ФОСФОГИПС ЧИҚИНДИСИНИ НАТРИЙ СУЛЬФАТГА ҚАЙТА ИШЛАШДА ХОСИЛ БЎЛГАН МАҲСУЛОТЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ТАҲЛИЛИ

О.А. Бадалова
ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент, Ўзбекистон
Ғ.Б. Темиров
ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент, Ўзбекистон
У.К. Алимов
ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент, Ўзбекистон
Р.Раджабов
ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент, Ўзбекистон
А.Р. Сейтназаров
ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент, Ўзбекистон
Ш.С. Намазов
ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Тошкент, Ўзбекистон
E-mail: atanazar77@mail.ru

Аннотация. Экстракцион фосфор кислотаси ишлаб чиқаришда хосил бўладиган фосфогипс экологик муаммолар келтириб чиқаради. Уни натрий карбонати билан ишқорий конверсия қилиш орқали натрий сульфати ва кальций карбонатини олишнинг самарали усулларидан биридир. Жараённинг мақбул шароитлари топилди: Na_2CO_3 концентрацияси - 20%; Na_2CO_3 меъёри – 110%; ҳарорат - 80°С; вақт – 60 дақиқа. Бунда фосфогипс конверсия даражаси 96,71% ни ташкил этди.

Калит сўзлар: фосфогипс, натрий карбонати ва сульфати, кальций карбонати, конверсия даражаси, кимёвий таҳлил.

Аннотация. Фосфогипс, образующийся при производстве экстракционной фосфорной кислоты вызывает экологические проблемы. Его щелочная конверсия с карбонатом натрия является одним из эффективных способов получения сульфата натрия и карбоната кальция. Найдены оптимальные условия процесса: концентрация Na_2CO_3 - 20%; норма Na_2CO_3 - 110%; температура - 80°С; время - 60 минут. При этом степень конверсии фосфогипса составила 96,71%.

Ключевые слова: фосфогипс, карбонат и сульфат натрия, карбонат кальция, степень конверсии, химический анализ.

Abstract. Phosphogypsum, formed during the production of extraction phosphoric acid, causes environmental problems. Its alkaline conversion with sodium carbonate is one of the effective ways to obtain sodium sulfate and calcium carbonate. Optimal process conditions were found: Na_2CO_3 concentration - 20%;

ISSN 3030-3907

Na_2CO_3 norm - 110%; temperature - 80°C; time - 60 minutes. At the same time, the degree of phosphogypsum conversion was 96.71%.

Keywords: phosphogypsum, sodium carbonate and sulfate, calcium carbonate, conversion degree, chemical analysis.

Кириш.

Дунё олимларининг янги геологик илмий қидирув изланиш маълумотларига кўра, 2050 йилга бориб жаҳон бўйича фосфат қазиб олиш ҳажми 70 млн тонна P_2O_5 гача, бу эса ҳар йили тахминан 2,5% га ортиб боришини англатади [1]. Фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришнинг асосий манбаи бўлган экстракцион фосфор кислота олиш технологияси катта миқдордаги технологик чиқинди - фосфогипснинг (ФГ) шаклланиши билан тавсифланади. Ҳар йили дунё бўйича 150-180 млн тонна ФГ тўпланиб бориши экологик вазиятни келитриб чиқаради, чунки ФГ катта экин майдонларини банд қилади [2, 3].

Экстракцион фосфор кислотаси ишлаб чиқаришда дигидрат, полугидрат ва ангидрит технологиялари қўлланилади. Улар орасида энг кенг тарқалгани - дигидрат усули бўлиб, технологик жиҳатдан содда ва ишончли ҳисобланади. Аммо айнан шу усул ФГнинг энг кўп миқдорда тўпланишига сабаб бўлади. Ҳисоб-китобларга кўра, 1 тонна P_2O_5 ишлаб чиқариш учун ўртача 4-6 тонна ФГ ҳосил бўлади. Бугунги кунда АҚШ, Россия, Хитой, Бразилия каби йирик ишлаб чиқарувчиларда жами 7 млрд тоннага яқин ФГ тўпланган [4, 5].

Ўзбекистондаги «Ammofos-Maxam» АЖ тажрибаси ҳам ушбу муаммога учраган. Корхонада 1 тонна ювиб куйдирилган 26% P_2O_5 сақлаган фосфорит концентрати (МОК-26) қайта ишлаш жараёнида тахминан 2,38 тонна нам фосфогипс ҳосил бўлади. 1 тонна P_2O_5 ишлаб чиқаришда эса 10 тоннадан ортиқ нам ФГ ҳосил бўлади. Бу кўрсаткич таркибидаги қаттиқ ва суюқ фазалар миқдори билан бирга, чиқиндиларнинг ҳажм жиҳатдан қандай тез ўсишини намоён этади [6].

