом разложении ФФО ЭФК растворами гидроксида натрия, аммония и карбонатами натрия с получением фтористых солей и раствора Na_2SiO_3 ;

разработаны технологические схемы, материальные балансы и нормы технологического режима производства обесфторенного аммофоса, моноаммонийфосфата, фтористых солей и растворов силиката и фосфата натрия, путем обесфторивания ЭФК из МОФК ЦК рециркуляцией растворов силиката и фосфата натрия, не добавляя реагентов из вне.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана технология обесфторивания ЭФК солями натрия и калия в присутствии кислоторастворимого кремния - Na_2SiO_3 и переработки Na_2SiF_6 во фторид натрия и силикаты путем щелочного гидролиза;

разработан способ получения фосфата и силиката натрия после кислототермической обработки ФФО с последующим получением чистого фосфата натрия и улавливанием фтористых газов растворами карбоната натрия, гидроксида натрия и аммония;

проведены опытные испытания технологий обесфторивания ЭФК рециклом растворов силиката и фосфата натрия, а также получены опытные партии обесфторенного аммофоса, фтористых солей и растворов Na_2SiO_3 в СП-АО «Электрохимзавод»;

предложена комбинированная схема производства очищенной ЭФК из МОФК ЦК, имеющей рецикл Na_2SiO_3 и попутным получением фтористых солей в единой технологической нитке.

Достоверность результатов исследования. Результаты химических и физико-химических методов анализа апробированы на модельных установках СП-АО «Электрохимзавод», а полученные результаты исследований подтверждены в виде тезисов и докладов, обсужденных на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость работы заключается в разработке теоретических основ зависимости между технологическими факторами и применением солей щелочных металлов на степень обесфторивания, обесщелачивания продукционной ЭФК, гидролиза промежуточных продуктов и улавливания фтористых газов растворами щелочей, позволяющих максимально снизить содержание фтора с улучшением технологических показателей.

Практическая значимость результатов исследования подтверждается разработкой эффективной технологии получения обесфторенной ЭФК в результате которого появляется возможность получить одновременно кремнефториды и фториды натрия, кальция и аммония для промышленности и чистые соли фосфатов аммония удобрительного и кормового назначения для

сельского хозяйства с высокой добавочной суммой и экономической выгодой. Результаты исследований служат локализации химических продуктов и улучшению экологическую условия республики.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных данных по разработке технологии обесфторивания ЭФК, полученного из МОФК ЦК солями щелочных металлов:

технологии производства обесфториванного ЭФК и Na_2SiF_6 путем обесфторивания ЭФК, полученного из МОФК ЦК рециклом Na_2SiO_3 , применены в СП-ОА «Электрохимзавод», (справка СП-ОА «Электрохимзавод» от 01 мая 2024 года, №49). В результате дал возможность получение обесфторенного ЭФК и на её основе обесфторенного аммофоса и кормового моноаммонийфосфата и Na_2SiF_6 .

технологии получения NaF и CaF_2 , растворов Na_2SiO_3 , путем щелочного гидролиза фторфосфатного осадка, образующихся при обесфторивания ЭФК, внедрены в СП-ОА «Электрохимзавод», (справка СП-ОА «Электрохимзавод» от 01 мая 2024 года, №49). В результате получены фторида натрия, кальция и растворов силиката натрия из фторфосфатного осадка, последний которой рециркулируются на стадию обесфторивания ЭФК, тем самым создавая замкнутый цикл, не добавляя из вне кислотнорастворимого кремния.

технологии производства фтористых солей и фосфата натрия путем кислотнотермического разложения фторфосфатного осадка, внедрены в СП-ОА «Электрохимзавод» (справка СП-ОА «Электрохимзавод» от 01 мая 2024 года, №49). В результате создана возможность получения фтористых солей натрия, аммония и кальция путем абсорбции фтористых газов и растворов фосфата натрия, которой возвращается на стадию обесфторивания.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 6 международных и 25 республиканских научно-практических конференциях и совещаниях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 46 научных работ. Из них 15 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 9 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность выполненных исследований, изложены цель и задачи исследования, характеризуется объект и предмет исследования, приведено соответствие исследования приоритетным направлениям приведено соответствие исследования приоритетным

направлениям развития науки и технологии мира и республики, приводятся научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в производство, информация по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Современное состояние в области производства соединений фтора и обезфторенных фосфорсодержащих удобрений» приведен литературный обзор, в котором даны экологические аспекты, запасы, характеристика и области применения фосфатного и фторсодержащего сырья. Приведены сведения по распределению фтора при переработке фосфатного сырья и методы выделения соединений фтора. Проведен глубокий анализ изученности физико-химических систем, которые обосновывают выделение фтористых солей из ЭФК. Подробно изучены исследования основных методов обезфторивания ЭФК с получением обезфторенных фосфорсодержащих удобрений и фтористых солей натрия, кальция аммония. Анализ научной литературы подтверждает необходимость создания технологии по очистке ЭФК из МОФК ЦК от фтора и получения на этой основе различных полезных продуктов.

Во второй главе диссертации «Изучение физико - химических процессов удаления фтора из экстракционной фосфорной кислоты» дана характеристика объектов, приведены методы анализов, использованные в экспериментах и испытаниях, описаны процессы очистки ЭФК от фтора на основе сернокислотного разложения МОФК ЦК. В экспериментах применялась ЭФК следующего состава, масс. %: P_2O_5 -21,05; CaO-0,25; MgO-0,94; Al_2O_3 -1,13; Fe_2O_3 -1,10; F-1,23; SO_3 -3,57; N-0,17; SiO_2 -0,18. Для осаждения фтора в виде Na_2SiF_6 применялись Na_2SO_4 ; Na_2HPO_4 и Na_2CO_3 .

Эксперименты проводились в цилиндрическом реакторе из кварцевого стекла, внутри которого располагалась мешалка, при температуре $70^\circ C$, продолжительности опыта 45 мин. с дальнейшим осаждением образующейся твердой фазы при температуре $30^\circ C$ в течение двух часов. Расчетные количества Na_2SO_4 ; Na_2HPO_4 и Na_2CO_3 для осаждения Na_2SiF_6 рассчитывали в соответствии с соотношением $2Na:6F$. Норму (N, %) обезфторивающих реагентов варьировали в интервале 100-200% от стехиометрии на образование Na_2SiF_6 . Результаты исследований по влиянию нормы Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 на степень обезфторивания и химический состав ЭФК приведены в табл.1.

В случае применения для осаждения в ЭФК Na_2HPO_4 по сравнению с Na_2SO_4 степень обезфторивания ЭФК получается несколько больше, т.к. в составе осаждающего агента имеются фосфатные ионы. Одновременно с этим количество P_2O_5 при применении Na_2HPO_4 увеличивается с 21,76 до 22,19%, а при применении Na_2SO_4 и Na_2CO_3 уменьшается с 20,98 до 20,70% и с 20,07 до 19,61%, соответственно. При использовании Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 и Na_2CO_3 для очистки ЭФК от фтора количество натрия в пересчете на оксид натрия в обезфторенной кислоте возрастает от 0,607 до 0,722 %; от 0,758 до 0,708 % и от 0,804 до 0,733%, соответственно.

Таблица 1

Зависимость состава обесфторенной ЭФК от нормы солей натрия

N, %	Состав очищенной ЭФК, масс. %											
	Осажд. реагент – Na ₂ SO ₄			γ _{обесф.} , F, %	Осажд. реагент – Na ₂ HPO ₄			γ _{обесф.} , F, %	Осажд. реагент – Na ₂ CO ₃			γ _{обесф.} , F, %
	P ₂ O ₅	F	Na ₂ O		P ₂ O ₅	F	Na ₂ O		P ₂ O ₅	F	Na ₂ O	
100	20,98	0,817	0,607	32,43	21,76	0,758	0,575	37,30	20,97	0,804	0,360	33,03
120	20,92	0,806	0,730	33,34	21,85	0,740	0,695	38,79	20,93	0,793	0,416	33,88
140	20,87	0,776	0,843	35,81	21,93	0,725	0,816	40,02	20,88	0,783	0,502	34,73
160	20,82	0,751	0,958	37,88	22,02	0,719	0,940	40,53	20,84	0,763	0,611	36,42
180	20,76	0,733	1,076	39,38	22,10	0,715	1,066	40,87	20,77	0,742	0,739	38,12
200	20,70	0,722	1,196	40,29	22,19	0,708	1,189	41,44	20,72	0,733	0,836	38,96

Изучение кинетики процесса обесфторивания показывают, что при применении в качестве осадителей Na₂SO₄ и Na₂HPO₄ доля остающегося в кислоте фтора находится в пределах – 0,806-0,771% в течение 10 мин., 0,776-0,738% в течение 30 мин. и 0,756-0,717% в течение 60 мин., соответственно.

Более существенное изменение степени обесфторивания ЭФК оказывает температура процесса. С повышением температуры степень обесфторивания ЭФК увеличивается, что объясняется повышением скорости химического взаимодействия натриевых солей с H₂SiF₆. Применение в качестве осаждающего агента Na₂SO₄ с увеличением температуры от 20 до 80°C степень обесфторивания ЭФК повышается с 34,58 до 37,73%, а степень обесщелачивания с -664 до -647%. Другой осаждающий агент Na₂HPO₄ повышает степень обесфторивания с 41,53 до 44,09%, а степень обесщелачивания – с -631 до -610 %. Такая же картина наблюдается при использовании в качестве осаждающего реагента Na₂CO₃. Далее изучалось влияние нормы осаждающего реагента на химический состав ФФО (табл. 2).

