

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК – ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

ПАНЖИЕВ АРЗИҚУЛ ХОЛЛИЕВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁ АСОСИДА КАЛЬЦИЙ ЦИАНАМИД ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

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

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

Термиз – 2021

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

Панжиев Арзикул Холлиевич

Маҳаллий хомашё асосида кальций

цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш.....4

Панжиев Арзикул Холлиевич

Разработка технологии получение

цианамиды кальция на основе местных сырьё.....21

Panzhiev Arzikul

Development of technology obtaining

calcium cyanamide based on local raw material.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК – ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

ПАНЖИЕВ АРЗИҚУЛ ХОЛЛИЕВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁ АСОСИДА КАЛЬЦИЙ ЦИАНАМИД ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

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

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

Термиз – 2021

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси
Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация
комиссиясида В2019.4.PhD/T1399 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-
саҳифасида (www.terzu.uz) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz)
жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Тоиров Зокир Қалаңдарович
техника фанлари номзоди, доцент

Расмий ошпонентлар:

Шукуров Жамшид Султонович
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Эшмуродов Хуршид Эсанбердиевич
техника фанлари бўйича фалсафа доктори

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Термиз давлат университети ҳузуридаги илмий даража
берувчи PhD.03/30.12.2019.T.78.01 рақамли Илмий кенгашнинг «19» 07 2021 йил
соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 190111, Термиз шаҳри Баркамол авлод
кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail:
termizdu@umail.uz.)

Диссертация билан Термиз давлат университетининг Ахборот ресурс марказида
танишни мумкин (№ 6 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 190111, Термиз
шаҳри Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17,
e-mail: termizdu@umail.uz.

Диссертация автореферати 2021 йил «6» 07 кун тарқатилади.
(2021 йил «6» 07 даги 4 -рақамли реестр баённомаси).



И.А.Умбаров
Илмий даража берувчи
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., доц.

Ш.А.Касимов
Илмий даража берувчи
илмий кенгаш котиби, к.ф.ф.д., доц.

Р.В.Алиқулов
Илмий даража берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., доц.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Ҳозирги вақтда жаҳонда аммиакли селитра, карбамид ва аммоний сульфат каби азотли ўғитлардан узоқ йиллар давомида фойдаланиш натижасида миллионлаб гектар ерлардаги тупроқлар кислоталигининг ортишига олиб келди, бу эса қишлоқ хўжалиги экинларидан юқори ҳосил олишга салбий таъсир кўрсатмоқда. Кальций цианамид аммиакли селитрага нисбатан 70 марта секин эрийдиган ўғит бўлиб, ундан ўсимликлар азотни янада самаралироқ ўзлаштиради. Шунингдек, кальций цианамид фармацевтика маҳсулотлари, пластмассалар, сунъий смолалар, бўёвчи моддалар, дефолиантлар ишлаб чиқаришда муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда дунёда шўрланган тупроқларда ва чекланган сув ресурсларида қишлоқ хўжалиги ўсимликларини етиштириш учун муҳим азотли минерал ўғит сифатида кальций цианамиддан фойдаланиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада саноатда кальций цианамид ишлаб чиқариш технологиясини такомиллаштириш учун сифатли маҳсулот олишда шихтага қўшиладиган магний оксид, кальций хлорид каби махсус қўшимчаларнинг маҳсулот хоссаларига таъсирини аниқлаш, технологик жараёнлар шароитларини мақбуллаштириш, содир бўладиган реакцияларни кинетик жиҳатдан асослаш, кальций цианамид олишнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш ва амалиётга тадбиқ қилишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимизда кимё саноатида янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида маълум натижаларга эришилди, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Инновацион технологияларни тадбиқ этиш орқали саноат объектларини юритишнинг илмий асосланган тизими ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг чора-тадбирларини амалга оширишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ “маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга” қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада республикамизда маҳаллий хомашёлар асосида азотли минерал ўғитлар ишлаб чиқариш, уларнинг турларини кенгайтириш, таннархини камайтиришда маҳаллий ресурслар, жумладан, оҳақтош, аммиак асосида кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси” тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони.

октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ва 2019 йил 3 апрелдеги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибadorлигини ошириш” тўғрисидаги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Ушбу тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ амалга оширилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Тадқиқот мавзусига доир илмий-техникавий адабиётлардаги маълумотлар таҳлилига кўра, органик ва ноорганик бирикмалар асосида кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва такомиллаштириш бўйича А.Франк, Н.Каго, А.Рейтцин, П.Е. Казарян, В.А.Шушунов, А.М.Павлов, Ю.М.Дергунов, В.Г.Голов, М.Г.Габриелова, К.Дедман, И.Овен каби олимлар томонидан илмий-тадқиқот ишларини олиб борилган.

Ўзбекистонда проф. Сигов С.А. бошчилигида азотли ўғитлар чиқиндиси бўлган оҳак, магний оксиди, саноат аммиаки ва карбонат ангидриддан кальций ва магний цианамидини олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича илмий мактаб яратилган. Бу борада Якубов Ш.А., Лейкин З.М., Дайчи Р.И., Терехин Е.Л., Панжиев О.Х., Сайфулин Р.З., Оразимбетов Б. ва бошқа олимлар томонидан юқори масштабли илмий-тадқиқот ишлари амалга оширилган бўлиб, натижада, карбидсиз усул билан кальций цианамид ишлаб чиқариш технологик схемасини ишлаб чиқиш ва унинг илмий-назарий асосларини яратишга катта хисса қўшганлар.

Шуни таъкидлаш керакки, юқорида айтиб ўтилган олимлар Джамансай конининг оҳактошидан олинган оҳак ва карбонат ангидрид асосида кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича тадқиқотлар олиб бормаган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти ва Қарши муҳандислик – иқтисодиёт институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №Ф-7-31 “Денгиз ва кўл туз чўкиндиларини физик-кимёвий таҳлили ва уларни комплекс қайта ишлашнинг илмий асослари” (2012-2017 й.) №ИТД-12-36 “Тюбетаган кони силвинитларини комбинацияланган усулда бойитиш технологиясини ишлаб чиқиш” (2014-2016 йй.) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади Джамансай конининг табиий оҳактошини куйдириш натижасида олинган оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиагидан карбидсиз усулда кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

аммиакнинг парчаланиш ҳарорати бошланиши ва 373 – 1473 К ҳарорат оралиғида аммиак ва карбонат ангидрид ўртасидаги кўшимча кимёвий реакциялар эҳтимолини аниқлаш учун термодинамик тадқиқотлар ўтказиш;

оҳак, карбонат ангидрид ва аммиакдан кальций цианамид синтез қилишнинг кинетик қонунларини аниқлаш;

турли ҳароратларда кальций цианамид олиш жараёнида чиқадиган газларнинг таркибини аниқлаш;

кальций цианамид синтези жараёнига газлар аралашмалари ҳажмий тезлигининг таъсирини аниқлаш;

кальций цианамид унумига кальций оксиди донадорлиги, газлар нисбати ва жараён давомийлигининг таъсирини тадқиқ қилиш;

олинган кальций цианамид таркибини аниқлаш;

кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва техник-иқтисодий асослаш;

ишлаб чиқилган кальций цианамид олиш технологиясини тажриба синовларини ўтказиш.

Тадқиқот объекти сифатида Жамансай кони оҳактоши, оҳак, карбонат ангидрид, кальций цианамид олинган.

Тадқиқот предметини Жамансай конининг табиий оҳактошидан олинган оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиагидан кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш ташкил этган.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишини бажаришда қаттиқ фазаларни миқдорий кимёвий таҳлил қилишда рентген фазавий таҳлил, газ хроматографияси, элемент таҳлили, шунингдек олинган маълумотларни статистик қайта ишлаш усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор кальций цианамид синтези жараёнида аммиак парчаланишининг бошланғич ҳарорати 456-458 Кда бўлиши аниқланган;

кальций цианамид олишда ҳароратнинг ошиши билан реактордан чиқинди газлар таркибидаги аммиак ва карбонат ангидрид миқдори камайиши аниқланган;

Жамансай кони оҳактошини куйдириш натижасида олинган оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиагидан кальций цианамид олишнинг мақбул технологик параметрлари аниқланган;

оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиакдан кальций цианамидни олишнинг карбидсиз технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиакдан кальций цианамид олиш технологиясини яратиш учун техник ечимлар ишлаб чиқилган;

азотли ўғит ва самарали дефолиант – кальций цианамидни олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган ва жараённинг оптимал технологик параметрлари аниқланган.

Тажриба қурилмасида кальций цианамиднинг тажриба партияси ишлаб чиқарилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотнинг хулосалари ва тавсияларнинг асосланганлиги, олинган моддаларни идентификациялашда замонавий, юқори информацион физик-кимёвий усуллари (рентгенографик, газ хроматографияси, элемент таҳлили) ва кимёвий тадқиқотлардан фойдаланилганлиги ва ишлаб чиқилган кальций цианамид олиш технологияси, унинг қўлланиши тажриба-саноат синовларида апробация қилинган ҳамда ишлаб чиқаришга қўлланилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларини илмий аҳамияти кальций цианамид олиш жараёнида содир бўладиган реакцияларнинг термодинамик параметрлари, аммиак ва карбонат ангидридга нисбатан реакциясининг тартиби ва кимёвий реакциясининг тезлигини чекловчи босқичларини аниқлаш асосида кальций цианамид олиш технологияси таклиф қилингани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти Жамансай конининг табиий оҳактошидан олинган оҳак ва карбонат ангидрид асосида кальций цианамид ишлаб чиқаришнинг таклиф этилган самарали технологияси азотли минерал ўғит кальций цианамид олишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Жамансай конининг табиий оҳактошидан олинган оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиагидан кальций цианамид олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

карбидсиз усулда кальций цианамид олиш технологияси “Электрокимё завод” АЖ қўшма корхонасида кальций цианамид олишда жорий қилинган (“Электрокимё завод” АЖ қўшма корхонасининг 2021 йил 5 январдаги 02-сон маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган кальций цианамид олиш технологияси асосида секин эрийдиган кальцийли ва ишқорли ўғит – кальций цианамид ишлаб чиқариш имконини берган;

Жамансай конининг табиий оҳактошидан олинган оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиаги асосида кальций цианамид олиш усули “Электрокимё завод” АЖ қўшма корхонасида юқори самарали азотли ўғит олишда жорий қилинган (“Электрокимё завод” АЖ қўшма корхонасининг 2021 йил 5 январдаги 02-сон маълумотномаси). Натижада, шўрланган тупроқларда ва чекланган сув ресурсларида қишлоқ хўжалиги экинларини етиштириш учун самарали минерал ўғит ва 48-72 соат ичида парчаланадиган, юмшоқ таъсир этадиган дефолиант олиш имконини берган;

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 5 та, жумладан, 3 та халқаро ва 2 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 11 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан Ўзбекистон

Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола, шу жумладан, Республикада 1 та ва хорижий журналларда 4 та илмий мақолалар нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 104 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертация ишининг **“Кальций цианамид олиш технологиясини такомиллаштиришнинг замонавий ҳолати”** деб номланган биринчи бобида адабиётлар маълумотларини танқидий таҳлил қилиш, тайёргарликни ўрганишга бағишланган ва чет эл ва маҳаллий тадқиқотчиларнинг кальций цианамиддан фойдаланиш натижалари берилган.

Кальций цианамидни олишнинг турли усуллари ва маҳаллий хом ашёлардан ишлаб чиқаришни ташкил қилиш имкониятлари таҳлил қилинган. Адабиётлар материални таҳлил қилиш асосида тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари шакллантирилган.

Диссертациянинг **“Кимёвий ва физик-кимёвий таҳлиллар ҳамда тажрибаларни ўтказиш усуллари”** деб номланган иккинчи бобида кимёвий ва физик-кимёвий таҳлиллар ўтказиш методикаси, бошланғич материалларнинг хусусиятлари ва тажриба усуллари берилган.