Шу боисдан, ФГни самарали утилизация қилиш, уни иқтисодий самарали маҳсулотларга айлантириш ва экологик ҳавфни камайтириш глобал аҳамиятга эга масала ҳисобланади.

ФГ саноат чиқиндиси сифатида атроф-муҳит учун ҳавфли бўлиб, унинг майда (<0,1 мкм) нанозаррачалари ҳаво, сув ва тупроқ сифатини ёмонлаштириши мумкин. ФГ уюмлари ташқи омиллар таъсирида қурийди ва кучли шамол таъсирида енгил чанг заррачалари (ПМ10 ёки ПМ2.5) ҳавога кўтарилади. Бу зарралар нафас олиш йўлларига кириб, саломатлик ҳвфини туғдиради ва таркибидаги оғир металлар ва радиоактив моддалар билан бирга атроф-муҳитни ифлослайди [7].

ISSN 3030-3907

Тарқалган ФГ заррачалари нафақат ҳавони, балки узоқ масофаларга тушган жойлардаги тупроқ ва сирт сувларини ҳам ифлослантиради. Юқори кислоталилик (pH < 3) ва намлик ФГни экологик жиҳатдан мураккаб чиқиндига айлантиради. Жаҳон миқёсида ФГ нинг бор-йўғи 15% қисми қайта ишланиб, асосан қурилиш материаллари, цемент ишлаб чиқариши, қишлоқ хўжалиги мелиорантлари ва ўғитлар сифатида қўлланилади.

Илмий манбалар ФГни CO_2 ни боғлаши, дренажни яхшилаши, сульфат кислотаси ва гипс ишлаб чиқариши, шунингдек камёб ер элементларини ажратиб олишда қўллаш мумкинлигини кўрсатади. Бироқ жаҳон амалиётида ФГ утилизацияси ҳали ҳам етарли даражада йўлга қўйилмаган ва илмий технологик ҳамда экологик нуқтаи назардан ҳал этилиши лозим бўлган муаммо бўлиб қолмоқда.

ФГни қайта ишлаш усуллари орасида ишқорий конверсия иқтисодий жиҳатдан энг мақбул ҳисобланади. Бу технология орқали фосфогипс карбонат эритмалари билан ишлов берилиб, қиймати юқори бўлган маҳсулотлар — аммоний, калий ва натрий сульфатлари ҳамда қурилиш соҳаси учун муҳим кальций карбонати олинади.

Олинган натрий сульфати кристаллизация маҳсулоти кимё, тўқимачилик, ойна ва керамика саноатида қўллаш учун мақбулдир. Юзага келган кальций карбонати чўкиндиси эса қурилиш материаллари, цемент ва полимер қўшимчалари ишлаб чиқаришда қўлланилиши мумкин. Фосфогипсни утилизация қилишга қаратилган тадқиқот натижалари фосфогипсни иккилламчи ресурс сифатида қўллаш йўналишини аниқлаш учун муҳим аҳамиятга эга. Атроф-муҳитни ифлослантирувчи чиқиндилар миқдорини камайтириш ва мавжуд хомашё ресурсларидан самарали фойдаланиш эса ишлаб чиқариш жараёнларига чиқиндиларни қайта ишлаш технологияларини жорий этиш орқали амалга оширилиши мумкин. Бундай технологияларни қўллаш мамлакатнинг минерал-хомашё базасидан оқилона фойдаланиш, унинг тикланиш самарадорлигини ошириш ҳамда экологик юкламани камайтиришга хизмат қилади.

Адабиётлар таҳлилига кўра, содали конверсия энг самарали ҳисобланади ва турли тадқиқотларда гипснинг конверсия даражаси 95-98% ни ташкил этган [8]. Мақбул параметрлар сифатида Na_2CO_3 эритмалари нисбатан юқори концентрацияли, ҳарорат 40-90°C ва реакция вақти 10-30 дақиқа этиб кўрсатилган. Натрий карбонатнинг концентрацияси - 30%, С : Қ = 2 : 1, ҳарорат – 60°C, вақт - 10 дақиқа, бунда гипснинг конверсияланиш даражаси - 95.2% ташкил этган [9].

