



GIPSNI QAYTA ISHLASHNI ENERGIYATEJAMKOR TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH

Xolmurodov J.E.¹[0009-0004-3413-814], Numonov B.O.²[0009-0004-0110-8002],
G'aniyev P.X.³[0000-0002-0736-4347], Abduraximov B.B.⁴[0000-0002-2578-1646], Kamalov A.V.⁵

¹Namangan muhandislik-texnologiya instituti, texnika fanlari falsafa doktori, assistent,

²Qo'qon davlat pedagogika instituti, texnika fanlari falsafa doktori, dotsent,

³Chirchiq davlat pedagogika universiteti, texnika fanlari falsafa doktori, dotsent,

⁴Favqulodda vaziyatlar vazirligi, Rejim xizmati boshlig'i,

⁵Namangan muhandislik-texnologiya instituti, tayanch doktorant.

Annotatsiya: Tabiiy gips va fosfogipsni ammoniy karbonat suvli ertmasi bilan ko'rsiyalab olingan ammoniy sulfat (I) konversion ertmasini konsentrlangan sulfat kislotasi ($H_2SO_4-92.5\%$) ni sintetik ammiak (100%) bilan neytrallash asosida hosil bo'lgan ichki reaksiya issiqlikka ega ammoniy sulfat (II) ertmasini o'zaro ta'sirlashishi natijasida ammoniy sulfatning 46-51% li to'yingan ertmasini olish jarayoni o'rganildi.

Kalit so'zlar: tabiiy gips, fosfogips, ammoniy karbonat, sulfat kislotasi, ammiak, ammoniy sulfat, konversion eritma, integratsiyalashgan texnologik sxema.

Аннотация: Изучен процесс получения 46-51% ного насыщенного раствора сульфата аммония при взаимодействии природного гипса и фосфогипса водным раствором карбоната аммония с конверсионным раствором сульфата аммония (I) с концентрированной серной кислотой ($H_2SO_4-92,5\%$) с синтетическим аммиаком (100%) при образовании раствора сульфата аммония (II) с внутренней реакционной теплотой.

Ключевые слова: природный гипс, фосфогипс, карбонат аммония, серная кислота, аммиак, сульфат аммония, конверсионный раствор, комплексная технологическая схема.

Abstract: The investigation focused on the procedure for acquiring a solution of ammonium sulfate, attaining a saturation level of 46-51%, through the interaction of naturally occurring gypsum and phosphogypsum with an aqueous ammonium carbonate solution. This process entailed the utilization of a conversion solution of ammonium sulfate (I) in conjunction with concentrated sulfuric acid ($H_2SO_4-92.5\%$) and synthetic ammonia (100%), resulting in the development of ammonium sulfate (II) solution accompanied by an endothermic reaction.

Key words: natural gypsum, phosphogypsum, ammonium carbonate, sulfuric acid, ammonia, ammonium sulfate, conversion solution, integrated technological scheme.

Kirish

Bugungi kunda dunyo miqyosida fosforli mineral o'g'it – ammos fosfor ishlab chiqarilishi natijasida sanoat chiqindisi hisoblangan fosfogips miqdori ortib bormoqda. Bu ammoniy sulfat ishlab chiqarishning xom ashyo bazasini sezilarli darajada kengaytiradi [1]. Ko'rinib turibdiki, ushbu yo'nalishga alohida e'tibor qaratish lozim, chunki respublikada fosforli o'g'itlar ishlab chiqarish hajmining ko'payishi tufayli fosfogips chiqindilari hajmining o'sish tendensiyasi tashvishga solmoqda [2]. Biroq, fosfogipsni qayta ishlash uchun utilizatsiya texnologiyalarini joriy etish masalalari va so'nggi yillarda ushbu yo'nalishdagi ilmiy tadqiqot ishlarning umumlashtirilishi shuni ko'rsatadiki, jarayonning barcha texnologik bosqichlari ularni sanoat tomonidan amalga oshirish talablariga to'liq javob bermaydi [3]. Masalan, g'arbda amalga oshirilgan gipsni suyuq fazali konversiya qilish sxemalaridagi reaktor birligi 4-8 soat yoki undan ko'proq vaqt davomida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning aloqa vaqtini ta'minlaydigan aralashtirgichlar bilan jihozlangan va umumiy ish hajmiga ega bo'lgan kaskadli uch yoki to'rtta reaktordan iborat [4]. Reaktorlarda sulfokarbonat bo'tqasining uzoq vaqt davomida turishi $CaCO_3$ ning kristallanish sharoitlari bilan bog'liqligi aniqlandi. Quyida ammoniy karbonatning suvli eritmalarida fosfogips konversiyasining kinetikasi to'g'risida