Учинчи бобда **“Кальций цианамид ишлаб чиқаришда оҳак, аммиак ва карбонат ангидриднинг ўзаро кимёвий таъсири термодинамик тадқиқотлари”** натижалари берилган.

Назарий жиҳатдан, кальций цианамидни синтез қилиш пайтида ёндош кимёвий реакциялар - аммиакнинг термик парчаланиши ҳамда аммиак ва карбонат ангидрид ўртасидаги кимёвий реакция бориши мумкин. Ушбу масалани ўрганиш жуда муҳим амалий аҳамиятга эга, чунки бу ёндош реакциялар энг қиммат компонент - аммиакни йўқотишига олиб келади.

Шунинг учун нисбатан янги физик-кимёвий константаларга асосланган термодинамик ҳисоб-китобларда ёндош кимёвий реакциялар содир бўлишининг учта варианты кўриб чиқилди: биринчидан, элементар азот ва водород ҳосил бўлиши билан аммиакнинг термик парчаланиши; иккинчидан – метан ҳамда сув буғининг ҳосил бўлиши билан карбонат ангидрид ва

аммиак ўртасидаги кимёвий реакция; учинчидан - худди шу олдинги реакция фақат углерод, азот, сув буғлари ва водород ҳосил бўлиши билан боради.

1-жадвал

Иссиқлик эффеќти, Гиббс энергиясининг ўзгариши ва аммиакнинг ҳар хил ҳароратда парчаланиши учун логарифмик мувозанат константасининг ҳароратга боғлиқлиги

T, K	Q _p		ΔG		lgK _p
	кал/моль	ж/моль	кал/моль	ж/моль	
373	-116674,20	-48815,581	+2118,309	+8862,984	-1,2411
473	-12046,9	-50404,229	-415,141	-1736,95	+0,1918
573	-12393,931	-51856,207	-3038,167	-2711,69	+1,1587
673	-12703,199	-53150,184	-5724,142	-3949,81	+1,8587
773	-12972	-54275	-8458,621	-35390,87	+2,3913
873	-13199,737	-55227,699	-1122	-4697	+2,8104
973	-13384,890	56002,379	-14022,094	-58668,441	+3,1493
1073	-13527,271	-56598,101	-16834,099	-70433,87	+3,4285
1173	-13626,375	-57012,753	-20096,474	-84083,647	+3,7440
1273	-13682,162	-57246,165	-22491,865	-94105,963	+3,8611
1373	-13694,412	-57297,419	-25328,673	-105975,16	+4,0314
1473	-13663	-57166	-28163,612	-117836,55	+4,1783

Термодинамик ҳисоб-китоблар шуни кўрсатадики (1-жадвал), $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ реакциясида иссиқлик ажралиб чиқади ва бу реакция 373-1473 К ҳарорат оралиғида эндотермик бўлади. Бу эрда ҳароратнинг ошиши билан тизимнинг эндотермиклиги ошади.

Тўртинчи бобда “Асосий технологик параметрларнинг кальций цианамидни олиш жараёнига таъсирини ўрганиш” натижалари келтирилган.

Асосий технологик параметрлардан бири ҳароратдир, бу асосан энергия харажатларини аниқлайди.

Таъриба натижалари (2-жадвал) шуни кўрсатдики, ҳарорат 700 дан 800°C гача кўтарилганда, синтез қилинган маҳсулотдаги азот миқдори ортиб, максимал қийматига (31,40%) етади ва ҳароратнинг 800°C дан юқори кўтарилиши билан камайишни бошлайди.

800°C дан паст ҳароратларда куйдирилган маҳсулотдаги азот миқдори нисбатан паст бўлади, бу калций цианамидни олиш учун кимёвий реакциянинг тўлиқ ўтмаганлиги билан изоҳланади, ҳарорат 800°C дан юқорига кўтарилиши билан унинг таркибидаги азот миқдорининг пасайиши эса асосий таркибий қисмлардан бири бўлган аммиакнинг термик парчаланиши билан изоҳланади.

2-жадвал

Калций цианамидни олишда маҳсулотдаги азот миқдорининг ҳарорати боғлиқлиги

Синтез ҳарорати, °C	700	750	800	850	900
Азот миқдори, %	15,60	25,10	31,40	27,90	22,30

Шуни таъкидлаш керакки, 800°C дан паст ҳароратларда синтез қилинган куйдириш маҳсулоти таркибида калций карбонат борлиги аниқланди, бу эса ушбу шароитда оҳак ва карбонат ангидрид билан кимёвий реакция содир бўлиши билан изоҳланади. 800°C ва ундан юқори ҳароратларда ёпик шароитда оҳак ва карбонат ангидрид ўртасидаги реакциянинг мувозанати калций карбонатнинг парчаланиши томон силжийди, натижада у куйдирилган маҳсулотда бўлмайди.

Мақбул ҳароратда ўтказилган тажрибаларда, таркибида эркин углерод ёки қурум йўқлигини кўрсатадиган оқ рангли донадорланган маҳсулот олинди ва кимёвий таҳлил карбонат ва цианид ионларининг йўқлигини аниқ кўрсатди.

Нисбатан юқори ҳароратларда калций цианамид олишда реактордан чиқадиган газлар таркибидаги аммиак ва карбонат ангидрид миқдори камайди ва аммиак миқдори карбонат ангидридга қараганда анча юқори даражада камайди. Масалан, ҳарорат 700 дан 900°C гача кўтарилиши билан аммиак миқдори 7,46% га, карбонат ангидрид эса атиги 0,60% га камайди. Эҳтимол, буни аммиакнинг қисман парчаланиши билан изоҳлаш мумкин, бу реактордан чиқадиган газларда азот ва водород миқдорининг кўпайиши билан асосланади. Ҳароратнинг 700 дан 900°C гача кўтарилиши билан чиқинди газлардаги азот миқдори 2,0% га, водород эса 6,0% га ошди.

Углерод оксиди миқдори минимал ва деярли ҳароратга боғлиқ эмас. Ўрганилаётган ҳарорат оралиғида углерод оксиди миқдори 0,18-0,25% гача ўзгарган.

Деярли бир хил маълумотлар чиқинди газлар таркибидаги метан миқдори ҳақида бўлиб чиқди, унинг таркиби 0,22-0,31% гача ўзгариб турди.

Тадқиқот маълумотлари термодинамик ҳисоб-китобларнинг натижаларини тасдиқлади ва углерод оксиди ҳамда метан аммиак ва карбонат ангидрид ўртасидаги ён реакциянинг маҳсулоти эмас, балки ишлатилган дастлабки газ аралашмалари таркибида жуда оз миқдордаги аралашмалар бўлиши мумкинлигини кўрсатди.

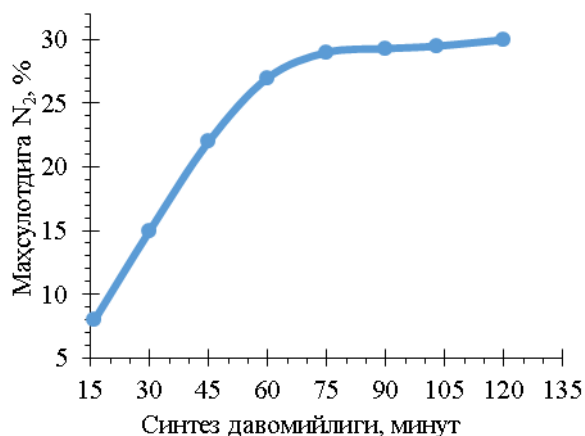
Калций цианамидни синтез қилиш жараёнида маҳсулотдаги азот миқдорининг дастлабки газ таркибий қисмларининг нисбатига боғлиқлиги

CO ₂ :NH ₃ нисбати	12:1	9:1	5:1	3:1	1:1	1:3	1:5	1:9	1:12
Маҳсулотдаги азотнинг миқдори, %	26,76	25,90	25,08	25,69	25,90	28,65	29,38	31,40	31,37

Тадқиқот маълумотлари шуни кўрсатдики, дастлабки газ аралашмасидаги аммиак миқдори карбонат ангидрид таркибига қараганда кўпроқ таъсир кўрсатади. CO₂:NH₃ нисбатининг 12:1 дан 1:1 гача ўсиши маҳсулотдаги таркибни 26,76 дан 25,90% гача камайди ва 1:1 дан 1:9 гача бўлган нисбатда унинг таркиби 25,9 дан 31,40% гача ошади, яъни 5,5% га ўсди (2-жадвал).

CO₂:NH₃ нисбатининг 1:9 дан ошиши билан маҳсулотдаги азот миқдори деярли кўпаймайди, бу эса ушбу нисбатни мақбул деб ҳисоблашга имкон беради.

Калций цианамидни олишда таркибий қисмларнинг ўзаро таъсир қилиш вақти катта амалий аҳамиятга эга, чунки бу газ аралашмасининг оқим тезлигини ва бутун қурилманинг ишини аниқлайди.



1-расм. Синтез давомийлигининг маҳсулотдаги азот таркибига таъсири

Олинган маълумотлар (2-расм) шуни кўрсатдики, жараён давомийлиги ошиши билан маҳсулотдаги азот миқдори кўпаяди.

2-расмдаги эгри чизиқларнинг характери мувозанат жараёнларига мос келади. Синтез жараёнининг бошланғич даврида қисман ва мувозанат босимлари ($\Delta P = P_{\text{парц}} - P_{\text{рав}}$) ўртасидаги фарқ сифатида аниқланган ҳаракатлантирувчи куч муҳим аҳамиятга эга. Мувозанатга яқин вақтда

ҳаракатлантирувчи куч ΔP пасаяди, бу маҳсулотдаги азотнинг тўпланиш тезлигини пасайишига олиб келади. Мувозанатга эришиш вақтида ($\Delta P = 0$) маҳсулотдаги азот миқдори максимал мувозанат қийматига етади.

Ушбу қонуният эгри чизиқнинг табиатини тасдиқлайди, бу дастлабки даврда (90 дақиқагача) амалда тўғри чизиқда ўсиб боради ва кейин горизонтал ҳолатга ўтади.

Дастлабки шихтанинг заррачаси катталиги таъсирини ўрганиш бўйича тажрибалар натижасида (3-жадвал), бир марталик шихтадан ҳосил бўлган маҳсулот таркибида донадорланган оҳакга қараганда 9-13% кам азот борлиги аниқланди. Азот таркибидаги сезиларли фарқ, парчаланадиган материалнинг юқори пластиклиги билан боғлиқ бўлиб, диффузион қаршиликни оширади.

4-жадвал

Дастлабки шихта заррачаси катталигининг цианамид таркибидаги азот миқдорига (%) таъсири

№	Дастлабки шихтанинг номи	Заррача ўлчами, мм					
		0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0	5,07-7,0	7,0-10,0
1	Донадорланган оҳак	17,51	30,12	31,40	30,87	29,40	27,96
2	Бўлакли оҳак	14,60	19,67	20,51	20,82	19,72	18,68

Кальций цианамидни ишлаб чиқариш учун мақбул донадорланган оҳаклар ҳажми 2-3 мм деб қабул қилинди, бу ҳам агросаноатнинг минерал ўғитларга бўлган талабларига жавоб беради.

Кинетик тадқиқотларда, авваламбор, калций оксиди, аммиак ва карбонат ангидридга нисбатан кимёвий реакциянинг тартиблари аниқланди. Муайян тартибларни аниқлаш шуни кўрсатдики, карбонат ангидрид учун ҳосил бўлиш реакциясининг тартиби 0,416, аммиак учун эса - 0,71205.

Реакция тартибларининг кўрсаткичи касрли бўлгани учун, бу калций оксидининг аммиак ва карбонат ангидрид билан кимёвий таъсир ўтказиш жараёни мураккаблигини ва унинг механизмини оддий стехиометрик тенглама билан ифодалаш мумкин эмаслигини кўрсатади.