ФГни суюқ муҳитда қайта ишлаш усули қўлланган бўлиб [10], унга кўра энг юқори самарадорлик (конверсия - 98,5%) концентрация - 5 %-ли

ISSN 3030-3907

суспензия, айлантириш тезлиги - 500 айл/мин ва ишлов бериш вақти - 105 дақиқа шароитда эришилган. Шу билан бирга фосфогипсни суюқ муҳитда қайта ишлашнинг икки босқичли усул қўлланилган бўлиб: аввал кислотали ишлов, сўнгра денгиз сувида ювиш орқали оғир металлардан тозаланган, натижада 94,9% соф натрий сульфати олинган [11].

Юқорида келтирилган натижаларни таҳлил қилиб, шундай хулоса қилиш мумкинки, ФГни натрий карбонати эритмаси ёрдамида натрий сульфат ва кальций карбонатга қайта ишлаш имконияти мавжуд.

Ушбу тадқиқотнинг мақсади ФГни натрий карбонати эритмаси билан конверсиялаш жараёнига турли технологик параметрларнинг (меъёр, натрий карбонати концентрацияси, ўзаро таъсирлашиш вақти, жараён ҳарорати) таъсирини ўрганишдан иборат.

Тадқиқот объекти ва усуллари

Тадқиқот объекти сифатида "Аммофос-Максам" АЖдан келтирилган, дигидрат режимида ишлаб чиқарилган ФГ танланди. ФГнинг кимёвий таркиби (оғир. %): 33,28 CaO; 47,60 CO_3; 0,7 P_2O_5; 0,14 Al_2O_3; 0,05 Fe_2O_3; 0,41 F. ФГни конверсиялаш жараёнини ўтказиш учун "Қўнғирот сода заводи" УК ишлаб чиқариши натрий карбонатидан 10, 15, 20 ва 30 %-ли эритмалар тайёрланди. Гипсга нисбатан натрий карбонат миқдори қуйидаги реакция тенгламаси асосида олиб борилди:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(қаттиқ)} + Na_2CO_{3(суюқ)} \rightarrow CaCO_{3(қаттиқ)} + Na_2SO_{4(суюқ)} + 2\ H_2O$$

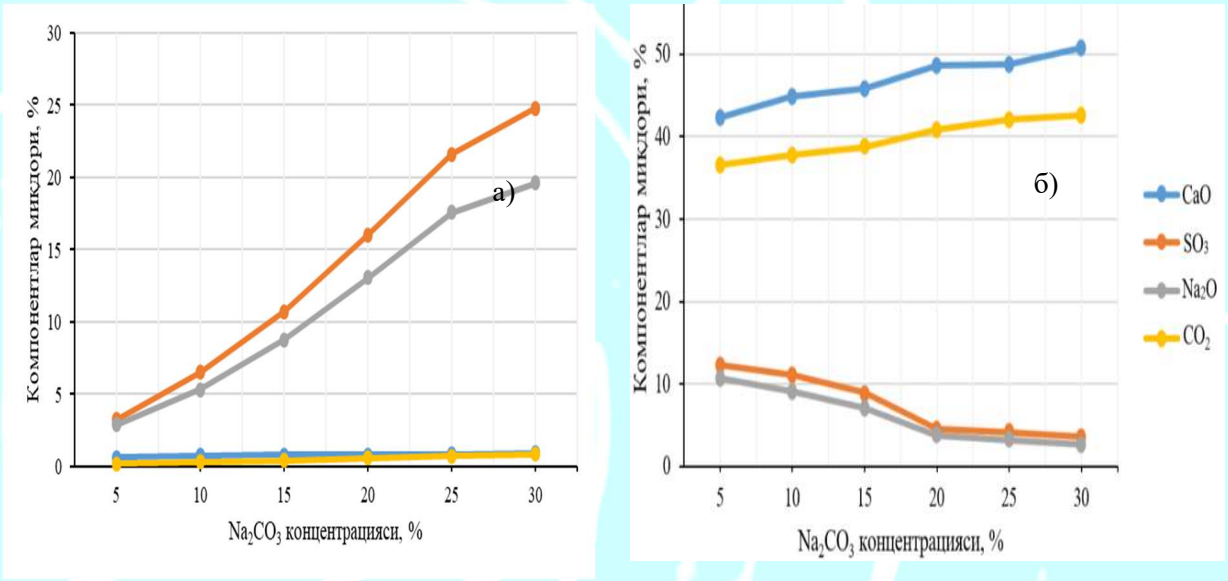
Бунда, натрий карбонати меъёри натрий сульфати ҳосил бўлиши учун стехиометриядан 100, 105 ва 110%, таъсирлашиш вақти - 15-120 дақиқа, ҳарорат - 20-90°C бўлган оралиқлар ўрганилди.