olingan ma'lumotlar aniqlandi: Bunda ammoniy karbonat eritmasining konsentratsiyasi 20 - 45%; uning stexiometrik me'yori 100 - 130%; va 20 - 100°C harorat oralig'ida 15-30 daqiqa davomida kalsiy sulfatni miqdoriy ravishda ammoniy sulfat va kalsiy karbonatga aylanish samaradorligi 95-98% ni tashkil etgan. Biroq, laboratoriya tajribalarining tavsifiga ko'ra, ushbu sharoitlarda ular shunchaki kalsiy karbonat suspenziyasini qoniqarli filtrlanish darajasiga erishilmadi [5].

Uslubiyat va usullar

Ilmiy texnik manbalarda ushbu muammoni hal qilishda [7, 8] o'ziga xos yondashuvlar mavjud. Taklif etilayotgan usulning mohiyatiga oid ushbu ikkala ish bir-biriga yaqin hisoblanadi. Agar yaxshi filtrlanadigan suspenziyani olish uchun reaktorda $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eritmasini konsentratsiyasi 3-7% gacha ushlab turish taklif etilsa va buning uchun hosil bo'lgan sulfokarbonat suspenziyasi ikkita oqimga bo'linadi, ulardan biri ammoniy karbonatning suyultirish bosqichiga yuboriladi. Yuqorida ko'rsatilgan konsentratsiya chegarasi da (3 - 7%), ikkinchisi esa fosfobor cho'kmasini ajratish uchun filtrlash uchun yo'naltiriladi [7]. Ilmiy tadqiqotlarda ammoniy karbonat eritmasi, reaktorga yetkazib berishdan oldin, konversiya mahsuloti oqimi bilan ko'p marta suyultiriladi, ularning aralashtirish hajmi tartibga solinadi va reaktorning tashqi aylanish zonasiga o'rnatilgan diffuzor mikserida amalga oshiriladi. Ammoniy karbonat eritmasining reaksiya zonasiga bosqichli kiritilishini qo'llash orqali kalsiy karbonatning kristallanish jarayonini intensiv aralashtirilishi ta'minlandi [8]. Ushbu ilmiy tadqiqot natijalariga ko'ra, ko'p funksiyali konvertor – kristalizatori (Swenson), bug'lanish kristalizatori va tashqi aylanma oqim bilan reaksiya kristalizatorining ishlash prinsiplari taklif qilindi [9].

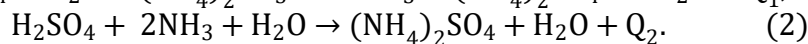
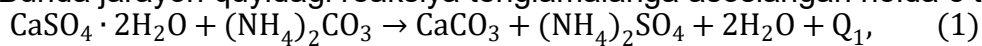
Sanoat miqyosida gipsni qayta ishlashning konversion usuli energiya va suv sarfining yuqoriligi ko'plab mamalakatlarda bu usuldan foydalanishda muammolarga sabab bo'lmoqda. Ularning ikkalasi ham o'zaro bog'liqdir. Quyida, suv balansiga ko'ra, konversiya eritmasini tayyorlash va 1 tonna tovar mahsuloti (ammoniy sulfat) ni olish uchun taxminan 3 tonna suvni bug'latish kerak bo'ladi. Holbuki, ammoniy karbonatning suvli eritmasi yordamida gipsni suyuqlik usulida ammoniy sulfat va bo'rga konversiyasining klassik versiyasi sxemasiga ko'ra, asosiy kimyoviy reaksiyaning endotermik xususiyati tufayli reaksiya suspenziyasini optimal haroratgacha qizdirish ham muammoli bo'lib qoladi (45-50°C). Biz taklif qilayotgan sxema bo'yicha, uning donador turini yakuniy mahsulot sifatida olish uchun quyidagi bosqichlar uchun issiqlik energiyasi kerak bo'ladi:

- ammoniy sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ konversion eritmasidan ortiqcha suvning qisman bug'lanishi (35% uning to'yinganligiga (50-51% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$))
- bug'latish, quritish va donadorlash jarayonida texnologik tizimga dastlabki kiritilgan suvning qolgan miqdori.