Таблица 2

Влияние нормы осаждающего реагента на химический состав ФФО

№	Норма, %	Наим-е осадителей	Химический состав, масс. %					Na ₂ SiF ₆ , масс. %
			Na ₂ O	F	SiO ₂	CaO	SO ₃	
1	100	Na ₂ SO ₄	31,05	54,19	29,25	3,16	4,29	91,28
2	125		30,05	53,37	28,30	4,11	5,68	89,43
3	150		28,73	49,92	27,02	5,41	7,65	84,38
4	200		25,10	43,27	23,51	9,00	12,77	73,61
5	100	Na ₂ HPO ₄	32,42	60,51	31,86	0,10	0,16	99,48
6	125		32,74	61,20	31,98	0,26	0,57	98,96
7	150		32,66	61,02	31,58	0,36	0,71	98,68
8	200		32,52	60,96	31,46	0,49	0,90	98,28

Из данных таблицы 2 следует, что с повышением нормы Na₂SO₄ повышается количество Ca₂SO₄·2H₂O в образующемся осадке, причем с каждым повышением нормы осаждающего реагента на 25% количество гипса возрастает на 4,5% отн. а при норме соли 200% этот показатель равен 12,56%. Полученный при норме 100% и применении Na₂HPO₄ осадок имел более высокое содержание (99,48%) Na₂SiF₆ по сравнению с применением Na₂SO₄

(91,28%), что объясняется химическим взаимодействием ионов сульфата и кальция с образованием гипса, выпадающего в осадок совместно с Na_2SiF_6 . При использовании Na_2CO_3 в качестве осаждающего реагента также получается осадок с высоким содержанием (99,36%) Na_2SiF_6 . Проведенные физико-химические анализы ФФО показали отчетливое наличие межплоскостных расстояний, характерных для Na_2SiF_6 . Эти данные были подтверждены также энергодисперсионным и ИК- спектроскопическим анализами. Установлены оптимальные технологические параметры процесса обесфторивания: N - Na_2SO_4 ; Na_2HPO_4 и Na_2CO_3 – 120-130%, $t_{\text{обесф.}}$ - 60-80°C, $\tau_{\text{обесф.}}$ – 30-45 минут, $t_{\text{освет. р-ра}}$ – 25-30°C, $\tau_{\text{освет. р-ра}}$ - не менее 120 минут.

Однако, вышеприведенными опыты показывают, при степени обесфторивания ЭФК, полученной из МОФК ЦК с применением Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 и Na_2CO_3 , относительно низкая и остаточное содержание фтора в кислоте оставляет не менее 0,71% при норме натриевых солей 200%. Причина низкой степени осаждения фтора является малое содержание кислотнорастворимого кремния в исходной ЭФК, которое не превышает более 0,13% и оно недостаточно для связывания ионов фтора в виде Na_2SiF_6 .

В связи с этим, в дальнейших исследованиях для повышения степени обесфторивания и улучшения характеристик процесса, были использованы в качестве осаждающего реагента SiO_2 и Na_2SiO_3 , содержащих кислотнорастворимой форме SiO_2 . Норму SiO_2 принимали в соответствии с соотношением 6F:SiO₂. Общая норма SiO_2 принималось из расчета на образование Na_2SiF_6 . Технологические параметры были одинаковыми с экспериментами без SiO_2 .

Из экспериментальных данных следует, что в присутствии SiO_2 (6F:SiO₂-100%) повышение нормы Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 от 100 до 140% способствует увеличению степени обесфторивания с 53,65 и 53,2 до 80,28 и 81,10%, соответственно (табл.3).

Таблица 3
Зависимость состава очищенной от фтора ЭФК с применением диоксида кремния от суммарной нормы натриевых солей

ΣN , %	Состав очищенной ЭФК, масс. %									
	Осаждающий реагент – Na_2SO_4			γ_F , % отн.	γ_{Na} , % отн.	Осаждающий реагент – Na_2HPO_4			γ_F , % отн.	γ_{Na} , % отн.
	P_2O_5	F	Na_2O			P_2O_5	F	Na_2O		
100	20,968	0,556	0,463	53,65	-290	21,714	0,561	0,319	53,21	-168
120	21,002	0,283	0,444	76,48	-303	21,909	0,263	0,330	78,12	-178
130	20,983	0,248	0,489	79,38	-312	21,961	0,237	0,404	80,30	-240
140	20,955	0,238	0,546	80,28	-360	22,006	0,228	0,458	81,10	-286
160	20,897	0,225	0,667	81,28	-462	22,095	0,213	0,585	82,30	-393
180	20,841	0,208	0,784	82,68	-561	22,184	0,197	0,712	83,71	-499
200	20,783	0,196	0,904	83,68	-662	22,272	0,182	0,834	84,90	-603

Дальнейшее увеличение нормы осаждающего компонента приводит к незначительному увеличению степени обесфторивания от 80,28 и 81,10 до

83,68 и 84,90%, соответственно. При применении Na_2HPO_4 степень обесфторивания ЭФК несколько увеличивается, а с ростом нормы Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 от 110 до 160% она возрастает от 53,65 до 81,28 и от 53,21 до 82,30% соответственно. Степень обесфторивания ЭФК с применением Na_2HPO_4 в среднем на 1,40% отн. больше чем при применении Na_2SO_4 . Увеличение количества P_2O_5 в ЭФК при применении имеет одинаковую закономерность с процессом при отсутствии SiO_2 . Экспериментами по изучению зависимости состава ЭФК от времени взаимодействия Na_2HPO_4 и Na_2SO_4 со фтором начальной ЭФК установлено, что большая доля фтора реагирует в течение 30 минут. Из общего количества 78,70% связывается при применении Na_2SO_4 и 79,43% при применении Na_2HPO_4 . Такая же закономерность наблюдается при обесфторивании ЭФК Na_2CO_3 в присутствии Na_2SiO_3 .

Температура химического взаимодействия компонентов имеет большое значение для процесса обесфторивания и обесщелачивания ЭФК. Увеличение температуры от 20 до 80°C химической реакции Na_2SO_4 и Na_2HPO_4 с начальной ЭФК повышает степень обесфторивания от 74,67 до 81,78 и от 76,18 до 82,08%, соответственно. Увеличение этих параметров с увеличением температуры объясняется кинетической закономерностью, когда скорости химических процессов возрастают с повышением температуры и интенсивности перемешивания реагирующих компонентов.

Также исследованы влияние температуры и продолжительности перемешивания процесса при обесфторивании ЭФК солями натрия в присутствии окиси кремния, температуры и времени отстаивания суспензии на степень обесфторивания ЭФК и установлены их оптимальные условия. В экспериментах норма Na_2SiO_3 применялась из расчета на получение Na_2SiF_6 , суммарная норма натриевых солей ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) – 100-200%, норма Na_2SiO_3 – 100-105% на связывание HF. С повышением суммарной нормы натриевых ионов от 100 до 140% при всех нормах SiO_2 на получение Na_2SiO_3 степень очистки ЭФК от фтора возрастает с 63,47; 65,37 и 61,75 до 78,03; 76,58 и 73,82 соответственно для суммарных норм 100, 120 и 140%.

Аналогичным является характер изменения степени выщелачивания, где ее значения при 100%-ной норме суммы ионов Na степень выщелачивания от -51,35; -42,42; -53,81 резко уменьшается до -356,61; -361,47; -367,81 соответственно. Причиной этой закономерности является повышение концентрации из-за химического взаимодействия NaOH с ЭФК. Увеличение суммарной нормы ионов натрия не приводит к какому либо существенному повышению содержания в кислоте P_2O_5 , F и Na_2O . Степень обесфторивания ЭФК при этом практически постоянна, а резкое увеличение степени обесщелачивания сохраняется. Например, с увеличением суммарной нормы натриевых ионов от 140 до 200% степень выщелачивания уменьшается с -134,18; -136,3; -141,34% до -356,61; -361,47; -367,81%, соответственно.

При увеличении нормы Na_2SiO_3 сверх стехиометрии степень обесфторивания может снижаться. Это связано с увеличением пресыщения ЭФК кремнефторидом натрия. В этом случае получают очень мелкие частицы осадка, которые полностью не отстаиваются в течение более двух

часов. С повышением нормы Na_2SiO_3 получается осадок в виде геля, который с трудом удаётся выделить.

Вышеприведенные факторы позволяют заключить, что необходимо не увеличивать норму Na_2SiO_3 сверх стехиометрии. Суммарной нормой натриевых ионов можно принять 120-140%.

Были проведены исследования по определению влияния продолжительности химической реакции щелочного раствора Na_2SiO_3 с ЭФК на степень обесфторивания и обесщелачивания и состав ЭФК. При повышении продолжительности процесса степень обесфторивания возрастает, что объясняется увеличением времени контакта компонентов химической реакции. В течении 30 минут практически заканчивается химическая реакция. Экспериментальные параметры определения зависимости химической реакции Na_2SiO_3 с ЭФК от температуры были следующие: норма натриевых ионов - 130%, продолжительность перемешивания - 30 мин., продолжительность отстаивания - 120 мин., температура отстаивания - 30 °С. (табл.4).

Таблица 4

Зависимость состава, степени очистки от фтора и обесщелачивания ЭФК от температуры

№	Температура, °С	Стадия процесса	Химический состав ЭФК, масс. %			γ_{F} , % отн.	γ_{Na} , % отн.
			P_2O_5	F	Na_2O		
1	40	Процесс обесфторивания	20,286	0,266	0,343	76,20	-105,22
2	60		20,300	0,226	0,321	79,89	-92,00
3	80		20,306	0,210	0,312	81,39	-86,60
1	20	Процесс отстаивания	20,308	0,203	0,308	81,99	-84,43
2	40		20,291	0,252	0,335	77,56	-100,35
3	60		20,231	0,424	0,432	61,67	-157,33

При каждом увеличении температуры в интервале 40-80 °С до 50, 60, 70 и 80°С степень обесфторивания равномерно и непрерывно увеличивается. Отсюда можно заключить, что обесфторивание целесообразно проводить при относительно высоких температурах, а это диктует необходимость нагрева поступающей на очистку ЭФК, т.е. появляются дополнительные затраты энергоресурсов. В связи с этим возможно рекомендовать вести процесс при температурах кристаллизации и отстаивания $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из ЭФК -60-70°С.

В дальнейшем эксперименты по определению зависимости состава и степени обесфторивания ЭФК от продолжительности процесса проводили при норме натриевых ионов-130%, температуре отстаивания - 30°С, в результате которых установлена оптимальная продолжительность отстаивания-120 минут. При обесфторивании ЭФК одним из самых сложных процессов является выделение Na_2SiF_6 , поскольку он осаждается в виде мелких кристаллов с высокоразвитой удельной поверхностью.

Целью интенсификации процессов декантации и фильтрации использовали осадитель - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующийся при взаимодействии, содержащейся в ЭФК свободной серной кислоты, с фосфатным сырьем. При этом исходили из того, что образующиеся кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обладают

большими размерами и плотностями по сравнению с имеющимся в экстракционной суспензии частицами CaF_2 , $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, Na_2SiF_6 и SiO_2 , в связи с чем кристаллы при осаждении должны захватывать эти частицы в твердую фазу. Фильтрование суспензии проводили на фильтре Шотта с пористостью 120 мкм при разрежении 75-80 кПа. Продолжительность фильтрации фиксировалась по появлению зеркала осадка.