ФГнинг конверсияланиш даражаси қуйидаги усулда аниқланди. Реакциядан сўнг аралашма фильтрланди. Олинган қаттиқ ва суюқ фазалар маълум усуллар асосида кимёвий таҳлил қилинди [12]. Na_2O миқдори “Sherwood модель 360” (Германия) оловли фотометр ёрдамида, CaO миқдори эса комплексонометрик титрлаш усули билан аниқланди.

Натижалар ва уларнинг таҳлили

Кальций сульфатга ишлов беришда натрий карбонати концентрацияси 5 фоиздан 30% оралиғида ўзгартирилди. Бунда сода эритмаси концентрациясига боғлиқ равишда гипснинг конверсия даражаси аниқланди. Тажрибалар қуйидаги доимий шароитларда ўтказилди: натрий карбонат меъёри - 105%, контакт вақти - 30 дақиқа ва ҳарорат - 80°C. Натижалар 1 ва 2-расмларда келтирилган.

ISSN 3030-3907

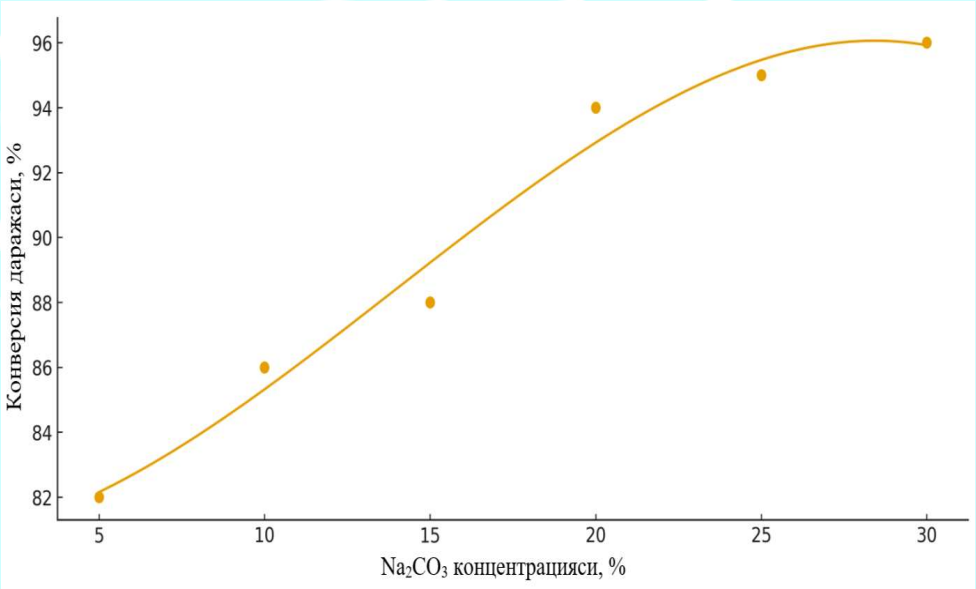


1-расм. Фосфогипс конверсиясида натрий карбонат концентрациясининг суюқ фаза (а) ва қаттиқ фаза (б) компонентлар таркибига таъсири.

Расмлдан кўринмоқдаки (1-расм, а), натрий карбонати концентрацияси ортиши билан суюқ фазада SO_3 ва Na_2O миқдори, мос равишда 3,25 дан 24,81% гача ва 2,88 дан 19,62% гача ортади. Шу билан бирга, CaO миқдори 0,632 дан 0,930% гача, CO_2 миқдори эса 0,168 дан 0,828% гача камаяди. Суюқ фазада SO_3 ва Na_2O нинг ҳосил бўлиши сода эритмасининг концентрацияси 5 дан 30% гача бўлган Na_2CO_3 учун мос равишда 7,12 дан 30,46% гача ораликда натрий сульфати ҳосил бўлишини кўрсатади. Қаттиқ фазадаги (1-расм, а) CaO миқдори 42,32 дан 50,73% гача, CO_2 миқдори эса 36,56 дан 42,57% гача ортади. Бошқа томондан, SO_3 миқдори 12,23 дан 3,54% гача, Na_2O миқдори 10,68 дан 2,67% гача камаяди.

Натрий карбонати концентрациясининг 5 дан 30% гача ошиши кальций сульфати ёки фосфогипс конверсия даражасининг 82,14 дан 95,44% гача ортишига олиб келади (2-расм). Натрий карбонатининг мақбул концентрациясини 20% деб ҳисоблаш мумкин, чунки бу ҳолатда гипснинг конверсияланиш етарли даражага етади (94%).