Shunday qilib, ushbu tadqiqotning maqsadi zamonaviy innovatsion yondashuvlardan foydalangan holda gipsni suyuqlik usulida ammoniy karbonat bilan konversiyalashning asosiy texnologik sxemasi bilan energiya va iqtisodiy jihatdan samarali ishlab chiqarish kompleksini yaratishdir [10]. Xom ashyodan oqilona foydalanish yoki qo'shimcha mahsulotlarni qimmatbaho mahsulotlarga chuqur qayta ishlash uchun ishlab chiqarish komplekslarini birlashtirish orqali suyuqlik usulida gips konversiyasining asosiy tizimini kengaytirish taklif qilingan. Boshqa bir misol sifatida fosforli mineral o'g'itlar ishlab chiqarish bo'yicha kengaytirilgan ishlab chiqarish kompleksi ham keltirilgan. U ortiqcha issiqlik energiyasi bilan sulfat kislota, ekstraksiya fosfor kislotasi (fosfogips chiqindi manbai) va ammofos ishlab chiqarish kabi alohida ishlab chiqarish texnologiyalaridan iborat bo'lib, ularning bog'lanish bo'limlari bir tomondan issiqlik energiyasini talab qiladi. Bunda suyuqlik usulida gipsni konversiya qilish texnologik sxemasi birlashtirilgan bo'lib, u sulfat kislota ishlab chiqarishning ortiqcha issiqligi bilan ta'minlanadi. Bu turdagi komplekslarning takomillashtirilishi natijasida fosfogipsdan foydalanish samaradorligi ortadi.



Gipsni suyuqlik usulida ammoniy sulfatga qayta ishlash jarayoni issiqlik sarfi hisobiga amalga oshiriladigan texnologik sxemalardan foydalanish ko'plab mamlakatlarda joriy qilingan va bugungi kunda bu keng tarqalgan usul hisoblanadi. Yuqori issiqlik energiyasiga ega bo'lgan texnologik tizimlar bilan asosiy sxemaning optimal intergatsiyasini joriy qilish bo'yicha izlanishlar davom etmoqda. Gipsni ammoniy sulfatga qayta ishlash uchun ma'lum texnologik sxemalarni kombinatsiyasiga urg'u berildi. Ushbu ilmiy tadqiqot ishida biz gipsni ammoniy karbonatning suvli eritmasida ammoniy sulfat va kalsiy karbonatga asos sifatida to'g'ridan-to'g'ri sintez qilish sxemasi bilan suyuq konversiyalash sxemasini integral kompleksga birlashtirish imkoniyatini o'rganib chiqdik. Konsentrlangan sulfat kislotasi (H_2SO_4 -92.5%) va sintetik ammiakdan (100%) ammoniy sulfatning to'g'ridan-to'g'ri sintez sxemasi bilan gipsni ammoniy karbonatning suvli eritmasi yordamida suyuqlik usulida konversiyalab ammoniy sulfat va kalsiy karbonatga qayta ishlash sxemasini birlashtirish imkoniyatlari o'rganildi. Bunda jarayon quyidagi reaksiya tenglamalariga asoslangan holda o'tkazildi.



Reaksiya (1) da tashqi sirkulyatsion konturli konvertorida olib borildi. Bu yerda 50%li ammoniy karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) eritmasi aylanma suspenziya hajmi bilan oldindan suyultiriladi. Suspenziya filtrlanadi va asosiy filtrat maksimal 33-37% $(NH_4)_2SO_4$ (o'rtacha 35%) dan iborat bo'lgan konversion eritma hisoblanadi. Konversion eritmada 35%li $(NH_4)_2SO_4$ konsentratsiyasini olish uchun ko'zlangan maqsadni hisobga olgan holda, kristallangan ammoniy sulfatni olish bosqichlarini chetlab o'tib, keyingi bosqichda u to'yingan eritma holatigacha bug'latilishi maqsad qilingan.

Shu maqsadda sulfat kislotasi va ammiakdan ammoniy sulfatning to'g'ridan-to'g'ri sintez tizimlarini konversion eritmani bug'latish bosqichi bilan birlashtirish imkoniyatini o'rgandik. Qo'yilgan vazifani amalga oshirish uchun ushbu ammoniy sulfatning massa nisbatiga qarab past konsentratsiyali ammoniy sulfatning suvli eritmasi oqimida konsentrlangan sulfat kislotaning gazsimon ammiak bilan o'zaro ta'sirining issiqlik hisob-kitoblarini amalga oshirishga qaratildi. Konversion eritma oqimida ammoniy sulfat miqdorini $m_{(NH_4)_2SO_4(I)}$ bilan va sulfat kislotasi bilan ammiakdan hosil bo'lgan ammoniy sulfat miqdorini esa $m_{(NH_4)_2SO_4(II)}$ bilan belgilaymiz. Keltirilgan oqimlarda ammoniy sulfat intervali quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{m_{(NH_4)_2SO_4(I)}}{m_{(NH_4)_2SO_4(II)}} = 1000 \text{ kg}/1000 \text{ kg dan } 2400 \text{ kg}/1000 \text{ kg}$$
 gacha (yoki 1:1 dan 2,4:1 gacha).