Исходная ЭФК в отсутствие фосфорита и раствора солей натрия осветляется с высокой скоростью, однако верхняя часть кислоты плохо отделяется и содержит значительное количество мелкодисперсных илистых взвешенных частиц в течение длительного более 10% отстаивания. Добавление фосфорита ЦК с $N_{\text{ф.с.}}$ - 50% от стехиометрии на образования SO_3 при массовом соотношении ЭФК: фоссырье - 100:(0,6-1,2) позволяет резко снизить содержание в кислоте взвешенных частиц – почти в два раза.

При отсутствии фосфорита несмотря на то, что разделение фаз происходит достаточно быстро образуется плохо фильтрующийся мелкодисперсный осадок Na_2SiF_6 в смеси с взвешенными частицами исходной ЭФК. Основная часть остается мутной в течение суток и более, хотя содержание осадка в ней составляет не более 0,2-0,3% масс. Скорость фильтрации такого осадка не превышает 110,12 кг/м²·час.

Добавление совместно с раствором фосфатов и силикатов натрия, фоссырье ЦК в количестве 75-100% от стехиометрии на связывание SO_3 позволяет заметно повысить степень обесфторивания на 7-10 об. % и обессульфачивания до 70-90%отн. Скорость фильтрации осадка возрастает более чем в 1,5 раза по сравнению с осадком, полученным без добавления фосфорита. Жидкая фаза прозрачная, не содержит взмучивания, несмотря на то, что Ж:Т в суспензии составляет 16,5-14,1):1. Сгущенная часть характеризуется оптимальным соотношением Ж:Т, равным (7,0-7,4):1, позволяющим проводить последующую переработку осадка в раствор фосфатов натрия и концентрированные фторсодержащие газы без дополнительной обработки.

Изучение кинетики процесса показывает, что в одинаковых условиях увеличение $\Sigma\text{Na}_2\text{O} : \Sigma\text{F}$ от 0,4:1 до (1,5-2):1 приводит к незначительному возрастанию скорости фильтрации осадка при одновременном уплотнении осадка. Улучшение показателей процесса декантации и фильтрации обусловлено повышением в осадке доли Na_2SiF_6 , который обладает лучшими микрогранулометрическими характеристиками.

Изучение влияния температуры на скорость осаждения твердой фазы показало, что с ее увеличением в интервале 20-50°C наблюдается незначительное ускорение скорости по сравнению с применением раствором фосфатов и силиката натрия. При температуре 50°C большая часть твердой фазы выпадает за первые 35-40 мин., а при 20°C – за 2,3-2,8 часа. Максимальная скорость образования твердой фазы 3 м/ч наблюдается при степенях обесфторивания и обессульфачивания 75-89 и 70-95%, соответственно. Однако, даже при оптимальных технологических параметрах скорость осаждения твердой фазы, получающейся в процессе обесфторивания ЭФК составляет не более 2,0 м/ч, что влечет увеличение поверхности и объема отстойника и уменьшение эффективности процесса.

Одним из наиболее целесообразных методов интенсификации процесса осаждения твердой фазы является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), действие которых заключается в адсорбционном процессе между молекулами полимера и твердой фазы, в результате которого получается более крупные частицы с большей массой и меньшим объемом, что увеличивает скорость разделения фаз.

В связи с вышеизложенным ниже представлены результаты исследования добавок ПАВ на разделение пульпы, получающейся одновременно при обесфторивании и очистке от сульфат ионов ЭФК с помощью раствора Na_2HPO_4 (или Na_2CO_3) в присутствии определенного количества фосфорита. Поисковые опыты показали эффективным в качестве добавок применять флокулирующие агенты, стабильные в кислотной среде, такие полимеры как полиакриламид (ПАА), продукт сульфирования отходов электродной промышленности (СП-ОЭП) и его соли с моноэтаноламином (СП-ОЭП-МЭА), из которых более эффективными является ПАА.

По экспериментальным данным исходной скорости выпадения осадка при различных Ж:Т для различных ПАВ построены зависимости w от D (Ж:Т). Значения D_2 (значение Ж:Т в сгущенной части) для расчета максимальной площади отстаивания по уравнению $F_{\max} = \frac{D_i - D_2}{w_s}$, найдены графическим методом, как показано на рис. 1.

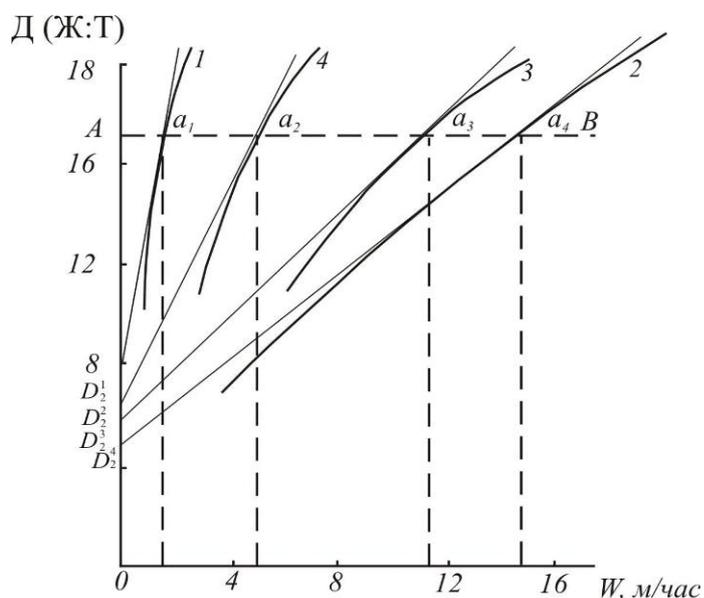


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения твердой фазы суспензии от соотношения Ж:Т и вида ПАВ. 1-без ПАВ; 2-ПАА; 3-СП-ОЭП-МЭА; 4-ПАА- СП-ОЭП-МЭА (1:1).

Выявлено, что добавки ПАА, СП-ОЭП-МЭА и ПАА-СП-ОЭП-МЭА при расходе 2-3,5 мг/л дают возможность ускорить осаждение твердой фазы в 2,8 и 8,6 раза, снизить поверхность отстаивания в 2,5-6,8 раза и изменить отношение Ж:Т в сгущенной массы (5,2-6,2):1. Изучение физико-химических свойств обесфторенной пульпы и параметров процесса фильтрации. Исследовали плотности и вязкости пульп, образующиеся при очистке ЭФК, которые показывают, что с увеличением количество осадков

Добавление в процессе отстаивания ПАВ позволяет резко увеличить скорость отстаивания от 1,7 до 4,9-14,6 м/ч для различных ПАВ и уменьшить удельную поверхность осаждения в 2,5-6,8 раза. Наилучшие показатели достигаются при применении ПАА и СП-ОЭП-МЭА, добавка которых в суспензию снижает F_{oc} с 4,14 до 0,61 и с 4,14 от 0,76 $\text{м}^2 \cdot \text{ч}/\text{т}$ соответственно.

Вывявлено, что добавки ПАА, СП-ОЭП-МЭА и ПАА-СП-ОЭП-МЭА при расходе 2-3,5 мг/л дают возможность ускорить осаждение твердой

(α_T), плотность пульп сильно увеличиваются при всех значениях температуры исследования.

При Ж:Т=25:1 она на 91-158 кг/м³ меньше, чем при Ж:Т, равном 3:1. Вязкость суспензий с увеличением доли твердой фазы от 3,85 до 25% возрастает практически прямолинейно. Увеличение температуры от 20 до 50°C способствует снижению η на (2-5) МПа·с.

По уравнению $\gamma_{oc} = \frac{2\Delta P(1 - mX)}{K\mu\rho X}$ на основании полученных экспериментальных данных вычислены значения γ_{oc} , которые представлены на рис. 2 и 3. При фильтрации суспензий в отсутствие ПАВ при одинаковых условиях удельное сопротивление твердой фазы максимально зависит от количества осадка, увеличение которого от 4,80 до 15% вызывает различное уменьшение удельного сопротивления более чем в три раза. При повышении этого показателя до 25% приводит к незначительному уменьшению зависимости $\dot{\gamma}_{oc}$ и ΔP до $(20-7) \cdot 10^6$ кг/м. С увеличением разности давлений и высоты слоя осадка характер влияния Ж:Т в суспензии, являющегося функцией содержания твердой фазы, сохраняется.

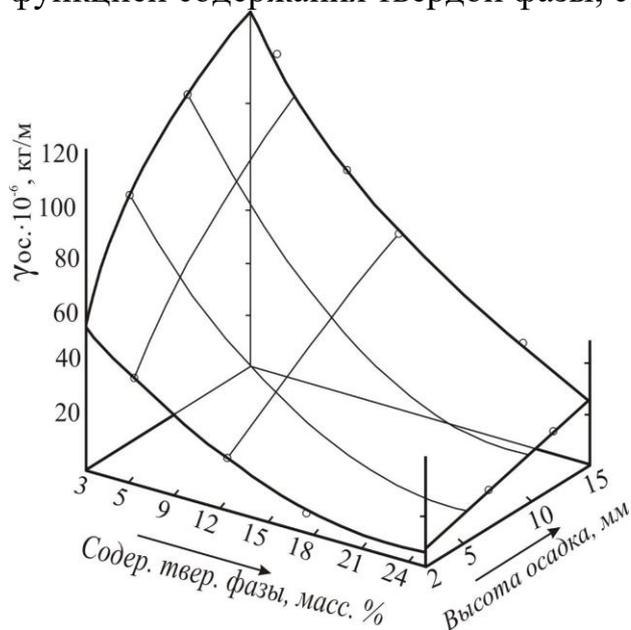


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления осадка от высоты слоя и количества осадка в пульпе. ΔP – 40 кПа.