Муайян реакция тартибларига асосланиб, оҳак, аммиак ва карбонат ангидриддан калций цианамид ҳосил бўлишининг гетероген жараёни бир қатор кетма-кет босқичларни ўз ичига олган мураккаб жараён деб ҳисоблаш мумкин. Шу муносабат билан умумий тезлик энг секин босқичнинг тезлиги билан белгиланади.

Биз ўрганилаётган жараённинг чекловчи босқичи қаттиқ оҳак зарралари юзасида кимёвий таъсир ўтказиш деган фаразни илгари сурдик. Буни текшириш учун калций цианамидни синтез қилиш учун мақбул шароитларда бир қатор тажрибалар ўтказилди.

Тажрибанинг бошқа барча шартлари доимийлиги билан ўзгаришлар киритилди: дастлабки газ аралашмасига таъсир қилиш жараёни давомийлиги 15 дан 120 минутгача, шунингдек, ҳарорат 700 дан 900°C гача бўлган.

Тажриба маълумотларига асосланиб, ҳарорат ва жараён давомийлигининг калций цианамиддаги азот таркибига таъсирини кўрсатадиган графикалар тузилди.

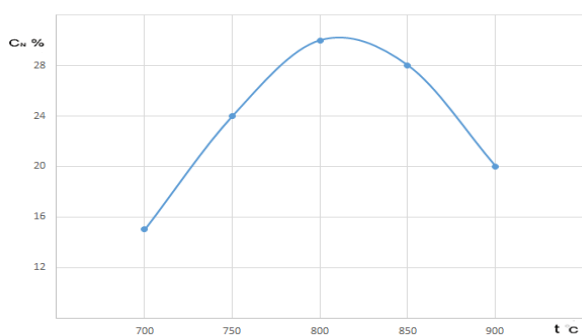
Таҳлил натижалари ушбу бобда келтирилган калций цианамидни олиш жараёнига ҳароратнинг таъсири ҳақидаги тажриба маълумотларга тўлиқ мос келади. Эгри чизиқларнинг табиати шуни кўрсатдики, синтез жараёнининг бошланғич даврида улар тиклиги билан фарқ қилади, бу эса маҳсулотнинг

юқори тезликда ҳосил бўлишига мос келади. Синтез жараёнининг давомийлиги ошиши билан эгри чизиқлар текислашди, бу эса тўғри ҳарорат учун калций цианамиднинг мувозанат доимийлигини олишни ақс эттирди.

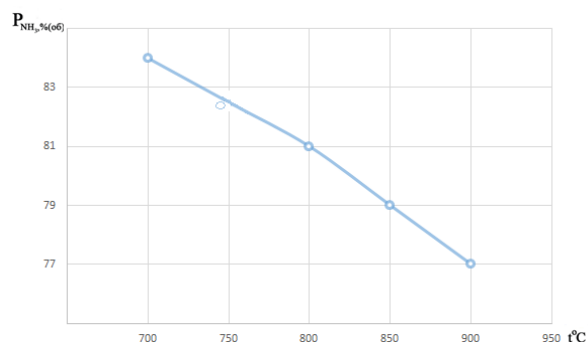
Тадқиқот натижаларига кўра, калций цианамидни ишлаб чиқариш жараёнининг чекловчи босқичи дастлабки газ таркибий қисмларининг маҳсулот қатлами орқали тарқалиши деган хулосага келиш мумкин.

Синтез қилинган маҳсулотни кимёвий ва рентген фазали таҳлиллари натижасида таркибида калций цианамид, шунингдек, дастлабки шихтанинг реакцияга киришмаган қисми бўлган тахминан 12,5% калций оксиди мавжуд.

Олинган маълумотлардан келиб чиқадиган бўлсак, натижада ҳосил бўлган маҳсулотдаги азот миқдори ҳарорат ошиши билан ошиб боради ва 800°C да максимал 31,40% га етади ҳамда унинг кўпайиши билан у пасайишни бошлайди. 800°C дан паст ҳароратларда азотнинг нисбатан пастлиги калций цианамидни синтез қилиш учун кимёвий реакциянинг тўлиқ бўлмаганлиги билан изоҳланади ва 800°C дан юқори ҳарорат кўтарилиши билан унинг таркибидаги пасайиш термик парчаланиш билан боғлиқ аммиак, асосий бошланғич таркибий қисмларидан бири.



2-расм. Маҳсулот таркибидаги азот миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги

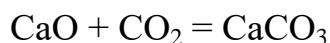


3-расм. Чиқётган газларидаги аммиак миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги

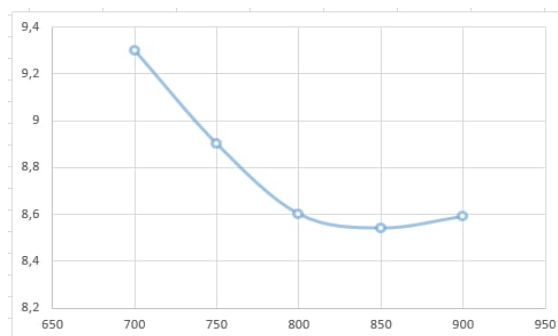
Олинган тадқиқот маълумотлари шуни кўрсатадики, синтез қилинган калций цианамидидаги азот миқдори кўпайиб, 800°C да максимал 31,40% га етади ва ҳароратнинг ортиши билан у пасайишни бошлайди. 800°C дан паст ҳароратларда азотнинг нисбатан паст миқдори калций цианамидни синтез қилиш учун кимёвий реакциянинг тугалланмаганлиги билан изоҳланади ва ҳарорат 800°C дан кўтарилиши билан унинг таркибидаги пасайиш асосий дастлабки таркибий қисмлардан бири бўлган аммиакнинг термик парчаланиши билан боғлиқ.

Синтез қилинган маҳсулот таркибидаги азот миқдорининг бундай ўзгариш табиати амалда маълум бўлган маълумотларга мос келади.

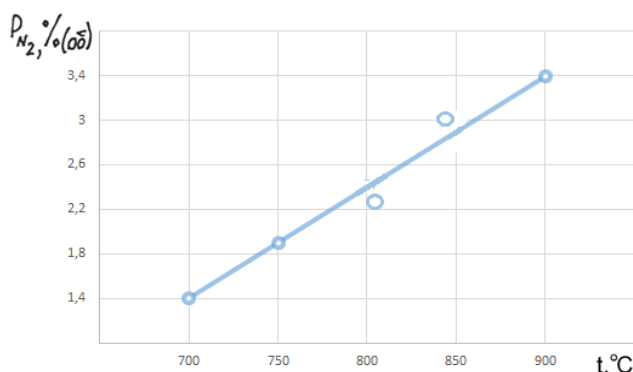
800°C дан паст ҳароратларда олинган маҳсулот таркибида калций карбонат борлиги аниқланди. Бунинг сабаби шундаки, ушбу шароитда калций карбонат ҳосил бўлишининг куйидаги кимёвий реакцияси қисман содир бўлади:



800°C ва ундан юқори ва ёпиқ шароитда ушбу реакция мувозанати чап томонга силжийди, бу маҳсулотда калций карбонат йўқлиги учун сабаб бўлади.



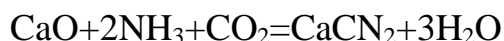
4-расм. Чиқётган газларидаги карбонат ангидрид миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги



5-расм Чиқётган газлар таркибидаги азот миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги

Цианамид калцийини олиш жараёнидаги чиқинди газлар таркибида газсимон таркибий қисмлар бўлиши мумкинлиги, уларнинг мавжудлиги, аввало, ишлатилган хом ашё турига ва калций цианамид синтези жараёнида юзага келадиган бир қатор жараёнларга боғлиқлигини кўрсатувчи маълумотлар мавжуд. Келтирилган омиллар углерод моно ва диоксидлари, аммиак, водород цианид, азот, водород, сув буғлари ва бошқалар мавжуд бўлишининг сабаби бўлиши мумкин.

Чиқинди газларнинг таркиби ва миқдори ёки тайёр маҳсулот таркибидаги азот миқдори кимёвий реакция билан реактивларнинг стехиометрик ҳисоб-китоблари орқали аниқланди.

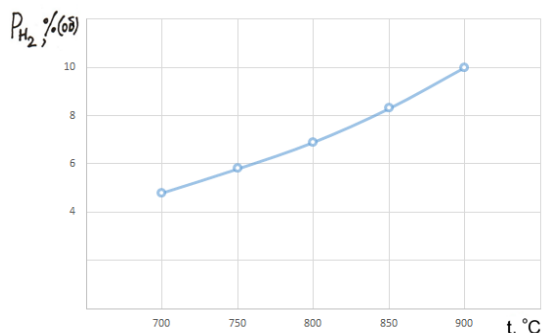


Тадқиқот маълумотлари (6-расм) шуни кўрсатадики, калций цианамидни олиш ҳароратининг 700 дан 850°C гача кўтарилиши билан чиқинди газлар таркибидаги карбонат ангидрид миқдори камаяди. Ҳароратнинг 850°C дан ортиши карбонат ангидрид миқдори ошишига олиб келади.

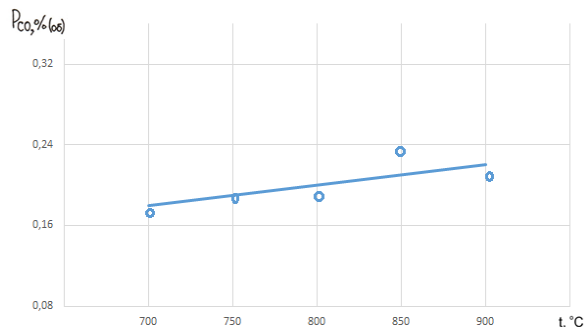
Ушбу қонуниятни ҳарорат ошиши билан маҳсулотдаги азот миқдорининг кўпайиши ва кейин пасайиши билан изоҳлаш мумкин. Маҳсулот таркибидаги азот миқдорининг камайиши калций цианамидни синтез қилиш учун кимёвий реакцияга озроқ карбонат ангидрид киришига олиб келади.

Калций цианамидини олиш жараёнининг ҳароратга боғлиқлигини ўрганиш бўйича тажриба маълумотлари шуни кўрсатадики, ҳарорат ортиши билан маҳсулотдаги азот миқдори ошиб, 800°C ҳароратда максимал қийматга етиб боради ва ҳароратнинг кейинги ортиши билан азот миқдори камаяди.

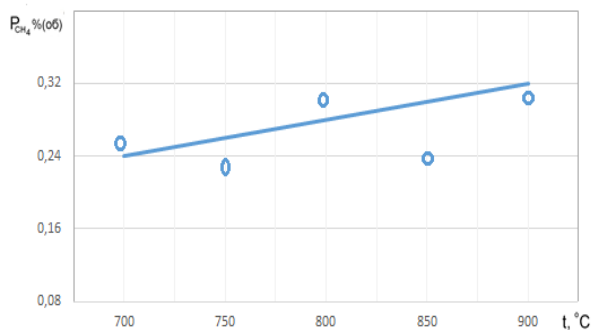
Олинган маҳсулот оқ рангга эга бўлиб, унда эркин углерод йўқлигини исботлайди.



6-расм. Чикаётган газлар таркибидаги водород миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги



7-расм. Чикаётган газлар таркибидаги углерод оксиди миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги



8-расм. Чикаётган газлар таркибидаги метан миқдорининг ҳароратга боғлиқлиги

Калций цианамид энг мақбул 800°C ҳароратда азот миқдори 31,40% бўлган кучли доначалар шаклида олинган. У таркибида карбид усули билан олинган калций цианамиддан 1,5 баравар кўпроқ азот мавжуд.