Qabul qilingan yondashuv qoida tariqasida integratsiyalashgan kompleksning energiyaneutralikka munosabatini baholashga imkon beradi. Biroq, biz qabul qilgan nisbat

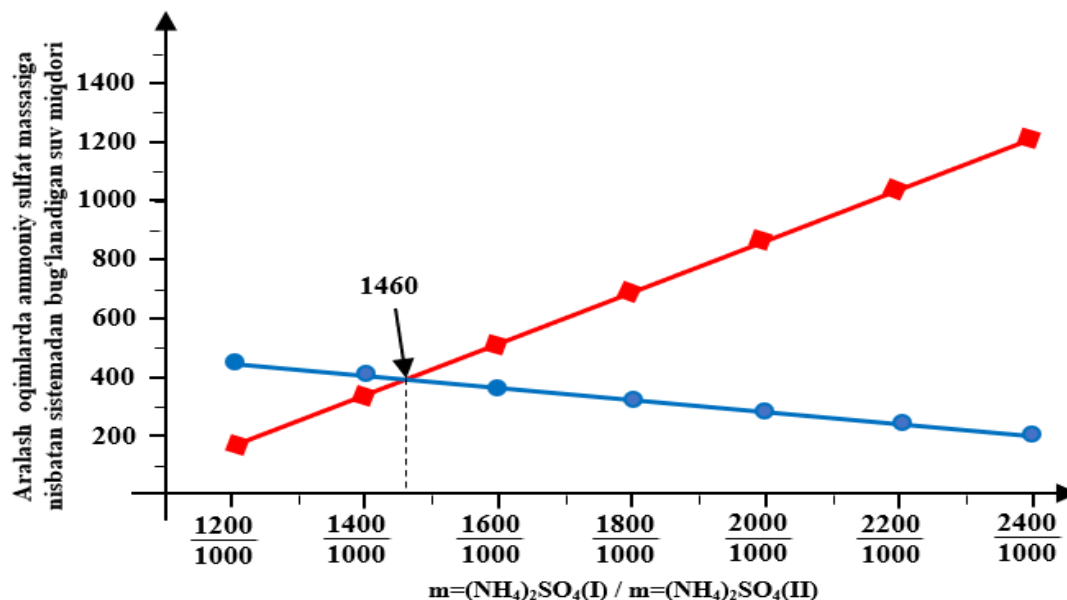
$$\frac{m_{(NH_4)_2SO_4(I)}}{m_{(NH_4)_2SO_4(II)}}$$
 orqali texnologik sistema bilan umumlashtirilgan real material oqimga o'tish mumkin. Boshqa real moddiy oqimlari bilan texnologik tizimiga asoslangan xom-ashyo va materiallar tarkibi, oraliq va tayyor mahsulotlar, shuningdek erishilgan texnologik parametrlar jarayonning optimal shart-sharoitlari hisobga olinadi.

Moddiy balans oqimlari ma'lumotlari va issiqlik oqimlar shuni ko'rsatadiki, integratsiyalashgan tizimdan (termokimyoviy va balans) suvni olib tashlashning tahlil qilingan bog'liqliklarida umumiy maqbul nuqtasi mavjud bo'lib, uning joylashuvi butun tizimning energiya neytralligini baholaydi. Ushbu maqbul nuqta joylashuvi 1-rasmda ifodalangan bo'lib, unda konsentrlangan sulfat kislotani ammiak gazi bilan neytrallashtirish reaksiyasining issiqlik energiyasi tufayli suvning bug'lanish dinamikasi va to'yingan ammoniy sulfat eritmasini olish bilan uni moddiy balansi bo'yicha olib tashlashning grafik chizig'i ko'rsatilgan. Ushbu chiziqlar bir-biri bilan kesishadi va absissa o'qiga grafik interpolatsiyalangan kesishish nuqtasi tizimning ma'lum bir energiya neytralligi nuqtasi hisoblanadi.

Sulfat kislota va ammiakdan hosil bo'lgan ammoniy sulfat tutgan 1000 kg eritmaga mos keluvchi 1460 kg 35%li $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tutgan konversion eritma quyidagi massa nisbatlariga to'g'ri keladi.