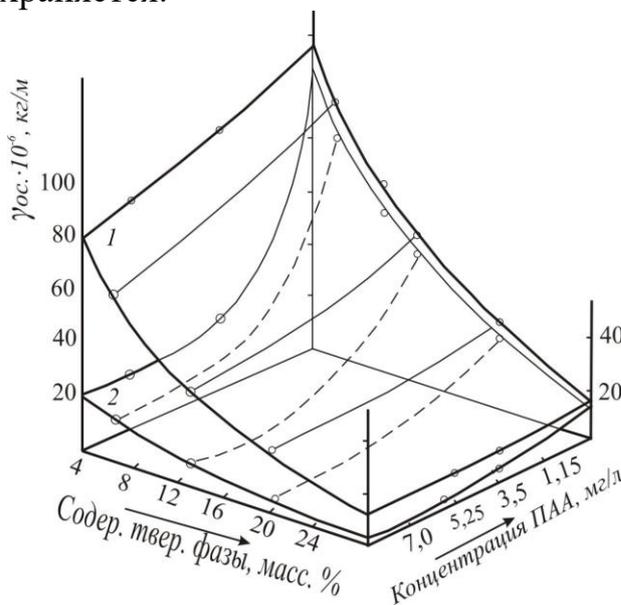


Рис. 3. Влияние содержания твердой фазы и ПАА в суспензии на удельное сопротивление осадка. ΔP , кПа: 1 – 40, 2 – 80.

При повышении высоты слоя осадка и постоянных технологических параметров удельное сопротивление возрастает. Но при этом наблюдается увеличение $\dot{\gamma}_{oc}$ не пропорционально изменению высоты слоя осадка. Следовательно, можно заключить, что твердая фаза, получающаяся при очистке от фтора и обессульфачивании ЭФК, относится к малосжимаемым.

Добавление в суспензию перед фильтрованием ПАА приводит к значительному уменьшению γ_{oc} , особенно при повышении ΔP (рис. 2). Увеличение концентрации ПАА от 0 до 3,5 мг/л, и соотношение Ж:Т = 7:1

приводит к снижению γ_{oc} при $\Delta P = 40 \text{ кПа}$ и $h_{oc} = 10 \text{ мм}$ с $39,3$ до $35,1 \cdot 10^6 \text{ кг/м}$, а при $\Delta P = 80 \text{ кПа}$ с $36,9$ до $9,4 \cdot 10^6 \text{ кг/м}$, т.е. почти в 4 раза. С уменьшением концентрации твердой фазы действие ПАА усиливается, и особенно заметно, при возрастании разности давлений. Малое изменение γ_{oc} с повышением концентрации ПАА от $3,5$ до $7,0 \text{ мг/л}$ свидетельствует о том, что существует оптимальная концентрация ПАА, при которой удельное сопротивление осадка достигает минимального значения. Дальнейшее повышение количества добавки ПАА не приводит к интенсификации процесса фильтрования. С увеличением концентрации ПАА коэффициент сжимаемости, имеющий отрицательное значение, уменьшается. Это свидетельствует о меньшем уплотнении осадка при большем перепаде давления и увеличении производительности фильтрации с ростом ΔP .

Таким образом, результаты исследования фильтрования суспензий, образующейся при обесфторивании и обессульфачивании ЭФК с помощью солей силиката и фосфата натрия в присутствии добавки МОФК ЦК выявили оптимальные технологические параметры процесса: соотношение Ж:Т - не более 7:1, разность давлений - ΔP -70-80 кПа, содержание ПАА в пульпе - 2,0-3,5 мг/л, размер слоя твердой фазы на материале фильтра - 0,01 м., производственная мощность фильтров при этих параметрах $5-7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2$. Полученные данные показывают возможность проведения процесса разделения суспензий путем фильтрования с использованием традиционных фильтровальных установок, широко применяемых в промышленности.

Далее было изучено влияние технологических параметров на сгущение, осаждение твёрдых частиц и фильтрацию суспензии ФФО без и в присутствии ПАА. Параметры сгущения пульпы и фильтрации твердой фазы сильно зависят от состава раствора осадителя и соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{F}$. Полученные данные по влиянию технологических параметров на скорость осаждения и фильтрации пульпы при очистке ЭФК силикатом натрия ($N_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$ -100%, $\Delta P = 70-80 \text{ кПа}$, $h_{\text{тв.сл.}} = 0,01 \text{ м.}$) в присутствии ПАА приведены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние технологических параметров скорость осаждения и фильтрации пульпы при очистке ЭФК силикатом натрия ($N_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$ -100%)

№ опы-тов	Норма суммы ионов Na^+	Высота осветленно-го слоя, % отн.	Скорость осаждения, м/ч	Отношение Ж:Т в исходной суспензии	Отношение Ж:Т в сгущенной суспензии	Выход осадка, г на 100 г ЭФК	Скорость фильтрации, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$
1	100	81,64	7,266	85,69	7,91	1,32	289,5
2	120	84,57	9,562	71,57	7,54	1,59	320,1
3	140	85,55	10,773	68,53	7,19	1,69	351,9
4	160	86,21	11,725	67,54	6,80	1,71	385,2
5	180	86,48	12,422	67,34	6,40	1,72	412,4
6	200	86,66	12,629	67,19	6,26	1,72	441,2

Производительность фильтровальной установки из расчета на получение сухого осадка – 300-400 кг/м²·час. Относительно более эффективными и доступными из использованных ПАВ является ПАА, при применении которых (0,02 кг/т) скорости фильтрации сгущенной суспензии увеличиваются в среднем в 1,6-1,8 раза.

В третьей главе диссертации «Исследование процесса переработки кремнефторида натрия на фторид натрия и кальция и силикат натрия» приведены результаты исследований по переработки ФФО - Na₂SiF₆ щелочным гидролизом (NaOH) на продукт с высокой добавленной стоимостью – NaF, CaF₂ и раствора Na₂SiO₃, в котором последний рециркулируется на стадию обесфторивания ЭФК, тем самым создавая цикличность кислотнорастворимого соединения кремния.

Гидролиз Na₂SiF₆ щелочью с повышением температуры протекает очень быстро. Температура 40-50°C уже является вполне достаточной для проведения реакции гидролиза. Подобная температура достигается при растворении NaOH в растворе Na₂SiO₃ и реакции взаимодействия Na₂SiF₆ со щелочью. Оптимальным временем гидролиза является: при 20 С – 30 мин, при 40°C – 10 мин, при 60°C – 4-5 мин. Основное количество Na₂SiF₆ гидролизовалось уже при стехиометрической норме NaOH (рис.4). Введение избытка NaOH (до 120% от стехиометрии) позволило повысить степень гидролиза до 99,6% и поддерживать заданное соотношение Na₂O:F.

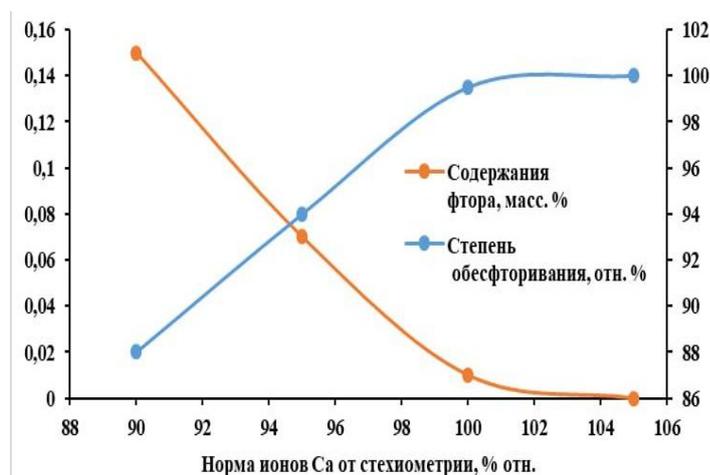


Рис. 4. Влияние нормы NaOH на состав фаз и технологические показатели процесса гидролиза Na₂SiF₆.

Дальнейшее увеличение нормы до 150% приводит к незначительному повышению степени гидролиза, а при норме выше 150% степень гидролиза достигается максимального значения, т.е. - 100%. Также с увеличением нормы NaOH заметно повышается соотношение Ж:Т от 2,78 до 5,79, содержание Na₂O в жидкой фазе от 8,16 до 18,83%, а содержание SiO₂ и F в жидкой и твёрдой фазе снижается от 9,10 до 4,79%, от 0,69 до 0 и от 1,46 до 1,29%, от 45,57 до 45,24%, соответственно.

При промывке осадка NaF образуются разбавленные растворы Na₂SiO₃, которые предлагается возвращать на стадию гидролиза для поддержания Ж:Т системы. В связи с этим было изучено влияние концентрации Na₂SiO₃ в оборотном растворе на степень гидролиза и другие технологические показатели. Концентрация оборотного раствора Na₂SiO₃ влияет очень незначительно на степень гидролиза Na₂SiF₆. Некоторое снижение степени гидролиза с повышением концентрации Na₂SiO₃ можно объяснить возрастанием вязкости жидкой среды. Рентгенофазовый анализ показал, что в результате гидролиза Na₂SiF₆ гидроксидом натрия возможно получить NaF, содержащий свыше 98 % основного вещества.

Далее было изучено влияние технологических параметров на скорость следующей стадии процесса – фильтрации. Увеличение концентрации Na_2SiO_3 от 20 до 30 % приводило к стабильному снижению скорости фильтрации по сухому осадку в среднем на 24-26 %, что объясняется повышением вязкости среды. С повышением температуры от 20 до 30 °С скорость фильтрации по сухому осадку и раствору увеличивалась на 14,75-26,20 и 7,55-27,15 %, соответственно. Дальнейшее возрастание температуры до 60 °С еще больше повышало эти показатели на 35,15-71,09 и 35,20-82,52 %, соответственно, что объясняется снижением вязкости жидкой фазы.

Образующийся после фильтрации фильтрат - раствор Na_2SiO_3 загрязнен NaF , содержание которого в пересчёте на фтор достигает 1,2-1,6 %. Такой раствор можно подавать на обесфторивание, однако было бы целесообразнее предварительно удалить из него фтор, чтобы снизить расход осаждающего реагента. Для этой цели в качестве осадителей были использованы оксид или гидроксид кальция, образующие практически нерастворимый CaF_2 .