Чикарилган газлар таркибини таҳлил қилиш натижалари (4-5-расм) шуни кўрсатдики, ҳарорат кўтарилиши билан карбонат

ангидрид ва аммиак миқдори камаяди, аммиак миқдори карбонат ангидридга қараганда анча камаяди, аммиак парчаланишининг ёндош кимёвий реакцияси билан изоҳланади.

Чикаётган газларда метан ва углерод оксиди миқдори кам бўлган (0.19-0.31), бу газларни ҳар қандай ёндош реакцияларнинг маҳсулоти деб ҳисобламасликка асос беради.

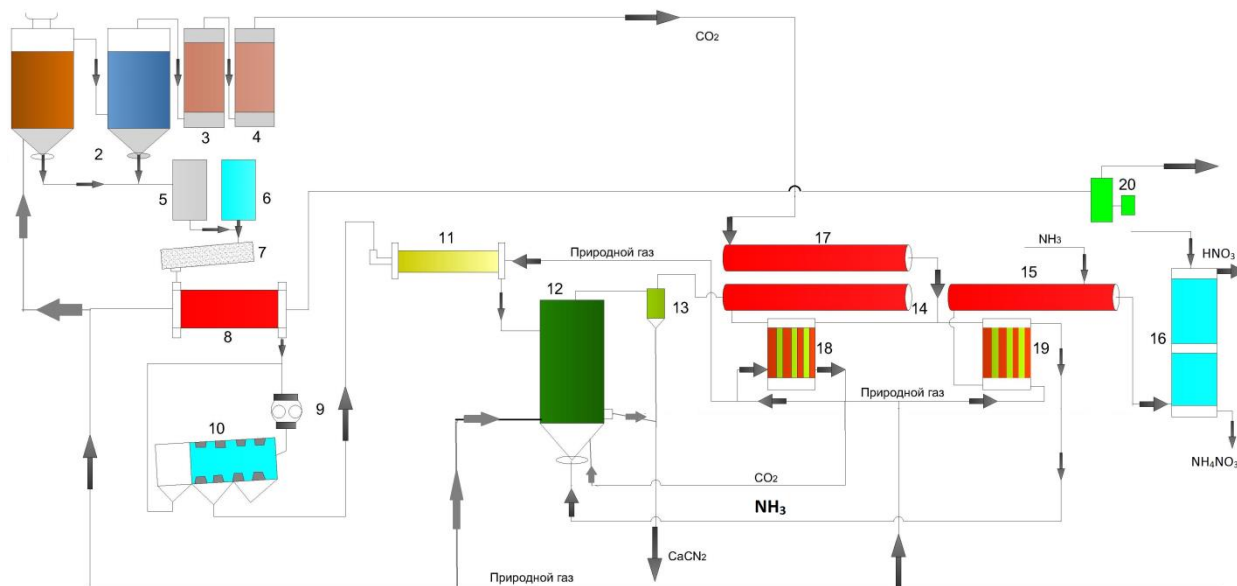
Бешинчи боб “Карбидсиз усулда калций цианамидни ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси ва иқтисодий самарадорлиги” ни ишлаб чиқишга бағишланган. Калций цианамидни карбидсиз усулда ишлаб чиқариш бўйича тажрибавий синовлар “Электрокимёзавад” ҚК АЖда ўрнатилган қурилмада ўтказилди. Калций цианамиднинг ишлаб чиқариш бўйича синовларни ўтказишда саноат газлари - синтетик аммиак ва Жамансой конининг табиий оҳактошини ёқиш пайтида ҳосил бўлган тозаланган карбонат ангидрид ишлатилган.

Шихта тайёрлаш учун оҳак 900°C да икки соат давомида Жамансой конининг табиий оҳактошини куйдириш йўли билан олинган.

Синовлар қуйидаги технологик параметрлар билан амалга оширилди:

1. Дастлабки газ аралашмасидан ўтиш давомийлиги 90 минут.

2. Калций цианамид синтезининг ҳарорати - 800°C.
3. Карбонат ангидрид ва аммиакнинг нисбати 1:9.
4. Дастлабки газ аралашмасининг ҳажмий тезлиги 6000 соат⁻¹ га тенг.



9-расм. Калций цианамидни карбидсиз усулда ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1. Оҳактошни куйдириш печи | 11. Шихта иситгич |
| 2. Газни тозалаш филтри | 12. Калций цианамид реактори |
| 3. Алюмогелли адсорбер | 13. Циклон |
| 4. Силикагелли адсорбери | 14. Углерод диоксид учун иссиқлик алмашувчиси |
| 5. Оҳак бункери | 15. NH ₃ учун иссиқлик алмашувчиси |
| 6. Сув йиғувчи | 16. Аммиак абсорбери |
| 7. Гранулятор | 17, 18. Углерод диоксид иситгичи |
| 8. Шихта олиш учун курутгич | 19. NH ₃ иситгич |
| 9. Майдалагич | 20. Вентилятор (тутун чиқадиган) |
| 10. Классификатор | |

Қурилмада калций цианамидни ишлаб чиқаришни амалга оширишнинг моҳияти куйидагича: дастлаб тайёрланган оҳакни майдалаш, кейин куйқа ҳолатига келтириш ҳамда қоришма массасини олиш орқали шихта тайёрланди. Олинган масса 120°C да курутилди ва гранулага айлантирилди. Калцийни цианамид синтез қилиш бўйича тажрибалар шихта билан амалга оширилди, унинг гранулалари ҳажми 2-3 мм. Шихта газ тақсимлаш панжара остида жойлашган инерт материаллар ўрнатилган вертикал цилиндрсимон реакторга юкланди. Тажрибалардан олдин ва кейин аммиакнинг ҳаво атмосфераси кислороди билан ўзаро кимёвий таъсирдан келиб чиқадиган ёнғин ва портлаш хавфини йўқотиш учун реакторга инерт азот юборилади.

Тажрибавий синовлар натижасида азот миқдори 31,40% гача бўлган қаттиқ гранулалар шаклида оқ калций цианамид олинди. Олинган

маҳсулотнинг оқ ранги эркин углерод йўқлигини кўрсатади. Ренографик фазалар таҳлилида маҳсулот таркибида эркин углерод ва калций карбид йўқлиги аниқланди ҳамда таркибида калций цианамид, шунингдек, тахминан 12,5% калций оксиди борлиги аниқланди, бу дастлабки шихтанинг реакцияга киришмаган қисмидир.

Шундай қилиб, тажриба қурилмасида Жамансой конининг табиий оҳақтошидан олинган калций оксидидан калций цианамиднинг тажриба намунасини олиш технологияси саноат газлари - аммиак ва тозаланган карбонат ангидрид таъсирида синовдан ўтказилди.

Олинган маҳсулот таркибида карбидсиз усул билан турли хил катализаторлар ёрдамида синтез қилинган калций цианамиддан 1,7 баравар кўпроқ боғланган азот мавжуд. Таркиби, физик-кимёвий хоссалари ва гранулалари ҳажми бўйича карбидсиз усул билан олинган калций цианамид қишлоқ хўжалиги талабларига тўлиқ жавоб беради.

Олинган маҳсулот таркибида калций карбидининг йўқлиги мақбул омилдир, бу омборда ва бино ичида сақлаш пайтида ёнғин ва портлаш хавфини истисно қилади.

Калций цианамидни карбидсиз усулда ишлаб чиқариш учун техник-иктисодий асос. Ўзбекистон Республикасида калций цианамид ишлаб чиқарилмайди ва шунинг учун мавжуд ишлаб чиқариш йўқлиги сабабли қиёсий техник ва иқтисодий самарадорликни ҳисоблаш амалга оширилмаган. Бир қатор МДХ мамлакатларида мавжуд бўлган карбид усули билан калций цианамидни ишлаб чиқариш технологияси карбидсиз усул билан таққослаганда тежамкор эмас.

Саноат шароитида карбид усули ёрдамида азот миқдори 18-23% (карбидсиз усулда - 30-31%) калций цианамид олинади. 1 тонна боғланган азотни ишлаб чиқариш учун 13000-15000 кВт/соат электр энергияси истеъмол қилинади (карбидсиз - 660 кВт/с).

Бир қатор яхшиланишларга қарамай, калций цианамидни ишлаб чиқариш учун карбид усули жуда қийин, энергия талаб қиладиган ва кўп босқичли жараён дир. Шу билан бирга, калций карбидидан фойдаланиш даражаси 74,5% ни, азот назарий жиҳатдан 31,4% ни ташкил қилади ва маҳсулот тўқ кулранг ёки баъзан қора таркибида азотга қўшимча равишда 12% гача эркин углерод, 13 -14% калций оксиди ва 2-3% калций карбид бўлади.

Маҳсулот таркибида калций карбидининг мавжудлиги сақлашда портлаш хавфини юзага келтириши мумкин. Калций цианамидини ишлаб чиқариш учун карбидли усулининг жиддий камчиликлари, шунингдек, технологик жараённинг даврийлиги, цианамидли печларнинг кам қувватлилиги, бу ҳар бир корхонада улкан ишлаб чиқариш майдонларини эгаллаб турган бир неча юзлаб шундай печларни қуришни талаб қилади, уларнинг хизмати қийин иш шароитлари билан боғлиқ.

Калций цианамидини ишлаб чиқариш учун карбидсиз усули ушбу камчиликлардан ҳоли, шубҳасиз, янада илғор ва юқори техник-иктисодий кўрсаткичларга эга.

Қуйида карбидсиз усул билан олиб бориладиган калций цианамид таннархининг тахминий ҳисоб-китоби тижорат маҳсулоти сифатида калций цианамид чиқарилиши учун амалга оширилди. Бундан ташқари, калций цианамид, агар уни ишлаб чиқариш азотли ўғитлар ишлаб чиқарадиган завод ичида ташкил этилган бўлса, арзон калций цианамид ёки тиомочевина олиш учун ишлатилиши мумкин. Ушбу маҳсулотларни ишлаб чиқаришда олинган шламлардан яна калций цианамидни олиш учун фойдаланиш мумкин, бу эса ўз навбатида асосий маҳсулот калций цианамидини ишлаб чиқариш учун хом ашё етказиб беришни соддалаштириш орқали калций цианамиди нархининг пасайишига олиб келади. Ҳисоб-китобларда хом ашёнинг ишлаб чиқаришдаги йўқотишлари 10% ни ташкил қилади.

Калций цианамидни ишлаб чиқариш қиймати аммиакли селитранинг нархидан бироз юқорироқ бўлиб чиқди, аммо бу уни қўллаш пайтида тупроқнинг физиологик хусусиятларини яхшилаш билан қопланади. Калций цианамидни дефолиант сифатида ишлатганда ва эркин цианамид ва тиомочевина ишлаб чиқариш учун олинган маҳсулот таннархи жуда мақбулдир.

Хулоса

1. Жамансай кони оҳактошидан олинган оҳак, карбонат ангидрид ва саноат аммиагидан кальций цианамид олиш усули таклиф этилди ҳамда кинетик тадқиқотлар натижасида кальций оксиди, аммиак ва карбонат ангидрид ўртасидаги кимёвий реакция тартиби карбонат ангидрид учун 0,416 ни, аммиак учун эса 0,71205 бўлиши аниқланди.

2. Карбидсиз усулда кальций цианамид олиш жараёнини термодинамик тадқиқ қилиш натижасида аммиакнинг термик парчаланишининг ҳарорати 456-458 К га тенг бўлиши 1,11% нисбий хатолик билан аниқланди. Кальций цианамидини олишнинг мақбул шароити: дастлабки шихта – донадор грануланнинг ўлчами- 2-3 мм; аралашма тайёрлашда $\text{CO}_2:\text{NH}_3 = 1:9$; бошланғич газ аралашмасининг ҳажмий тезлиги – 6000 c^{-1} ; жараён давомийлиги – 90 мин; синтез ҳарорати - 800°C бўлиши таклиф этилди.