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{I})} / m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{II})}$$

To'yingan ammoniy sulfat eritmasini hosil qilish uchun reaksiyaning issiqlik effekti o'rganilgan nisbatlar qatorida berilgan nuqtaning chap tarafida ammoniy sulfatning to'yingan eritmasini hosil qilishda suvni bug'latish uchun yetarli hisoblanadi.



1-rasm. Sulfat kislota bilan ammiak neytrallash issiqligi hisobiga issiqlik (a) va material (b) balansida sistemadan bug'lanadigan suv miqdorining garafigi

Ushbu nuqtadan o'ng tomonda, chiziqlar maydoni ammoniy karbonatning suvli eritmasi (konversion eritma) ishtirokida gipsni suyuq konversiya qilish usuli bilan ishlatiladigan past konsentratsiyali ammoniy sulfat eritmasining ulushini yanada oshirish maqsadida tashqaridan kiritiladigan issiqlik energiyasiga bo'lgan ehtiyoji uchun ishlatilishi mumkin.

Xulosa

Shunday qilib, taklif qilingan texnologik sxema, konversion eritmaning bug'lanish bosqichlarini sulfat kislota va ammiakdan ammoniy sulfatni to'g'ridan-to'g'ri ishlab chiqarish sxemasi bilan birlashtirib quyidagi bosqichlarni issiqlik energiyasi bilan ta'minlaydi:

- reaksiyon suspenziyani atrof muhit haroratidan (o'rtacha 26 °C) dan 45 - 50°C gacha qizdirish;

- boshlang'ich harorati 45-50°C - 35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tutgan konversion eritmani qaynash harorati 107-110°C bo'lgan to'yingan 50-51%li $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ holatigacha bug'latish;

- 50-51% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ konsentratsiyasining to'yingan (to'yinganlikka yaqin) eritmasi yordamida mahsulotni quritish va granulyatsiya qilish bosqichi, boshlang'ich harorati taxminan 100°C, mahsulotdagi namligi 0,5% bo'lgunigacha issiqlik energiyasining ananaviy usulidan foydalaniladi(o'choq gazi).

Qo'shimcha kalsiy karbonatning sanoatda qayta ishlashga jalb qilinishi, undan boshqa turdagi mahsulotlarni olish imkoniyatini yaratadi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati:

[1]. Фосфогипс и его использование. Под ред. С.Д.Эвенчика и А.А.Новикова// М: Химия, 1990. - С. 184.



[2]. Постановление Президента Республики Узбекистан от 10.10.2022 г. N ПП-388 "Об утверждении Целевой программы стратегического развития химической и газохимической промышленности".

[3]. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Реймов А.М., Закиров Б.С. Фосфогипс и его утилизация (монография). Под ред. Беглова Б.М.//Ташкент, Институт общей и неорганической химии АН РУз, 2023. -С. 47 - 56.

[4]. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений // М.: Химия, 1988. с 95.

[5]. Ламп В. И. и др//Реф. сб. НИУИФ «Пром-сть мин. удобрений и серной кислоты». М.: НИИТЭХИМ, 1977. Вып. 6. С. 8.

[6]. Эрайзер Л.Н., Косе Т.В., Горнев В.А. Конверсия фосфогипса в сульфат аммония и известково-аммиачную селитру//Труды Одесского политехнического университета. Выпуск 3 (2000) (Интернет-ресурс: [storage libraru.opu.ua/online/periodic/opu_2000_3/6_6](http://storage.libraru.opu.ua/online/periodic/opu_2000_3/6_6)).

[7]. Муллаходжаев Т. И., Олифсон А.Л. Способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и фосфомел//Патент RU 2 510 366. С2, С01F 11/18 (2006/01), С01С 1/244 (2006/01), С01F 11/46 (2006/01). Бюлл.№9. 27.03,2014.

[8]. Холмуродов Ж.Э., Раджабов Р.Р., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М., Реймов А.М. Пути оптимизации энергетического баланса схемы жидкофазной конверсии сульфата кальция на сульфат аммония и карбонат кальция

[9]. Холмуродов Ж.Э., Раджабов Р., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М., Реймов А.М. Изучение процесса жидкостной углеаммонийной конверсии природного гипса в присутствии оборотного раствора сульфата аммония//Узб.хим.ж. №, 2022. -с

[10]. Бэмфорт А.В. Промышленная кристаллизация. Перевод с английского канд. техн. наук Л.Н.Матусевича// М.: Химия, 1969. -с. 114, 139 и 140.