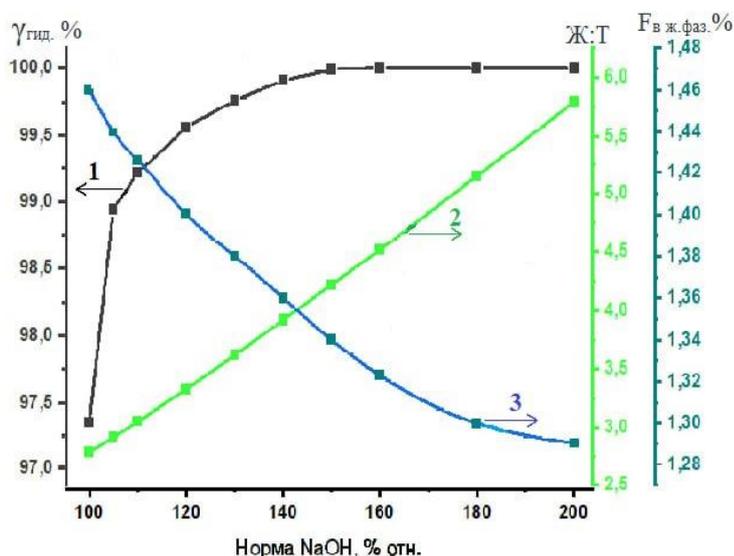


Рис.5. Влияние нормы CaO на степень обесфторивания раствора Na_2SiO_3 и состав фаз

Результаты исследований по доочистки раствора от остаточного содержания фтора оксидом кальция приведены в табл. 5. Экспериментальные данные (рис. 5) показали увеличение степени обесфторивания раствора Na_2SiO_3 с увеличением нормы CaO. Стехиометрической нормы CaO оказалось достаточно практически для полного обесфторивания раствора Na_2SiO_3 . При этом при

стехиометрической норме в жидкой фазе содержится всего 0,01 % фтора. При увеличении нормы CaO сверх стехиометрической в осадок начинает выпадать CaSiO_3 , что приводит к понижению содержанию CaF_2 в конечном продукте. Поэтому оптимальной нормой CaO приняты в пределах 95-100%. Температура, соотношение Ж:Т, концентрация раствора Na_2SiO_3 практически не влияют на степень обесфторивания раствора Na_2SiO_3 . Содержание Na_2O и SiO_2 в жидкой фазе составляет в изученных интервалах норм CaO 22,31-22,37% и 18,12-18,17%, соответственно, т.е. незначительно увеличивается. При обесфторивании раствора Na_2SiO_3 оксидом кальция образуется быстроосаждающаяся суспензия с мелким осадком CaF_2 , скорость оседания которого достигала 5-7 м/ч при соотношении Ж:Т в сгущенной части в пределах 2:1-3:1. Полученный осадок достаточно легко отделялся от раствора Na_2SiO_3 фильтрацией при ее скорости по сухому осадку 250-300 кг/м²·ч.

В четвертой главе диссертации «Исследование процесса кислотно-термической переработки фторфосфатного шлама, образующего при обесфторивании экстракционной фосфорной кислоты» приведены данные, полученные при переработке ФФО на фтористые соли и фосфорные удобрения. Особенно важным является установление кинетических параметров процесса разложения ФФО ЭФК и нахождение оптимальных условий ведения процесса. При кислотно-термическом разложении использовали ЭФК из МОФК ЦК, содержащую P_2O_5 -20,2%; F-0,25%; Na_2O -0,134% и ФФО, образующийся при одновременном обесфторивании и обессульфачивании ЭФК, состава, масс. %: CaO -15,75; MgO - 0,44; P_2O_5 - 1,35; Na_2O - 10,03; $P_2O_{5\text{общ}}$ - 3,24; $SO_{3\text{общ}}$ - 22,5; F - 13,70 и ФФО, образующегося при обесфторивании обессульфаченной ЭФК, состава, масс. %: P_2O_5 - 0,081; CaO - 0,34; MgO - 0,38; SO_3 - 1,05; Na_2O - 30,71; Fe_2O_3 - 0,28; Al_2O_3 - 0,40; F - 44,27. Разложение осадка проводили при соотношениях ЭФК:осадок = $(3,50 \div 8,60):1$ в интервале температур 200-300°C. Продолжительность опытов составляла 1 час. Результаты экспериментов показывают, что при одном и том же соотношении ЭФК:осадок (4,75:1) повышение температуры от 200 до 275°C способствует увеличению степени выделения фтора от 94,76 до 97,16%. При постоянной температуре 275°C увеличение массового соотношения ЭФК:осадок от 4,75:1 до 6,70:1 также приводит к возрастанию степени выделения фтора от 97,16 до 97,88%.

В широком диапазоне варьирования параметров процесса изучены кинетические особенности фосфорнокислотной отгонки фтора из ФФО, выделенных из фосфорнокислых растворов. Результаты кинетических исследований термического разложения ФФО в интервале температур 250-300°C показали, что процесс описывается уравнением Ерофеева. Определены энергии активации и рассчитаны константы скорости разложения фторфосфатного осадка: 38,49-39,76 ккаль/моль и $3,60 \cdot 10^{-5}$ - $4,0 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ – для начальной стадии разложения и 20,80-21,90 ккаль/моль и $11,56 \cdot 10^{-4}$ и $237,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ – для конечной стадии процесса, соответственно и средние температурные коэффициенты (0,7-1,3), значения которых показывают, что процесс термического разложения фторсодержащего продукта протекает в диффузионной области.

Изучение реологических свойств плавов, полученных при разложения ФФО ЭФК показало, что они зависят от соотношения кислотного реагента к осадку и температуры. Во всем изученном интервале изменения соотношения ЭФК:осадок при получении плава, повышение температуры от 200 до 270°C способствует снижению вязкости плавов более чем в 3 раза.

Как показали проведенные исследования, при кислотно-термическом разложении Na_2SiF_6 для достижения высокой степени обесфторивания и получения легкотекучего плава необходим 5-6 - кратный избыток ЭФК и достаточно высокая (230-260°C) температура процесса. Преимуществом кислотно-термического разложения является образование концентрированной по фтору газовой фазы, легкоподвижного и хорошо растворимого плава фосфата натрия, который рециркулируется.

Установлены оптимальные условия выщелачивания низкополимеризованных фосфатов натрия (НПФН) в раствор. Показана возможность использования раствора выщелачивания фосфатов натрия в качестве рециркулирующего раствора для обесфторивания ЭФК и осаждения фтора в виде Na_2SiF_6 и установлены оптимальные условия, при которых создается циклический способ обесфторивания ЭФК солями натрия. При этом увеличивается степень обесфторивания на 3-5%.

Определены температурные зависимости вязкости и плотности продуктов, фосфорнокислотного разложения ФФО и выщелачивания фосфатов натрия в раствор, которые рециркулируются в начальную стадию процесса. Изучены процессы абсорбции фторсодержащих газов (HF , SiF_4), выделяемых при кислотном-термическом разложении ФФО ЭФК, растворами NaOH , NH_4OH и Na_2CO_3 с получением Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и NaF , CaF_2 и NH_4F (табл.7).

Таблица 6

Степень абсорбции фтора и химический состав абсорбционного раствора в зависимости от видов и концентрации абсорбирующего реагента

№, п/п	Наим-е растворов	Конц. р-ра, %	Химический состав абсорбционного раствора, %					Степень абсорбции фтора, %
			F	SiO_2	Na_2O	NH_3	H_2O	
1	NaOH	5	6,53	3,43	3,55	-	86,49	99,89
		10	13,05	6,85	7,09	-	73,01	99,77
2	NH_4OH	5	7,33	3,85	-	2,19	86,63	98,21
		10	14,37	7,70	-	4,37	73,56	97,96
3	Na_2CO_3	5	4,85	2,56	2,64	-	89,95	99,79
		10	9,67	5,11	5,27	-	79,95	99,49

Установлены оптимальные параметры процессов абсорбции фторсодержащих газов, при которых суммарная степень улавливания фтора достигает 99,0 - 99,8 % и выше. Показана возможность получения из абсорбционных растворов чистых солей Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, при их гидролизе гидроксидами натрия и аммония чистых солей NaF , CaF_2 и NH_4F .

В пятой главе диссертации «Технологическая схема и материальный баланс производства обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты, кремнефтористых и фтористых солей натрия, аммония, кальция и обесфторенных фосфорсодержащих удобрений» приведены материальный баланс, нормы технологического режима и принципиальная технологическая схема производства обесфторенной ЭФК с получением Na_2SiF_6 , NaF , CaF_2 и растворов Na_2SiO_3 и фосфатов натрия, последний из которых рециркулируется на стадию обесфторивания ЭФК, а также обесфторенного аммофоса и кормового моноаммонийфосфата на основе

очищенной ЭФК по двум методам: гидролиз Na_2SiF_6 гидроксидом натрия (рис. 6) и кислотно-термическое разложение Na_2SiF_6 с ЭФК (рис. 7).

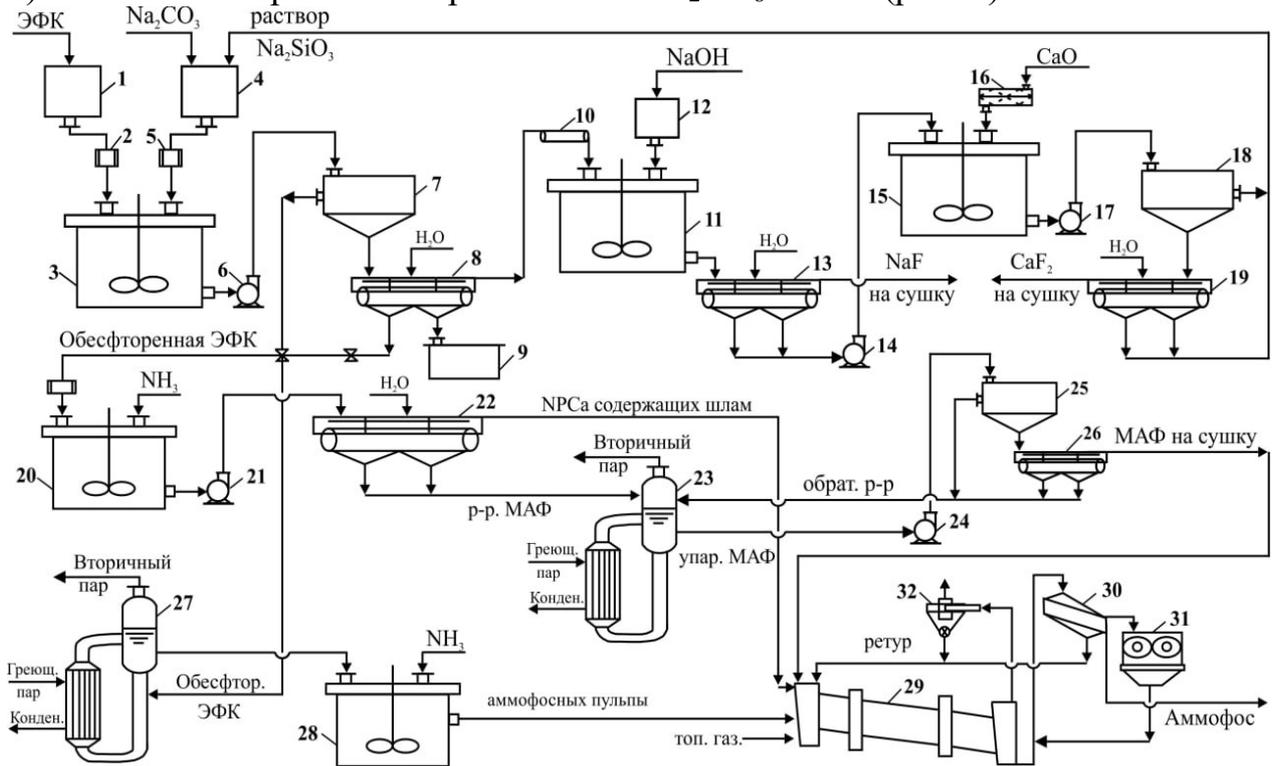


Рис. 6. Гибкая технологическая схема производства обезфторенной ЭФК с получением обезфторенного аммофоса, кормового моноаммонийфосфата и кремнефторида натрия, фторидов натрия, кальция и растворов силиката натрия: 1, 4, 12-бак; 2, 5-расходомер; 3, 11, 15, 20, 28-реактор-смеситель; 6, 14, 17, 21, 24-насосы; 7, 18, 25-отстойник; 8, 13, 19, 22, 26-фильтры; 10-ленточный конвейер; 16-шнек; 23, 27-вакуум-выпарной аппарат (ВВА); 29-БГС; 30-грохот; 31-дробилка; 32-циклон.