3. Биринчи марта кальций цианамид синтези пайтида карбонат ангидрид ва аммиак ўртасидаги реакцияларнинг термодинамик катталиклари иссиқлик эффектларининг ҳисобланган қийматларига мувофиқ ҳисобланди ва 1043 К да Гиббс энергиясининг ўзгариши мос равишда – 202383,94 +36290,80 Дж/мол га тенг бўлиши кўрсатиб берилди.

4. Жамансай кони оҳактошини ва саноат аммиагини ёқиш натижасида олинган оҳак ва карбонат ангидрид ҳамда саноат аммиакдан кальций цианамид олиш технологияси ишлаб чиқилди. Кальций цианамидни олиш ҳароратининг ошиши билан реактордан чиқинди газлар таркибидаги карбонат ангидрид ва аммиакнинг миқдори камайиши ва аммиакнинг улуши аммиакнинг парчаланиши сабабли тезроқ камайиши аниқланди. Жамансай конининг оҳактошини қиздириш йули билан концентрланган карбонат ангидридни олиш учун силикагел ва алюмогел билан тўлдирилган абсорберларда адсорбциялаш тавсия этилди.

5. Ишлаб чиқилган карбидсиз усулда кальций цианамид олиш технологияси “Электрокимёзавад” АЖ қўшма корхонасида секин эрийдиган кальцийли ва ишқорли ўғит - кальций цианамид ишлаб чиқаришда амалиётга жорий қилинди. Ишлаб чиқарилган кальций цианамид шўрланган тупроқларда ва чекланган сув ресурсларида қишлоқ хўжалиги экинларни етиштириш учун самарали минерал ўғит ва 48-72 соат ичида парчаланадиган, юмшоқ таъсир этадиган дефолиант сифатида қўллашга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.Т.78.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

КАРШИНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ПАНЖИЕВ АРЗИКУЛ ХОЛЛИЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦИАНАМИДА
КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

02.00.13 – Технология неорганических веществ и материалов на их основе
(Технические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО
ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

ТЕРМЕЗ – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.4.PhD/T1399.

Диссертация выполнена в Каршинском государственном университете.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета www.tergu.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель:

Тоиров Зокир Каландарович
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Шукуров Жамшид Султонович
доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Эшмуродов Хуршид Эсанбердиевич
доктор философии по техническим наукам

Ведущая организация:

Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «19» 07 2021 г. в «10⁰⁰» часов на заседании Ученого совета PhD.03/30.12.2019.T.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 в Термезском государственном университете под № 6, 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 «6» 07 2021 года.

(протокол рассылки № 4 от «6» 07 2021 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.ф.х.н.

Р.В.Аликулов

Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., доц.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В результате использования на протяжении длительного времени таких азотных удобрений, как аммиачная селитра, карбамид и сульфат аммония привело на сегодняшний день к повышению уровня кислотности почв, что, в свою очередь, оказывает негативное воздействие на урожайность сельскохозяйственных культур. Растения намного эффективнее усваивают азот из цианамид кальция, растворимость которого в 70 раз ниже, чем у аммиачной селитры. Наряду с этим, цианид кальция играет важную роль в производстве фармацевтических препаратов, пластмасс, искусственных смол, красителей, дефолиантов.

На сегодняшний день цианамид кальция широко используется в мире в качестве важного азотного минерального удобрения для выращивания сельскохозяйственных культур на засоленных почвах и в условиях ограниченности водных ресурсов. При этом промышленности в целях совершенствования технологии производства цианамид кальция уделяется особое внимание научно-исследовательским работам, направленным на определение воздействия таких специальных добавок, вносимых в шихту для получения качественной готовой продукции, как оксид магния, хлорид кальция, оптимизацию условий технологических процессов, обоснованию с кинетической точки зрения протекающих реакций.

В химической промышленности нашей страны достигнуты определенные результаты по производству новых видов материалов, в том числе предприняты масштабные меры в сфере обеспечения внутреннего рынка импортозамещающими химическими реагентами. Особое внимание уделяется реализации мер по научно обоснованной системе функционирования промышленных объектов и охране окружающей среды посредством внедрения инновационных технологий. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан обозначены важные задачи, направленные на «развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». Важное значение в этом направлении имеет производство азотных минеральных удобрений на основе местного сырья, расширение их ассортимента, разработка технологии получения местных ресурсов, в том числе известняка, аммиачной селитры и цианамид кальция, для снижения их себестоимости.

Диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, обозначенных в Указе Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 07.02.2017 г. «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-3983 25.10.2018 г. «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и Постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-4265 03.04.2019 г. «О мерах по

дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также других нормативно-правовых актах, касающихся соответствующей деятельности.

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

Степень изученности проблемы. В ходе анализа данных, содержащихся в научно-технической литературе по теме исследования, выявлено, что научно-исследовательские работы по разработке и совершенствованию технологии производства цианамидов кальция на основе органических и неорганических соединений были проведены такими учеными, как А.Франк, Н.Каго, А. Рейтцин, П.Е. Казарян, В.А. Шушунов, А.М. Павлов, Ю.М. Дергунов, В.Г. Голов, М.Г. Габриелова, К. Дедман, И. Овен.

В Узбекистане под руководством проф. С.А.Сигова была создана научная школа по технологии производства цианамидов кальция и магния из известии, оксида магния, промышленного аммиака и ангидрида карбоната, являющихся отходами азотных удобрений. В этом плане Ш.А.Якубовым, З.М.Лейкиным, Р.И.Дайчи, Е.Л.Терехиным, О.Х.Панжиевым, Р.З.Сайфулиным, Б. Оразимбетовым и другими учеными была проделана масштабная научно-исследовательская работа, по итогам которой был внесен весомый вклад в разработку технологической схемы производства цианамидов кальция безкарбидным способом и ее научно-теоретических основ.

Следует отметить, что вышеупомянутые авторы не проводили исследований по технологии производства цианамидов кальция на основе известии и ангидрида карбоната, полученных из известняка месторождения Джамансай.

Связь диссертационного исследования с планами научно-производительных работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального проекта Ф-7-31 «Физико-химический анализ морских и озерных солевых осадков и научные основы их комплексной переработки» (2012-2017 гг.) и прикладного проекта ИТД-12-36 «Разработка технологии обогащения сильвинита Тюбетаганского месторождения комбинированным способом» (2014-2016 гг.), включенных в план научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института и Каршинского инженерно-экономического института.

Целью исследования является разработка и внедрение в практику технологии производства цианамидов кальция безкарбидным методом из известии, ангидрида карбоната и промышленного аммиака, полученных в результате обжига природного известняка месторождения Джамансай.

Задачи исследования:

проведение термодинамических исследований с целью определения начала температуры разложения аммиака и вероятности побочных

химических реакций между аммиаком и ангидридом карбоната в температурном интервале 373-1473 К;

определение кинетических закономерностей синтеза цианамид кальция из извести, ангидрида карбоната и аммиака;

определение состава газов, отходящих в процессе получения цианамид кальция при различных температурах;

определение воздействия объемной скорости газовой смеси на процесс синтеза цианамид кальция;

исследование воздействия зернистости оксида кальция, состава газов и продолжительности процесса на выход цианамид кальция;

определение состава полученного цианамид кальция;

разработка и технико-экономическое обоснование технологии получения цианамид кальция;

проведение экспериментальных испытаний разработанной технологии получения цианамид кальция.

Объектом исследования являются известняк, месторождения Джамансай, известь, ангидрид карбоната и цианамид кальция.

Предмет исследования состоит в разработке технологии производства цианамид кальция из природного известняка, ангидрида карбоната и промышленного аммиака, полученного на месторождении Джамансай.

Методы исследований. При выполнении диссертационной работы методом количественного химического анализа твердых фаз были использованы рентгенофазовый анализ, газовая хроматография, элементный анализ, а также статистическая обработка полученных данных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые было определено, что начальная температура разложения аммиака при синтезе цианамид кальция составляла 456-458 К;

установлено, что с увеличением температуры в получения цианамид кальция содержание аммиака и ангидрида карбоната в выхлопных газах реактора уменьшается;

определены оптимальные технологические параметры производства цианамид кальция из извести и ангидрида карбоната, а также промышленного аммиака, полученных при обжиге известняка месторождения Джамансай;

разработана безкарбидная технология получения цианамид кальция из извести, карбоната ангидрида и промышленного аммиака.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны технические решения по созданию технологии получения цианамид кальция из извести, ангидрида карбоната и промышленного аммиака;

разработана технологическая схема получения азотного удобрения и эффективного дефолианта – цианамид кальция и определены оптимальные технологические параметры процесса;

на экспериментальной установке произведена опытная партия цианамид кальция.

Достоверность результатов исследования выражается в обоснованности выводов и предложений исследования, использованием современных, высокоинформативных физико-химических методов (рентгенография, хроматография газа, элементный анализ) и химических исследований при идентификации полученных частиц, разработке технологии получения цианамид кальция, апробации ее применения в промышленных экспериментальных испытаниях, а также ее внедрении в производство.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования выражается в предложении технологии получения цианамид кальция на основе данных по определению термодинамических параметров ряда возможных реакций в процессе получения цианамид кальция, порядков реакции по аммиаку и ангидриду карбоната и выявления этапов, ограничивающих скорость химической реакции.

Практической значимостью результатов исследования служит использование предлагаемой эффективной технологии производства цианамид кальция на основе извести и ангидрида карбоната из природного известняка месторождения Джамансай в получении азотного удобрения цианамид кальция.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по разработке технологии получения цианамид кальция из извести, карбоната ангидрида и промышленного аммиака из известняка месторождения Джамансай:

технология производства цианамид кальция бескарбидным способом внедрена в производство на СП АО «Электрохимзавод» (справка СП АО «Электрохимзавод» №02 от 05.01.2021 г.). В результате на основе разработанной технологии производства цианамид кальция дана возможность производство цианамид кальция, содержащего медленно растворимого кальция и щелочного удобрения;

метод производства цианамид кальция на основе извести, карбоната ангидрида и промышленного аммиака из природного известняка месторождения Джамансай внедрен на СП АО «Электрохимзавод» (справка СП АО «Электрохимзавод» №02 от 05.01.2021 г.) при получении высокоэффективных азотных удобрений. В результате создается возможность производства эффективных минеральных удобрений и дефолианта мягкого действия, разлагающегося в течении 48-72 часов для выращивания сельскохозяйственных культур в условиях засоленных почв и ограниченности водных ресурсов.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования докладывались и были обсуждены на пяти конференциях, в том числе трех международных и двух республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 5 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD), в том числе 1 в республиканском и 4 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертационной работы составляет 104 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, приведены цель и задачи, объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, представлены выводы по приоритетам внедрения результатов исследования в практику, а также приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

Первая глава диссертационной работы **“Современное состояние совершенствования технологии получения цианамид кальция”** посвящена критическому анализу литературных данных, исследует получение и содержит результаты зарубежных и отечественных исследователей по использованию цианамид кальция.

Во второй главе диссертации **“Методика проведения химических и физико-химических анализов и экспериментов”** приведены состав и свойства объектов исследования, методы проведения экспериментов, а также методики химических анализов и физико-химических исследований синтезированных продуктов.

В третьей главе приводятся результаты **“Термодинамических исследований химического взаимодействия извести, аммиака и углекислого газа при получении цианамид кальция”**.

С теоретической точки зрения в процессе синтеза цианамид кальция возможны побочные химические реакции – термическое разложение аммиака и химическое взаимодействие между аммиаком и углекислым газом. Изучение этого вопроса имеет очень важное практическое значение, поскольку данные побочные процессы приводят к потерям самого дорогостоящего компонента – аммиака.

Поэтому в термодинамических расчетах по относительно новым физико-химическим константам рассматривались три варианта протекания побочных химических реакций: первый – термическое разложение аммиака с образованием элементарных азота и водорода; второй – химическая реакция между углекислым газом и аммиаком с образованием метана, паров воды;

третий – та же предыдущая реакция только с образованием углерода, азота, паров воды и водорода.

Таблица-1

Значения тепловых эффектов, изменения энергии Гиббса и логарифмическая константа равновесия реакции разложения аммиака при различных температурах

Т, К	Q _p		ΔG		lgK _p
	кал/моль	Дж/моль	кал/моль	Дж/моль	
373	-116674,20	-48815,581	+2118,309	+8862,984	-1,2411
473	-12046,9	-50404,229	-415,141	-1736,95	+0,1918
573	-12393,931	-51856,207	-3038,167	-2711,69	+1,1587
673	-12703,199	-53150,184	-5724,142	-3949,81	+1,8587
773	-12972	-54275	-8458,621	-35390,87	+2,3913
873	-13199,737	-55227,699	-1122	-4697	+2,8104
973	-13384,890	56002,379	-14022,094	-58668,441	+3,1493
1073	-13527,271	-56598,101	-16834,099	-70433,87	+3,4285
1173	-13626,375	-57012,753	-20096,474	-84083,647	+3,7440
1273	-13682,162	-57246,165	-22491,865	-94105,963	+3,8611
1373	-13694,412	-57297,419	-25328,673	-105975,16	+4,0314
1473	-13663	-57166	-28163,612	-117836,55	+4,1783

Термодинамические расчеты (табл 1) показывают, что в реакции $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ наблюдается выделение теплоты и эта реакция является эндотермичной в интервале температур 373-1473 К. Здесь эндотермичность системы с повышением температуры увеличивается.

Четвертая глава содержит результаты **“Изучения влияния основных технологических параметров на процесс получения цианамида кальция”**.

Одним из основных технологических параметров является температура, которая, главным образом, определяет энергетические расходы.

Результаты экспериментов (табл.1) показали, что с увеличением температуры от 700 до 800°C количество азота в синтезированном продукте возрастает, достигая максимального значения (31,40%), а с дальнейшим ее ростом свыше 800°C оно начинает уменьшаться.

При температурах менее 800°C относительно небольшое содержание азота в продукте обжига, что объясняется неполным прохождением

химической реакции получения цианамид кальция, а уменьшением его содержания с повышением температуры свыше 800°C объясняется термическим разложением аммиака, который является одним из основных компонентов.

Таблица-2

**Количество азота в продукте в зависимости от температуры
получения цианамид кальция**

Температура синтеза, °C	700	750	800	850	900
Содержание азота, %	15,60	25,10	31,40	27,90	22,30

Следует заметить, что в составе продукта обжига, синтезированного при температуре ниже 800°C, определено присутствие карбоната кальция, что объясняется тем, что в данных условиях идет химическая реакция между известью и углекислым газом с его образованием. В герметичных условиях при температурах 800°C и выше равновесие реакции между известью и углекислым газом будет смещаться в сторону разложения карбоната кальция, вследствие чего в продукте обжига он не обнаруживается.

В экспериментах при оптимальной температуре был получен гранулированный продукт белого цвета, что показывает отсутствие в его составе свободного углерода или сажи, а химическим анализом показано явное отсутствие карбонатных и цианистых ионов.

При относительно высоких температурах в составе отходящих газов из реактора получения цианамид кальция содержание аммиака и углекислого газа уменьшалось, причем содержание аммиака уменьшалось в намного большей степени, чем углекислого газа. Например, с увеличением температуры от 700 до 900°C количество аммиака понижалось на 7,46%, а углекислого газа только на 0,60%. Вероятнее всего это можно объяснить частичным разложением аммиака, что обосновывается повышением содержания азота и водорода в отходящих газах из реактора. С увеличением температуры получения от 700 до 900°C количество азота в отходящих газах повысилось на 2,0%, а водорода – на 6,0%.

Содержание монооксида углерода получается минимальным и практически не зависит от температуры. В изучаемых пределах температуры содержание монооксида углерода изменилось в пределах 0,18-0,25%.

Практически такие же данные оказались по содержанию в отходящих газах метана, содержание которого колебалось в интервале 0,22-0,31%.

Экспериментальные данные подтвердили результаты термодинамических расчетов и показывают, что монооксид углерода и метан не являются продуктами побочной реакции между аммиаком и углекислым газом, а возможно являются примесями, содержащимися в очень малых количествах в составе применяемых исходных газовых смесей.

Таблица- 3.

Зависимость количество азота в продукте при синтезе цианамиды кальция от соотношения исходных газовых компонентов.

Соотношение $\text{CO}_2:\text{NH}_3$	12:1	9:1	5:1	3:1	1:1	1:3	1:5	1:9	1:12
Содержание азота в продукте, %	26,76	25,90	25,08	25,69	25,90	28,65	29,38	31,40	31,37

Экспериментальные данные показали, что содержание аммиака в исходной газовой смеси оказывает большее влияние, чем содержание диоксида углерода. Увеличение соотношения $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ от 12:1 до 1:1 снижает содержание в продукте от 26,76 до 25,90%, а при соотношении от 1:1 до 1:9 его содержание увеличивается с 25,9 до 31,40%, т.е. на 5,5% (табл.2).

С увеличением соотношения $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ более 1:9 содержание азота в продукте практически не увеличивается, что позволяет считать указанное соотношение оптимальным.

При получении цианамиды кальция важное практическое значение имеет время взаимодействия компонентов, т.к. это определяет расход газовой смеси и производительность всей установки.

Полученные данные (рис.2) показали, что с повышением продолжительности процесса содержание азота в продукте увеличивается.

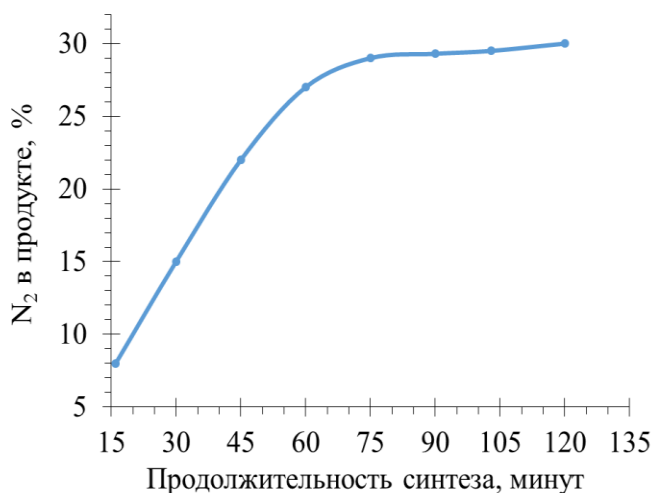


Рис 1 Влияние продолжительности синтеза на содержание азота в продукте

Характер кривых на рис.2 соответствует равновесным процессам. В начальный период процесса синтеза движущая сила, определяемая как разность между парциальным и равновесным давлениями ($\Delta P = P_{\text{парц}} - P_{\text{рав}}$) имеет важное значение. В момент, близкий к равновесию, движущая сила ΔP уменьшается, что вызывает снижение темпа накопления азота в продукте. В момент достижения равновесия ($\Delta P = 0$) количество азота в продукте

достигает максимального равновесного значения.

Данная закономерность подтверждает характер кривой, которая в начальный период (до 90 минут) практически увеличивается прямолинейно, а затем стремится к горизонтальности.

В результате опытов по изучению влияния размеров гранул исходной шихты (табл.4) установлено, что продукт из кусковой шихты содержит азота на 9-13% меньше, чем из гранулированной. Значительная разница в

содержании азота объясняется более высокой пластичностью кускового материала, которая увеличивает диффузионное торможение.

Таблица-4

Влияние размеров частиц исходной шихты на содержание азота (%) в цианамиде кальция

№	Наименование исходной шихты	Размеры частиц, мм					
		0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0	5,07-7,0	7,0-10,0
1	Гранулированная известь	17,51	30,12	31,40	30,87	29,40	27,96
2	Кусковая известь	14,60	19,67	20,51	20,82	19,72	18,68

Для производства цианамиды кальция оптимальными размерами гранул были приняты 2-3 мм, что также удовлетворяет требованиям агропромышленной отрасли к минеральным удобрениям.

В кинетических исследованиях в первую очередь, определялись порядки химической реакции по оксиду кальция, аммиаку и углекислому газу. Определение частных порядков показало, что порядок реакции образования по углекислому газу составляет 0,416, а по аммиаку – 0,71205.

Поскольку показатели порядков реакции являются дробными, это свидетельствует о том, что процесс химического взаимодействия оксида кальция с аммиаком и углекислым газом является сложным и его механизм не может быть выражен простым стехиометрическим уравнением.

На основании определенных порядков реакции можно считать, что гетерогенный процесс образования цианамиды кальция из извести, аммиака и углекислого газа является сложным процессом, включающим в себя ряд последовательных стадий. В связи с этим общая скорость будет определяться скоростью наиболее медленно протекающей стадии.

Нами была выдвинута гипотеза, что лимитирующей стадией исследуемого процесса является химическое взаимодействие на поверхности твердых частиц извести. Чтобы убедиться в этом, был проведен ряд экспериментов при оптимальных условиях синтеза цианамиды кальция.

При постоянстве всех остальных условий проведения эксперимента изменению подвергались: продолжительность процесса воздействия исходной газовой смеси от 15 до 120 минут, а также температуры от 700 до 900°C.

На основании экспериментальных данных были построены графики, показывающие влияние температуры и продолжительности процесса на содержание азота в цианамиде кальция.

Результаты анализа вполне согласуются с экспериментальными данными по влиянию температуры на процесс получения цианамиды кальция, представленными в этой главе. Характер кривых показал, что в начальный период процесса синтеза они отличаются крутизной, что соответствует образованию продукта с большой скоростью. С увеличением продолжительности процесса синтеза кривые становились пологими,

стремясь к прямым, которые отображали достижение равновесного выхода цианамид кальция для соответствующих температур.

На основании результатов исследований можно заключить, что лимитирующей стадией процесса получения цианамид кальция, является диффузия исходных газовых компонентов через слой продукта.

Химическим и рентгенофазовым анализами синтезированного продукта установлено, что в его составе присутствует цианамид кальция, а также примерно 12,5% оксида кальция, который является непрореагировавшей частью исходной шихты.

Из полученных данных следует, что содержание азота в полученном продукте с повышением температуры вначале растет, достигая максимума 31,40% при 800°C, а с дальнейшим ее ростом оно начинает уменьшаться. Относительно низкое содержание азота при температурах ниже 800°C объясняется неполным протеканием химической реакции синтеза цианамид кальция, а уменьшение его содержания с увеличением температуры свыше 800°C связано с термическим разложением аммиака – одного из основных исходных компонентов.

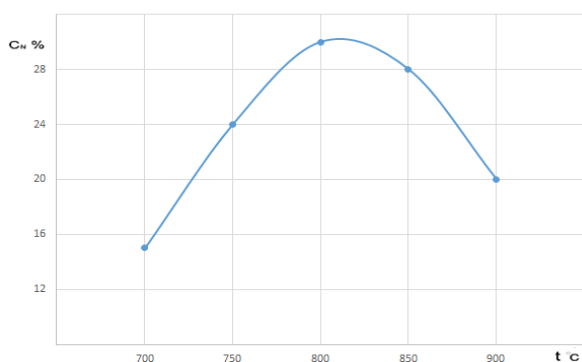


Рис. 2 Зависимость содержания азота в продукте от температуры

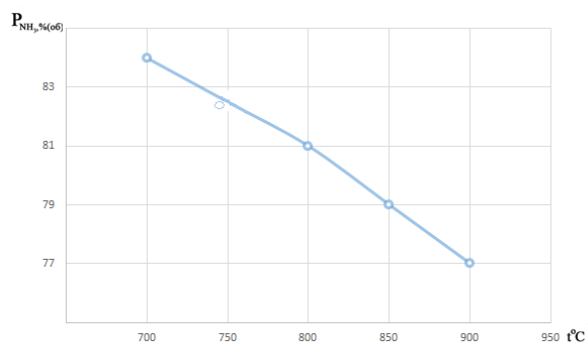
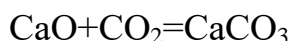


Рис.3 Зависимость содержания аммиака в отходящих газах от температуры

Полученные экспериментальные данные показывают, что содержание азота в синтезированном цианамиде кальция растет, достигая максимума 31,40% при 800°C, а с дальнейшим ее ростом оно начинает уменьшаться. При температуре ниже 800°C относительно низкое содержание азота объясняется неполным протеканием химической реакции синтеза цианамид кальция, а уменьшение его содержания с увеличением температуры свыше 800°C связано с термическим разложением аммиака - одного из основных исходных компонентов.