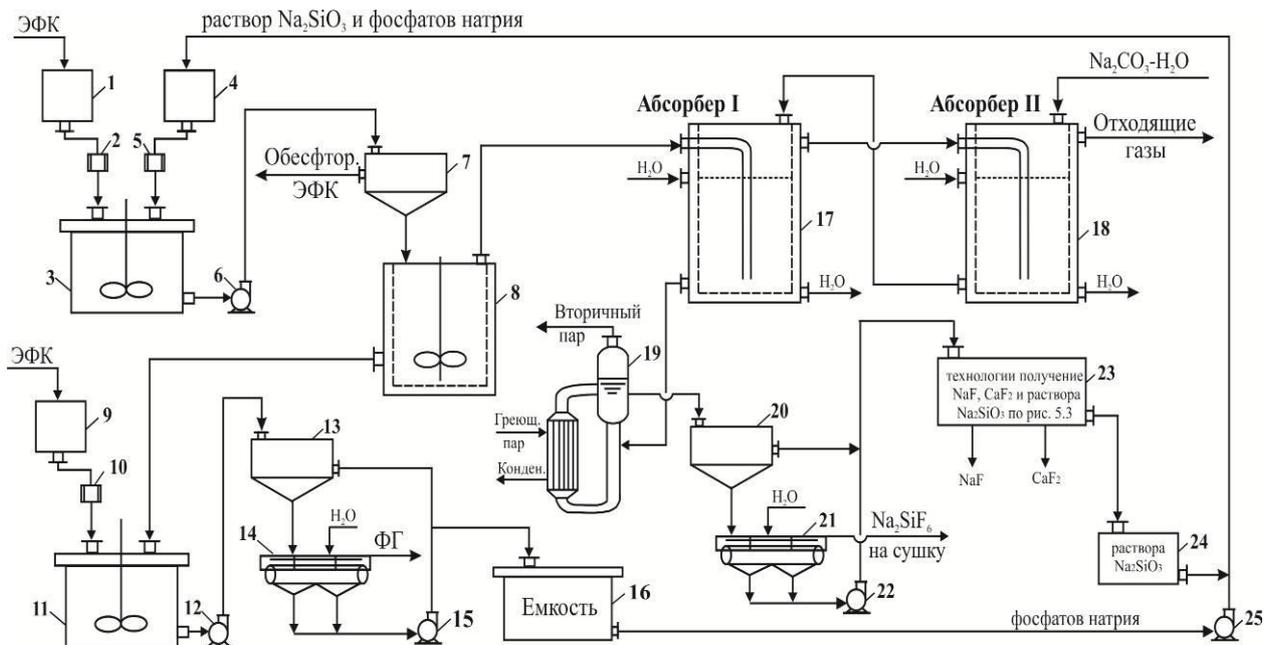


Рис. 7 – Принципиальная технологическая схема производства обезфторенной ЭФК и фтористых солей кислотно-термическим разложением ФФО ЭФК с циркуляцией осаждающего реагента – фосфатов и силикатов натрия: 1, 4, 9-

бак; 2, 5, 10-расходомер; 3, 11 -реактор-смеситель; 8-индукционная печь; 6, 12, 15, 22, 25, 26-насосы; 7, 13, 20-отстойник; 17, 18 – абсорберы; 14, 21-фильтры; 19-вакуум-выпарной аппарат (ВВА); 16, 24 – емкость.

Существенными отличиями этих способов является то, что образующиеся при обесфторивании ЭФК солями натрия ФФО в первом способе перерабатываются путем щелочного гидролиза на фтористые соли натрия и кальция и Na_2SiO_3 , а во втором способе, сгущенный ФФО подвергается кислотнo-термическому разложению с ЭФК и абсорбцией фтористых газов с получением фторсодержащих солей натрия, кальция, аммония и НППФН, которое выщелачивают с ЭФК для возврата на начальную стадию обесфторивания ЭФК. В обоих способах образующийся Na_2SiO_3 также рециркулируется на начальную стадию процесса, тем самым создается замкнутый цикл обесфторивания ЭФК.

На модельной установке АО-СП «Электрохимзавод», имитирующей производственные условия, были проведены испытания разработанной технологии обесфторивания. На основе обесфторенной ЭФК было получено обесфторенное удобрение – аммофос, содержащий в среднем в 5-7 раз меньше фтора, чем получаемый традиционно. В качестве побочных продуктов получены фториды натрия, кальция и растворы силиката натрия. Разработана принципиальная технологическая схема и составлен материальный баланс процесса обесфторивания ЭФК с рециклом силиката натрия и получением фторидов натрия и кальция.

При обесфторивании 500 тыс. т ЭФК (производства ЭФК в Республике более 500 тыс. т в год) ежегодно можно производить 4470 т NaF и 560 т CaF_2 . При этом по предварительным технико-экономическим расчетам суммарный экономический эффект составит 199,653 млрд. сум.

Результаты агрохимических испытаний обесфторенного аммофоса (52% P_2O_5 , 10% N_2 , 0.61% F) на хлопчатнике показали, что при равных нормах питательных веществ только за счет снижения концентрации фтора с 3,0-4,5% (стандартный аммофос из МОФК ЦК) до 0,6% прибавка урожая хлопка-сырца составляет 2-2,5 ц/га. Результаты исследований представляет решение важной народно-хозяйственной проблемы улучшения экологии региона и позволяет расширить сырьевую базу производства фторсодержащих солей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертации получен ряд фундаментальных и прикладных положений:

1. Изучена очистка от фтора ЭФК, которая получена из МОФК ЦК, Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 и Na_2CO_3 и определены оптимальные параметры очистки от фтора ЭФК: количество натриевых солей от стехиометрии на получение кремнефторида натрия – 120-130%, температура в зоне реакции - 60-80°C, продолжительность смешения компонентов – 30 минут, время отстаивания – не менее 120 мин., температура отстаивания – до 30 °С, при которой степень очистки от фтора не превышает 34-38 %, 36-42 % и 35-41 % при использовании фосфата, сульфата и карбоната натрия, соответственно. Выяснена причина

низкой степени обесфторивания ЭФК, которая объясняется малым количеством кислотнорастворимого SiO_2 , которое не может полностью химически связать фтор в исходной фосфорной кислоте.

2. Определены наилучшие технологические параметры очистки от фтора ЭФК в присутствии добавленного количества диоксида кремния или силиката натрия: количество Na_2SiO_3 от стехиометрии на получение Na_2SiF_6 – 100 %, обобщенная норма натриевых ионов – 120-130 %, температура смешения – 60-70 °С, время отстаивания – не менее 120 мин., температура отстаивания – не более 30 °С. Степень очистки от фтора при этом составила 80 %, что в два раза больше, чем без применения ионов силиката.

3. Изучено разделение твердой фазы от ЭФК и отработаны параметры разделения фаз с легкоосаждающимися и фильтрующимися твердыми фазами без и с применением ПАВ (ПАА, СП-ОЭП-МЭА и смеси ПАА и СП-ОЭП-МЭА). Наилучшими параметрами разделения фаз являются: разность давлений – 70-80 кПа, высота твердой фазы - 0,01 м. Мощность разделения фаз по сухому осадку – 300-400 кг/м²·час. Выявлено, что ПАА является более эффективным по сравнению с другими. Установлены оптимальные количества ПАА (0,02-0,04 кг/т), при которых резко увеличивается скорость выпадения в 2,3-8,0 раза и скорость фильтрации в 1,7-1,9 раза. Разработан графический метод изображения изменения удельного сопротивления твердой фазы, дающий возможность определять оптимальные параметры разделения фаз.

4. С целью рециркуляции SiO_2 в виде соединения Na_2SiO_3 в начало этапа очистки от фтора ЭФК исследована зависимость щелочного гидролиза кремнефторида натрия при соотношении жидкой и твердой фазы 3:1, количестве гидроксида натрия 40 %, температуры 30-40 °С. Доказана возможность синтеза NaF и CaF_2 , соответствующих характеристикам ГОСТа и суспензии Na_2SiO_3 , рециркулирующего в исходный этап очистки ЭФК от фтора.

5. Исследован метод очистки от NaF раствор Na_2SiO_3 , получающегося в результате гидролиза гидроксидам натрия Na_2SiF_6 . При этом определены следующие наилучшие параметры: количество CaO – 95-100 %, температура – 30-40 °С, количество суспензии Na_2SiO_3 – 20-40 %. В результате степень очистки от фтора достигает 99 %, скорость выпадения в осадок кристаллов CaF_2 – 5-6 м/час. Химическими и физико-химическими способами анализов определен солевой состав получающихся твердых фаз.

6. Физико-химически обоснована возможность обесфторивания фосфорнокислотных систем ЭФК на основе применения технологий с рециклом фосфатов и силикатов натрия, исключая применение осадительных растворов извне. Установлены оптимальные условия ведения процесса. Соотношение $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ в обесфторенных удобрениях при оптимальных условиях уменьшается в 6-8 раз.