Такой характер изменения содержания азота в синтезированном продукте практически согласуется с известными данными.

В составе продукта, полученного при температурах ниже 800°C, обнаружено наличие углекислого кальция. Это связано с тем, что при данных условиях частично имеет место протекание следующей химической реакции образования углекислого кальция:



При 800°C и более и герметичных условиях равновесие данной реакции будет смещаться в левую сторону, что является причиной отсутствия углекислого кальция в продукте.

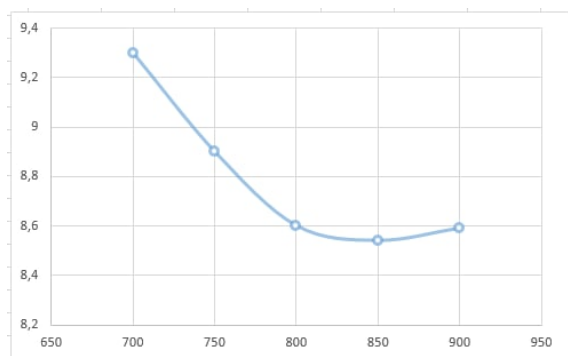


Рис.4 Зависимость содержания диоксида углерода в отходящих газах от температуры

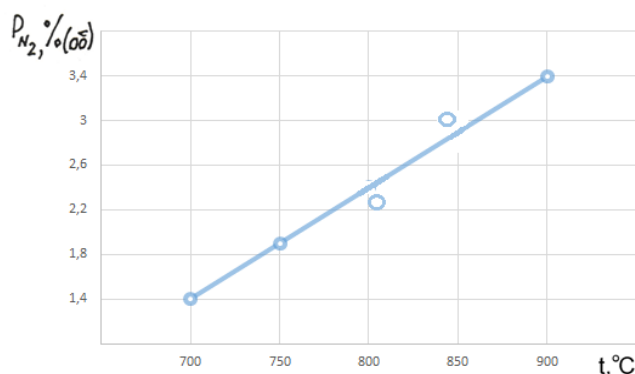
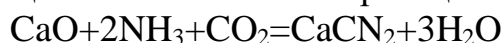


Рис.5 Зависимость содержания азота в отходящих газах от температуры

Есть данные, свидетельствующие, что в состав отходящих газов процесса получения цианамид кальция могут присутствовать газовые компоненты, наличие которых, прежде всего, зависит от вида применяемых исходных материалов и ряда процессов, протекающих при синтезе цианамид кальция. Перечисленные факторы могут быть причиной нахождения в составе отходящих газов монооксида и диоксида углерода, аммиака, цианистого водорода, азота, водорода, паров воды и др.

Определялись состав и количество отходящих газов или в соответствии с содержанием азота в готовом продукте посредством стехиометрических расчетов реагирующих веществ по химической реакции:



Экспериментальные данные (рис.4) показывают, что с увеличением температуры получения цианамид кальция от 700 до 850°C количество углекислого газа в отходящих газах понижается. Увеличение температуры свыше 850°C приводит к росту содержания углекислого газа.

Эту закономерность можно объяснить возрастанием содержания азота в продукте с увеличением температуры, а затем уменьшается. Снижение количества азота в продукте приводит к тому, что углекислый газ в меньшем количестве вступает в химическую реакцию синтеза цианамид кальция.

Экспериментальные данные изучения зависимости процесса получения цианамид кальция от температуры показывают, что с повышением температуры содержание азота в продукте повышается, достигая максимальной величины при температуре 800°C, а при дальнейшем увеличении температуры содержание азота снижается.

Продукт обжига получался белого цвета, что доказывает отсутствие в нем свободного углерода.

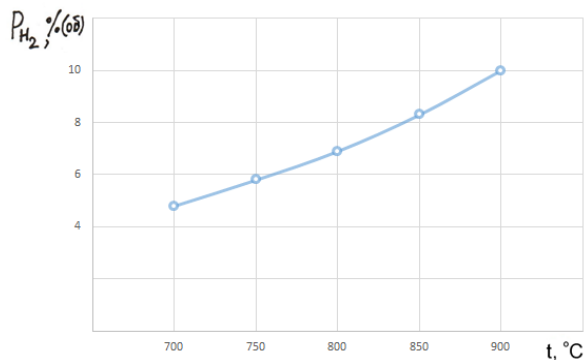


Рис.6 Зависимость содержания водорода в отходящих газах от температуры

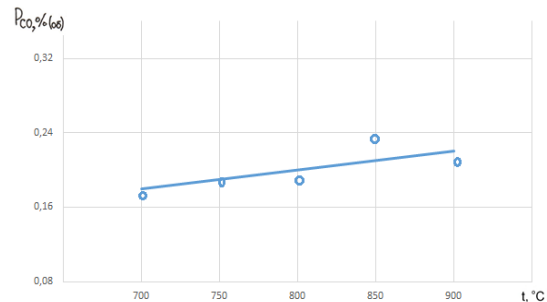


Рис.7 Зависимость содержания монооксида углерода в отходящих газах от температуры

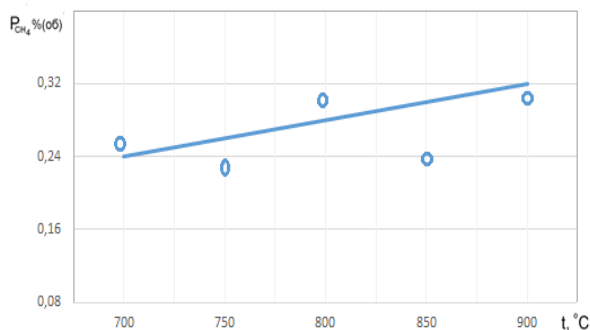


Рис.8 Зависимость содержания метана в отходящих газах от температуры

Цианамид кальция получался в виде прочных гранул с содержанием 31,40% азота при оптимальной температуре 800°C. Азота в нем содержится в 1,5 раза больше чем в цианамиде кальция, полученным карбидным методом.

Результаты анализа состава отходящих газов (рис. 4.2-4.7) показали, что с увеличением температуры содержание углекислого газа и аммиака понижается, причем содержание аммиака уменьшается намного больше чем углекислого газа, что объясняется побочной химической реакцией разложения аммиака.

Количество метана и монооксида углерода в отходящих газах было минимальным (0,19-0,31), что дает основание не считать указанные газы продуктами каких-либо побочных реакций.

Пятая глава посвящена разработке **“Технологической схемы и экономической эффективности производства цианамида кальция бескарбидным методом”**. Опытные испытания получения цианамида кальция бескарбидным методом проводились на установке, смонтированной на СП АО «Электрохимзавод». При проведении испытаний по выпуску опытного образца цианамида кальция использовались промышленные газы – синтетический аммиак и очищенный диоксид углерода, образующийся при обжиге природного известняка Джамансайского месторождения.

Известь для приготовления шихты была получена обжигом при 900°C в течении двух часов природного известняка Джамансайского месторождения.

Испытания проводились при следующих технологических параметрах:

1. Длительность пропуска исходной газовой смеси – 90 минут.

2. Температура синтеза цианмида кальция – 800 °С.
3. Соотношение углекислого газа и аммиака – 1:9.
4. Объемная скорость исходной газовой смеси – 6000 час⁻¹.

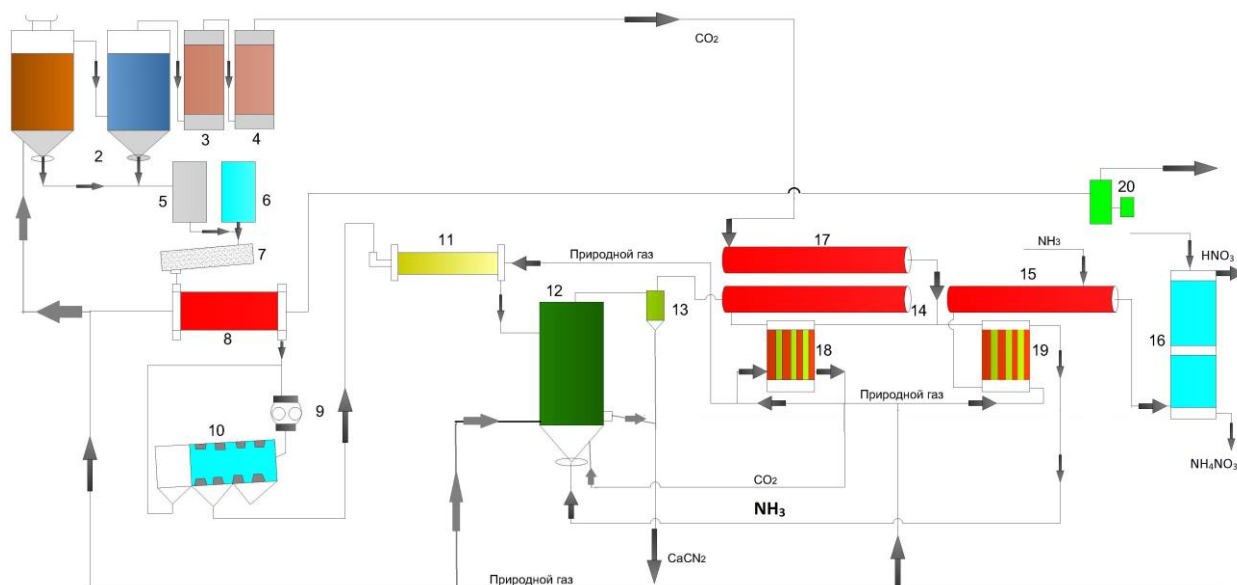


Рис.9 Принципиальная технологическая схема получения цианмида кальция бескарбидным методом

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1. Печь для обжига известняка | 11. Нагреватель шихты |
| 2. Фильтр очистки газа | 12. Реактор цианмида кальция |
| 3. Адсорбер алюмогель | 13. Циклон |
| 4. Адсорбер силикагеля | 14. Теплообменник для диоксида углерода |
| 5. Бункер извести | 15. Теплообмник для NH ₃ |
| 6. Сборник воды | 16. Абсорбер аммиака |
| 7. Гранулятор-затворитель | 17, 18. Нагреватель диоксида углерода |
| 8. Сушилка для шихты | 19. Нагреватель NH ₃ |
| 9. Дробилка | 20. Вентилятор (дымосос) |
| 10. Классификатор | |

Сущность осуществления получения цианмида кальция на установке заключалась в следующем: вначале приготавливалась шихта измельчением приготовленной извести с дальнейшим ее затворением до творожистого состояния и получением тестообразной массы. Полученная масса высушивалась при 120°С и подвергалась грануляции. Эксперименты по синтезу цианмида кальция проводились с шихтой, размеры гранул которой были 2–3 мм. Шихта загружалась в вертикальный цилиндрический реактор на инертные материалы, находящиеся под газораспределительной решеткой. Реактор до и после экспериментов продували инертным азотом с целью ликвидации пожаро- и взрывоопасности за счет возможного химического взаимодействия аммиака с кислородом атмосферного воздуха.

В результате проведенных опытных испытаний был получен цианамид кальция белого цвета в виде прочных гранул с содержанием до 31,40% азота.