7. Впервые в широком диапазоне варьирования параметров процесса изучены кинетические особенности фосфорнокислотной отгонки фтора из фторсодержащих осадков, выделенных из фосфорнокислых растворов. Рассчитаны константы скорости, энергии активации процессов. Установлены

оптимальные условия выщелачивания низкополимеризованных фосфатов натрия в раствор.

8. Показана возможность использования раствора выщелачивания фосфатов натрия в качестве рециркулирующего раствора обесфторивания ЭФК для удаления F в модификации Na_2SiF_6 и установлены оптимальные условия технологических параметров, при которых создается циклический способ обесфторивания ЭФК солями натрия. При этом увеличивается степень обесфторивания на 3-5%. Определены зависимости реологических свойств соединений, образующихся в результате разложения фторсодержащей фазы фосфорной кислотой и выщелачивания фосфатов натрия в суспензии, которая рециркулируется в начальную стадию процесса.

9. Изучены процессы абсорбции фторсодержащих газов (HF , SiF_4), выделяемых при кислотном-термическом разложении фторфосфатного осадка ЭФК растворами гидроксида натрия, аммония и карбонатами натрия с получением фторидов и кремнефторидов натрия и аммония. Установлены оптимальные параметры процессов абсорбции фторсодержащих газов, при которых общий коэффициент абсорбции F составляет 99,0 - 99,8. Доказана возможность синтеза из абсорбционных суспензий чистых солей Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с помощью их гидролиза NaOH и NH_4OH чистых солей NaF , CaF_2 и NH_4F .

10. На укрупненной установке АО-СП «Электрохимзавод» в условиях, близких к промышленным, проведены опытные испытания очистки ЭФК от фтора. Коэффициент очистки от фтора ЭФК составил 75-80 %, а остаточное содержание фтора 0,2-0,3 %. Синтезировано удобрение аммофос на основе обесфторенной ЭФК, имеющее в составе в 6-8 раз менее F чем в производящемся на сегодняшний день - аммофосе. Одновременно с основным были произведены побочные продукты NaF , CaF_2 и растворы Na_2SiO_3 . На основании проведенных испытаний составлены технологическая схема и материальный баланс очистки от фтора ЭФК с рециклом Na_2SiO_3 и одновременным выпуском NaF и CaF_2 .

11. Результаты агрохимических испытаний обесфторенного аммофоса (52% P_2O_5 , 10% N_2 , 0.61% F) на хлопчатнике показали, что при равных нормах питательных веществ только за счет снижения концентрации фтора с 3,0-4,5% (стандартный аммофос из МОФК ЦК) до 0,6%, прибавка урожая хлопка-сырца составляет 2-2,5 ц/га. Совокупность результатов работы представляет решение важной народнохозяйственной проблемы улучшения экологии региона, а также позволяет расширить сырьевую базу производства фторсодержащих солей.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/31.12.2023.K/T.78.01 AT TERMEZ STATE UNIVERSITY**

TERMEZ INSTITUTE OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY

KHODJAMKULOV SAKHOMIDDIN ZOIROVICH

**CREATING TECHNOLOGY FOR FLUORINATED SALTS AND
DEFLUORINATED PHOSPHORUS FERTILIZERS BY PURIFYING
EXTRACTION PHOSPHORIC ACID OBTAINED BASED ON CENTRAL
KYZYLKUM PHOSPHORITES.**

02.00.13 - Technology of inorganic substances and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR (DSc)
TECHNICAL SCIENCES**

Termez - 2024

The theme of dissertation Doctor of Science (DSc) is registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation under the number B2023.4.DSc/T696

The dissertation has been prepared at Termez Institute of Engineering and Technology.

The abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted on the web page at www.tersu.uz and the information and educational portal ZIYONET at www.ziyonet.uz.

Scientific consultants:

Mirzakulov Kholtura Chorievich
Doctor of Technical Sciences, professor

Official opponents:

Zhumaniyazov Maksud Zhabbievich
Doctor of Technical Sciences, Professor

Alimov Umarbek Kadirbergenovich
Doctor of Technical Sciences

Ergashev Dilmurod Adilzhanovich
Doctor of Technical Sciences, docent

Leading organization:

Navoi State University of Mining and Technologies

The defense of the thesis will take place "30" 05 2024 at "10⁰⁰" hours at a meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, Surkhandarya region, Termez, st. Barkamol Avlod, 43. Tel. : (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

The thesis is registered at the Information Resource Center of Termez State University under No. 248, which can be found at the IRC (190111, Surkhandarya region, Termez, Barkamol Avlod St., 43. Tel. : (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation was sent out "15" 05 2024.
(Protokol at the register No. 5 dated "15" 05 2024).



I. Umbarov
Chairman of the Scientific Council for
Awarding the Scientific Degrees,
Doctor of Technical Sciences, docent

Sh.A. Kasimov
Scientific Secretary of the Scientific Council
Awarding the Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent

R.V. Alikulov
Chairman of the Scientific Seminar
Under scientific council for Awarding the Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research work the development of technology for defluoridation of EPA obtained from WBPC CK with simultaneous recycling of silicate by synthesis of Na_2SiF_6 and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NaF , CaF_2 and solutions of Na_2SiO_3 and Na_2HPO_4 .

The object of the research work these are WBPC CK, EPA, phosphoric acid pulp, Na_2SiF_6 , sodium and calcium fluoride, Na_2SiO_3 solution, ammonia gas, defluorinated ammophos, feed monoammonium phosphate.

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

the possibility of defluoridation of EPA obtained from MOPC CC using alkali metal salts has been developed, depending on technological parameters at the ratio 6F:2Na;

for the first time, the patterns of influence of technological parameters on the degree of defluoridation, desalination and the composition of EPA at different SiO_2 :F ratios were determined;

the dependence of the release of solid Na_2SiF_6 from fluorine-free EPA on the main technological parameters was determined;

the dependence of the processes of hydrolysis of Na_2SiF_6 using NaOH , separation of NaF from Na_2SiO_3 , additional purification from NaF residues with the simultaneous synthesis of CaF_2 and Na_2SiF_6 solution on the main technological parameters was found;

it has been proven that in the presence of surfactants - PAA in an amount of 0.02-0.04 kg/t, depending on the technological parameters, the rate of thickening and filtration of FPP increases by 2.3-8.0 and 1.7-1.9 times, respectively;

the optimal conditions for the process of acid-thermal decomposition of FPP were determined in a wide range of changes in technological parameters with the production of concentrated fluoride salts and sodium phosphate melt;

for the first time, the kinetic features of the acid-thermal decomposition of FPP, formed during the defluorination of EPA, were studied in a wide range of parameter variations. Rate constants and activation energies of processes were calculated;

the optimal conditions for leaching the sodium phosphate melt into the EPA solution were established and the possibility of using the sodium phosphate leaching solution as a recirculating solution for defluoridation of the EPA was shown;

the possibility of the absorption process of fluorine-containing gases (HF , SiF_4) formed during the acid-thermal decomposition of FPP EPA with solutions of sodium hydroxide, ammonium and sodium carbonates was studied to produce fluoride salts and a solution of Na_2SiO_3 ;

technological schemes, material balances and standards for the technological regime for the production of defluorinated ammophos, monoammonium phosphate, fluoride salts and solutions of silicate and sodium phosphate have been developed, by defluoridating EPA from WBPC CK by recirculating solutions of silicate and sodium phosphate, without adding reagents.

Implementation of the research results. Based on the scientific data obtained on the development of technology for defluoridation of EPA obtained from WBPC CK with alkali metal salts:

technologies for the production of defluorinated EPA and Na_2SiF_6 by defluorination of EPA obtained from WBPC CC by recycling Na_2SiO_3 were applied in JV-OA "Elektrokimyozavod", (certificate of JV-OA "Elektrokimyozavod" dated May 1, 2024, No. 49). As a result, it made it possible to obtain fluorinated EPA and non-fluorinated ammophos and feed monoammonium phosphate and Na_2SiF_6 .

technologies for the production of NaF and CaF_2 , Na_2SiO_3 solutions, by alkaline hydrolysis of fluorophosphate precipitate formed during the defluorination of EPA, have been introduced at JV-OA Elektrokimyozavod, (certificate of JV-OA Elektrokimyozavod dated May 1, 2024, No. 49). As a result, sodium fluoride, calcium and sodium silicate solutions are obtained from fluorophosphate sediment, the latter of which is recycled to the stage of defluorination of EPA, thereby creating a closed cycle without adding acid-soluble silicon from outside.

technologies for the production of fluoride salts and sodium phosphate by acid-thermal decomposition of fluorophosphate sediment have been introduced at JV-OA Elektrokimyozavod (certificate of JV-OA Elektrokimyozavod dated May 1, 2024, No. 49). As a result, it has been possible to obtain fluoride salts of sodium, ammonium and calcium by absorbing fluoride gases and sodium phosphate solutions, which are returned to the defluorination stage.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Хужамкулов С.З. Меликулова Г.Э., Мирмусаева К.С., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса осаждения кремнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Централных Кызылкумов // Журнал «Химическая технология. Контроль и управление». – Тошкент, 2016. №1. - С. 34-40. (02.00.00, №10).

2. Ходжамкулов С.З., Номозов А.К., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч. Исследование обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Централных Кызылкумов в присутствии оксида кремния // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2019. № 2(59). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6952>. – С. 89-92. (02.00.00, №1).

3. Ходжамкулов С.З., Хайитов Ш.М., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Централных Кызылкумов солями калия // Журнал «Фан ва технологиялар тараққийети». - Бухоро, 2019. № 4. - С. 41-45. (02.00.00, №14).

4. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Намазов А.К. Получение силиката натрия гидролизом кремнефторида натрия, выделенного из экстракционной фосфорной кислоты // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2020. № 2(71). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8863>. Ч.2. - С. 83-87. (02.00.00, №1).

5. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Хужамбердиев Ш.М. Исследование процессов доочистки растворов силиката натрия от фторида натрия // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». - Ташкент, 2020. № 1. - С. 80-82. (02.00.00, №4).

6. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Усманов И.И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Централных Кызылкумов // Журнал «Химия и химическая технология». - Ташкент, 2020. № 2. – С. 37-39. (02.00.00, №3).

7. Khodjamkulov S.Z., Melikulova G.E., Khujamberdiev Sh.M., Mirzakulov Kh.Ch. Research of the process of decomposition of extractive phosphoric acid by sodium carbonate in the presence of sodium silicate // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology // Vol. 7, Issue 9, September 2020 [ISSN: 2350-0328]. pp. 14912-14916. (05.00.00, №8).

8. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И., Меликулова Г.Э. Исследование процесса отделения кремнефторида при обесфторивании экстракционной фосфорной кислоты // Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционные материалы». - Ташкент, 2020. № 3. - С. 227-231. (02.00.00, №4)

9. Ходжамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса переработки сгущенного осадка кремнефторида натрия из

фосфоритов Центральных Кызылкумов // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. 10(79). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10804>. - С. 83-88. (02.00.00, №1).

10. Khodjamkulov S.Z., Khujamberdiev Sh.M., Melikulova G.E., Mirzakulov Kh.Ch., Shaymardanova M.A. Separation of phases formed during the process of desfluorization of extraction phosphoric acid with sodium phosphates // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology // Vol. 7, Issue 10, October 2020 [ISSN: 2350-0328]. pp. 15192-15196. (05.00.00, №8).

11. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х. Ч., Зоиров С. С., Шаймардонова М. А. Изучение физико-химических свойств суспензии, образующейся при обесфторировании экстракционной фосфорной кислоты и различных коэффициенты параметрах процесса фильтрации. Вестник НУУз. -Ташкент, 2024. № 1, С. 463-467 (02.00.00, №12).

12. Khodjamkulov S., Mirzakulov Kh., Zoirov S. Influence of Technological Parameters on the Degree of Sedimentation of Sodium Silico Fluoride by Sodium Sulphates and Hyrophosphates. International Bulletin of Engineering and Technology. IBET Volume 4, Issue 3, March. pp.35-40. №13, SJIF, 2024 IF- 7.5.

13. Khodjamkulov S., Mirzakulov Kh., Nomozov A., Zoirov S. STUDYING THE PROCESS OF PRODUCING SODIUM SILICATE AND FLUORIDE FROM Na_2SiF_6 BY HVDROLYSIS WITH SODIUM HYDROXIDE. American Journal of Engineering, Mechanics and Architecture. Volume 02. Issue 02, 2024 ISSN €: 2993-2637 pp.72-78. №13, SJIF, 2024 IF- 6.6.

14. Ходжамкулов С.З., Зоиров С.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса растворения фосфорнокислых пластов натрия для рециркуляции на стадию обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты. The multidisciplinary journal of science and technology. V.4, I.1 pp. 101-105. №13, SJIF, 2024 IF- 6.8.

15. Ходжамкулов С.З., Зоиров С.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса кинетика кислотно-термического разложения фторфосфатного осадка экстракционной фосфорной кислотой из фосфоритов Центральных Кызылкумов. American Journal of Engineering Mechanics and Architecture. Volume 02, Issue 01, 2024. pp. 30-34. №13, SJIF, 2024 IF- 6.6.

II бўлим (II часть; part II)

16. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Суюнов Ж. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов солями натрия // Актуальные проблемы аналитической химии: Сборник трудов III Респ. научно-практической конференции, посвященной 80-летию академика Ганиева А.Г. -Термез, 2010. - С. 230-231.

17. Ходжамкулов С.З., Набиев Д.А., Зоирова Х.С., Шерматова Х.М., Мирзакулов Х.Ч. Очистка экстракционной кислоты от фтора в присутствии силиката натрия // «Табиий бирикмалар ва полимернинг спектроскопик

тадқиқотларини ташкил этиш масалалари» Республиканская научно-техническая конференция. – Карши, 2013. -С.94-96.

18. Ходжамкулов С.З., Зоирова Х.С., Шерматова Х.М. Экстракцион фосфат кислотасини натрий тузлари билан фторсизлантириш жараёни тадқиқоти // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV -республика илмий-амалий анжумани. –Термиз, 2014. 137 б.

19. Ходжамкулов С.З., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты получением фторидов натрия и кальция // «Актуальные проблемы аналитической химии» IV - республиканская научно-практическая конференция. –Термез, 2014. С.141.

20. Ходжамкулов С.З., Зоирова Х.С., Шерматова Х.М., Набиев Д.А. Экстракцион фосфат кислотани фторсизлантириш технологик схемасини ишлаб чиқиш. “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” IV - республика илмий-амалий анжумани. -Термиз, 2014. 149 б.

21. Ходжамкулов С.З., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч. Технология получения медленнодействующего фосфорного удобрения из фосфоритов Центральных Кызылкумов // «Актуальные проблемы аналитической химии» IV - республиканская научно-практическая конференция. –Термез, 2014. С.135.

22. Ходжамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса осаждения кемнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты Централных Кызылкумов // Иқтисодиётни модернизация қилиш ва технологик янгилаш шароитида фан-таълим-ишлаб чиқариш интеграциясини ривожлантириш муаммолари ва ечимлари. –Қарши, 2015. 220 б.

23. Ходжамкулов С.З., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса получения кемнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты // Умидли кимёгарлар 2015. XXII - научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. –Ташкент, 2015. С.74-75.

24. Ходжамкулов С.З., Зоирова Х.С., Мирзакулов Х.Ч. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты солями натрия // Биогеоэкологические проблемы. “Узбекистана республиканской научной и научно-технической конференции”. – Термез. 2016. С.301.

25. Ходжамкулов С.З., Набиев Д., Зоирова Х.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов солями натрия // “Узбекистана республиканской научной и научно-технической конференции”. – Термез. 2016. С.302.

26. Ходжамкулов С.З., Арифжанова К.С., Шамаев Б.Э., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процессов очистки экстракционной фосфорной кислоты фтора и получения кремнефторида натрия и фторида аммония // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». –Ташкент. 2016. -С. 389.

27. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Исследование реологических свойств суспензий кремнефторида натрия // V-я республиканская научно-

практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева. –Термез 2017. С.146.

28. Ходжамкулов С.З., Намазов А.К. Обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты // V-я республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева. –Термез 2017. 2017. С.173.

29. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Определение оптимальных технологических параметров процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты // V - республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева. –Термез 2017. 2017. С.173.

30. Ходжамкулов С.З., Намазов А.К., Шамаев Б.Э. Получение фосфорного удобрения из фосфоритов Кызылкумского фосфоритового комбината // V - республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева. –Термез 2017. 2017. С.176.

31. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Получение фторида кальция из экстракционной фосфорной кислоты // V - республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева. –Термез 2017. 2017. С.178.

32. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Получение фторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты // V - республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева. –Термез 2017. 2017. С.180.

33. Хужамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процессов обесфторивания и обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты в промышленных условиях // «Умидли кимёгарлар»: Труды XXVII – научно – технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. -Ташкент, 2018. –С. 237-238.

34. Ходжамкулов С.З., Арифжанова К.С., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Получение фосфатов натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов// I - Международного Узбекско-Казахского симпозиума «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности». – Ташкент, 2019. С. 47.

35. Ходжамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч. Исследование обесфторивания экстракционной кислоты Центральных Кызылкумов в присутствии оксида кремния // Умидли кимёгарлар-2019. XXVIII научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Ташкент. 2019. С.51-52.

36. Ходжамкулов С.З. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты карбонатом натрия // Инновационное развитие Бухарской области: Республиканская научно-практическая конференция на тему «Проблемы и пути решения». -Бухара. 2020. С.1048-1051.

37. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э. Исследование процессов доочистки растворов силиката натрия от фторида натрия // XVI -

международна научна практична конференция “Найновите научни постижения-2020” – София (Болгария). -С. 68-70.

38. Ходжамкулов С.З., Хамзаев Н.Ж. Технологическая схема получения фторида аммония и оксида кремния из технического кремнефтористого натрия и аммония // VI - республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 90-летию академика А.Г.Ганиева. - Термез. 2020, С.113-114.

39. Ходжамкулов С.З., Хамзаев Н.Ж. Техник фосфат кислотасини фтордан тозалаш. Академик А.Ф.Ганиевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI - республика илмий-амалий анжумани. - Термиз. 2020, 111-112 б.

40. Ходжамкулов С.З., Хамзаев Н.Ж. Технологическая схема получения кремнефторида натрия осаждением фтора карбонатом натрия в присутствии силиката натрия. VI - республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 90-летию академика А.Г.Ганиева. - Термез. 2020, С.120-121.

41. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Натрий кремнефторидни гидролизлаб натрий фториди ва натрий силикати олишда эритма таркибидаги фторни қўшимча тозалаш жараёнини тадқиқоти // Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари. - Тошкент. ТКТИ-2020. 213-215 б.

42. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Натрий силикат эритмасидан натрий фторидни ажратиш жараёнини тадқиқоти. Халқаро илмий-техникавий конференция. Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари. – Тошкент, 2021 йил 25-26 май. С. 250-252

43. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Намазов А.К., Меликулова Г.Э. Исследование процессов улавливания фтористых газов и переработка их на кремнефториды натрия и фторида аммония // «Инновационные технологии на основе местного сырья и вторичных ресурсов» Республиканская научно-техническая конференция. – Ургенч, 2021. С.388-391.

44. Зоиров С.С. Хайталиева М.Р., Ходжамкулов С.З. Исследование процесса переработки фторфосфатного шлама экстракционной фосфорной кислоты. III-международной научно-теоретической конференции Актуальный вопросы естественных наук. – Нукус. 2022. -С. 186-190.

45. Ходжамкулов С.З., Зоиров С.С., Кадиров Р.А. Влияние поверхностно-активных веществ на осаждение твердой фазы при обесфторивании экстракционной фосфорной кислоты. «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» Международной научно-технической конференции 90-летию со дня создания Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан и 80-летию со дня создания Академии наук Республика Узбекистан. –Ташкент, 2023. -С.19-21.

46. Ходжамкулов С.З., Зоиров С.С., Мирзакулов Х.Ч. Исследование кинетика разложения фторфосфатного осадка экстракционной фосфорной

кислотой // Перспективы развития инновационных технологий производства неорганических веществ и материалов в условиях глобализации. – Ташкент. 2023. -С. 211-212.

Avtoreferatning o‘zbek, rus va ingliz (rezyume) tillaridagi nusxalari
«Surxondaryo ilm va fan» jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi 14.05.2024 yil.
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$.
“Times New Roman” garniturasini. Ofset bosma usuli.
Shartli b.t. 4,25. Adadi 80 nusxa. Buyurtma № 63.

Termiz davlat universiteti nashr-matbaa markazida chop etildi.
Manzil: Termiz shahri, Barkamol avlod ko‘chasi, 43-uy.