Белый цвет полученного продукта указывает на отсутствие в нем свободного углерода. Проведенный рентгенофазовый анализ также показал отсутствие в продукте свободного углерода и карбида кальция и установлено, что в его составе присутствует цианамид кальция, а также в количестве приблизительно 12,5% оксид кальция, который является не прореагировавшей частью исходной шихты.

Таким образом, на базе опытной установки проведены испытания технологии получения опытного образца цианамид кальция из оксида кальция, полученного из природного известняка Джамансайского месторождения, путем воздействия промышленных газов – аммиака и очищенного диоксида углерода.

Полученный продукт содержит в 1,7 раза больше связанного азота, чем в цианамиде кальция, синтезированным бескарбидным методом с применением различных катализаторов. Полученный бескарбидным методом цианамид кальция по составу, физико-химическим свойствам, а также размерам гранул полностью отвечает требованиям сельского хозяйства.

Благоприятным фактором является и отсутствие в составе полученного продукта карбида кальция, что исключает пожаро- и взрывоопасность при его хранении на складе и в помещениях.

Технико-экономический расчет производства цианамид кальция бескарбидным методом. В Республике Узбекистан цианамид кальция не производится и поэтому в связи с отсутствием существующего его производства расчет сравнительной технико-экономической эффективности не проводился. Существующая в ряде стран СНГ технология получения цианамид кальция карбидным методом является не экономичной по сравнению с бескарбидным методом.

В промышленных условиях по карбидному методу цианамид кальция получается с содержанием 18-23% азота (в бескарбидном методе - 30-31%). Для производства 1т связанного азота расходуется 13000-15000 квт/час электроэнергии (по бескарбидному – 660 квт/час).

Несмотря на ряд усовершенствований карбидный метод получения цианамид кальция является трудоемким, энергоемким и многостадийным процессом. При этом степень использования карбида кальция составляет 74,5%, а азота-31,4% от теоретически рассчитанного, а продукт получается темно-серого или иногда черного цвета с содержанием кроме азота до 12% свободного углерода, 13-14% оксида кальция и 2-3% карбида кальция.

Наличие карбида кальция в составе продукта может создавать взрывоопасную ситуацию при хранении. Серьезным недостатком карбидного метода получения цианамид кальция является еще и периодичность технологического процесса, малая мощность цианамидных печей, что вызывает необходимость сооружения на каждом предприятии несколько сот таких печей, занимающих огромные производственные площади, а их обслуживание связано с тяжелыми условиями труда.

Лишенный указанных недостатков бескарбидный метод получения цианамидов кальция несомненно является более прогрессивным и обладает более высокими технико-экономическими показателями.

Проводимый ниже ориентировочный расчет себестоимости цианамидов кальция бескарбидным методом проведен для случая отпуска цианамидов кальция как товарного продукта. Кроме того, цианамид кальция в случае организации его производства внутри азотнотукового предприятия может быть использован для получения свободного цианамидов кальция или тиомочевины. Получаемые в производстве этих продуктов шламы могут быть использованы вновь для получения цианамидов кальция, что в свою очередь, приведет к снижению себестоимости цианамидов кальция - основной продукции за счет упрощения обеспечения сырьем производства цианамидов кальция. В расчетах производственные потери сырьевых материалов приняты за 10 %.

Производственная стоимость цианамидов кальция оказалась несколько выше себестоимости аммиачной селитры, но это будет компенсироваться улучшением физиологических свойств почвы при его применении. В случае применения цианамидов кальция в качестве дефолианта и для производства свободного цианамидов и тиомочевины себестоимость полученного продукта является вполне приемлемой.

Заключение

1. Предложен метод производства цианамид кальция из известняка, ангидрида карбоната и промышленного аммиака из природного известняка месторождения Джамансай. В результате кинетических исследований определены порядки химической реакции между оксидом кальция, аммиаком и ангидридом карбоната, составляющие 0,416 для ангидрида карбоната и 0,71205 для аммиака.

2. В результате термодинамических исследований процесса получения цианамид кальция бескарбидным способом с относительной погрешностью 1,11% установлено, что температура термического разложения аммиака составляет 456-458 К. Оптимальные условия получения цианамид кальция предложены как: исходная шихта – гранулированная; размер гранул – 2-3 мм; соотношение $\text{CO}_2:\text{NH}_3$ при приготовлении смеси равно 1:9; объемная скорость исходной газовой смеси – час^{-1} ; продолжительность процесса – 90 мин; температура синтеза – 800°C.

3. Впервые выполнены термодинамические расчеты реакций между ангидридом карбоната и аммиаком в процессе синтеза цианамид кальция согласно расчетным значениям тепловых эффектов, а изменение энергии Гиббса при 1043 К были соответственно равны – 202383,94 и +36290,80 Дж/моль.

4. Разработана технология производства цианамид кальция из известняка и ангидрида карбоната, а также промышленного аммиака, полученного при обжиге известняка месторождения Джамансай и промышленного аммиака. Выявлено, что с увеличением температуры получения цианамид кальция содержание ангидрида карбоната и аммиака в отходящих из реактора газах снижается, причем доля аммиака уменьшается быстрее из-за его разложения. Для получения концентрированного ангидрида карбоната путем нагревания известняка месторождения Джамансай рекомендована адсорбция в абсорберах, наполненных силикагелем и алюмогелем.

5. Разработанная технология производства цианамид кальция бескарбидным способом внедрена в производство цианамид кальция, содержащего медленно растворимый кальций, и щелочное удобрение на СП АО “Электрохимзавод”. Рекомендовано использование произведенного цианамид кальция в качестве эффективного минерального удобрения и дефолианта мягкого действия, разлагающегося в течении 48-72 часов для выращивания сельскохозяйственных культур в условиях засоленных почв и ограниченности водных ресурсов.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03/30.12.2019.T.78.01 AT TERMEZ STATE UNIVERSITY**

KARSHY ENGINEERING AND ECONOMIC INSTITUTE

PANZHIEV ARZIKUL

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OBTAINING CALCIUM
CYANAMIDE BASED ON LOCAL RAW MATERIALS**

02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials based on them

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

Termez – 2021

INTRODUCTION (abstract of the PhD dissertation)

The aim of the study is to develop and put into practice the technology for the production of calcium cyanamide by the carbide-free method from lime, carbonate anhydride and industrial ammonia obtained because of firing natural limestone from the Jamansai deposit.

The object of research is the limestone, lime, carbon dioxide, calcium cyanamide from the Jamansay deposit.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time it was determined that the initial temperature of decomposition of ammonia in the synthesis of calcium cyanamide was 456-458 K; it was found that with an increase in temperature in obtaining calcium cyanamide, the content of ammonia and carbonate anhydride in the exhaust gases of the reactor decreases;

the optimal technological parameters for the production of calcium cyanamide from lime and carbonate anhydride, as well as industrial ammonia, obtained by firing limestone from the Jamansai deposit, have been determined;

A carbide-free technology for producing calcium cyanamide from lime, carbonate anhydride and industrial ammonia has been developed.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained on the development of a technology for producing calcium cyanamide from lime, carbonate anhydride and industrial ammonia from limestone of the Jamansai deposit:

The technology for the obtaining of calcium cyanamide by the carbide-free method was introduced into the obtaining of calcium cyanamide at the JV Elektokimezavod JSC (reference from JV Elektokimezavod JSC No. 02 dated 01/05/2021). As a result, based on the developed technology for the production of calcium cyanamide, it is possible to produce calcium cyanamide containing slowly soluble calcium and an alkaline fertilizer;

the method for the production of calcium cyanamide based on lime, carbonate anhydride and industrial ammonia from natural limestone of the Jamansai deposit has been introduced at JV Elektokimezavod JSC (certificate from JV Elektokimezavod JSC No. 02 dated 01/05/2021) when obtaining highly efficient nitrogen fertilizers. As a result, it becomes possible to produce effective mineral fertilizers and a mild defoliant that decomposes within 48-72 hours for growing crops in saline soils and limited water resources.

The structure and scope of the thesis. The dissertation work consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a bibliography and annexes. The volume of the thesis is 104 pages.

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Тоиров З.К., Панжиев А.Х., Панжиев О.Х. Влияние температуры на синтез цианмида кальция из аммиака, диоксида углерода и извести, полученной из Джамакайского известняка // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. -Москва, -2020. -№2.(68), -С. 68-71 . (02.00.00; №2)

2. Panjiev O. K., Panzhiev A. K. Kinetics of Calcium Cyanamid Obtaining Process from Lime, Carbon Dioxide and Ammonia //International Journal on Integrated Education. -2020. – V.3. – №. 9. – pp. 260-263. <https://dx.doi.org/10.31149/ijie.v3i9.643>, №23, SJIF. IF: 5.7.

3. Panzhiev O. H., Panzhiev A. K., Norkulov M. B. The effect of temperature on the synthesis of calcium cyanamide and the composition of the exhaust gases //International Engineering Journal for Research & Development. – 2020. – V. 5. – №. 4. – p. -10. №23, SJIF. IF: 6.5.

4. Panzhiev O. K., Panzhiev A. K. Thermodynamic Studies of the Possibility of Free Carbon Formation during the Synthesis of Calcium Cyanamide by the Carbide-Free Method //International Journal of Progressive Sciences and Technologies. – 2020. – V. 22. – №. 2. – С. 111-116. №23, SJIF. IF: 5.6.

II бўлим (II часть; II part)

5. Panzhiev O. Kh., Panzhiev A. Kh., Umarov N., Azimov O. The Expander Gas and Ammonia Ratio Influence on the Calcium Cyanamide Yield // International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJPSAT), Special Issue / International Research Development and Scientific Excellence in Academic Life, March 2021, pp.22-24;

6. Панжиев А.Х., Панжиев О.Х., Тоиров З.К. Влияние температуры и объемной скорости газовой смеси на синтез цианмида кальция. Таълим, фан ва инновация журнали, -№4, -2019, 157-159 б.

7. Панжиев.А.Х., Қобилова Н.Х., Каримов Т.Б, Собиров О.А. Термодинамические исследования процесса синтеза цианмида кальция из оксида кальция, аммиака и экспанзерного с применением ЭВМ // Инновационная наука в глобализующемся мире. Материалы 6 Международной научно-практической конф. Уфа, 15-16 марта, 2019, -с.39-40

8. Panzhiev O.Kh., Panzhiev A.Kh., Toirov Zh.Q. The impact of temperature on the syntheses of calcium cyanamide from ammonia, carbon dioxide and lime obtained from jamansai limestone. International conference on integrated innovative development of Zarafshan region; Achievements, challenges and prospects 27-28 November, Uzbekistan 2019, 369-372 pp.

9. Панжиев А.Х, Панжиев О.Х. Зависимость выхода цианмида кальция от соотношения газовой продолжительности процесса Сборник статей XIV

Международной научнопрактической конференции, состоявшейся 23 сентября 2020 г. в г. Пенза, -С.19-21

10. Панжиев А.Х, Тураева М.Ж., Шукуров Х. Кальций цианамид олиш жараёнида борадиган кўшимча кимёвий реакциялар. Интеллектуал салоҳият-тараққиёт мезони илмий мақолалар тўплами. Тошкент. 2018 й. 5-сон, 214-217 -б.

11. Панжиев А.Х, Панжиев О.Х., Анваров С., Икромов Ж., Қурбонова З.Э. Кальций цианамид синтезида борадиган кўшимча жараёнлар. Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти “Саноат ва қишлоқ хўжалигининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. Қарши, 2019, 26-27 апрель, 96-98 б.

Босишга рухсат этилди 05.07.2021 йилда.
Офсет босма қоғози. Қоғоз бичими 60 1/16. «Times» гарнитураси.
Офсет босма усули. Ҳажми 2,75 босма табоқ
Адади 100. Буюртма №19

Термиз давлат университети нашр-матбаа босмахонасида чоп этилди.
Манзил: Термиз шаҳри., Баркамол авлод кўчаси, 43-уй.