ISSN 3030-3907



2-расм. Кальций сульфати конверсияси даражасига натрий карбонати концентрациясининг таъсири.

Кейинчалик, натрий карбонати концентрацияси - 20%, конверсия вақти - 30 дақиқа ва ҳарорат - 80°C бўлганда гипснинг конверсия даражасига натрий карбонат меъёрининг таъсири ўрганилди. Жадвалдан кўриниб турибдики, натрий карбонати миқдорининг стехиометрияга нисбатан 100 дан 110% гача ошиши билан қаттиқ фазадаги CaO миқдори 47,61 дан 50,60% гача, CO_2 миқдори эса 40,21 дан 42,70% гача аста-секин ортади. Суюқ фазада SO_3 ва Na_2O миқдори мос равишда 14,45 дан 17,54% гача ва 11,28 дан 14,84% гача ортади. Жадвалдан кўринадики, натрий карбонатнинг мақбул меъёри - 105% деб ҳисоблаш мумкин, бу ерда гипс конверсияси даражаси 97% дан ошади.

1-Жадвал

Натрий карбонати меъёрига боғлиқ ҳолда фосфогипс конверсия даражаси ҳамда маҳсулотларининг қаттиқ ва суюқ фазалар таркиби

Na_2CO_3 меъёри, %	Суюқ фаза, %				Қаттиқ фаза, %				Конверсия даражаси, %
	CaO	SO_3	Na_2O	CO_2	CaO	SO_3	Na_2O	CO_2	
100	0.653	14.45	11.28	0.522	47.61	5.70	4.26	40.21	92.65
105	0.709	16.02	13.05	0.598	48.68	4.58	3.73	40.92	93.81
110	0.249	17.54	14.84	0.224	50.60	2.15	1.84	42.70	97.07

Хулоса. Тадқиқотларда фосфогипснинг ишқорий конверсиясига таъсир этувчи асосий омиллар - натрий карбонати концентрацияси ва меъёри

ISSN 3030-3907

ўрганилди. Аниқланишича, ушбу параметрларнинг оптимал қийматлари: концентрация - 20%, меъёр - 105% қўлланилганда гипснинг конверсия даражаси 95,56% га етди ва ҳосил бўлган маҳсулотларнинг тозалик кўрсаткичлари 96% дан юқори бўлади.

Мазкур тадқиқот иши Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Умумий ва ноорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишларининг “Маҳаллий хомашё асосида янги турдаги минерал ва органоминерал ўғитлар, озуқа фосфатлари ҳамда магний гидроксидини олишнинг яшил технологияларини ишлаб чиқишнинг илмий асосларини яратиш” бюджет мавзуси доирасида бажарилган.

АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. USGS, 2017. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p., https://doi.org/10.3133/70180197.
2. Ангелов А.И., Левин Б.В., Классен П.В. Мировое производство и потребление фосфатного сырья // Горный журнал. – Москва, 2003. – №4-5. – С. 6-11.
3. Sahu, S.K., Ajmal, P.Y., Bhangare, R.C., Tiwari, M., Pandit, G.G., 2014. Natural radioactivity assessment of a phosphate fertilizer plant area. J. Radiat. Res. Appl. Sci. 7, 123-128
4. El-Didamony, H., Ali, M.M., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., Attallah, M.F. Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2012. – 291(3), pp. 907-914.
5. Hammas-Nasri I., Horchani-Naifer K., Férid M., Barca D. Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and Na_2CO_3 solutions // Minerals Engineering. 132 2019. – pp. 169-174.
6. Намазов Ш.С., Садыков Б.Б., Волынского Н.В., Сейтназаров А.Р., Исаев Р.Д., Беглов Б.М. Экстракционная фосфорная кислота из мытого обожженного фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов, содержащего 26% P_2O_5. // Химическая промышленность. - 2014. - т.91, №5. – С. 223-236.
7. Rutherford, P. Michael et al. “Environmental impacts of phosphogypsum.” Science of The Total Environment 149 (1994): 1-38.
8. Колокольников В. А., Шатов А.А. Переработка фосфогипса на сульфат натрия и технический карбонат кальция. Химия в интересах устойчивого развития. 2008. 16. С. 409-413.
9. Abdel Wahab S.M., Gado H.S., Taha M.H., and Roshdy O.E. Application of Full Factorial Design to Improve Phosphogypsum Conversion Process to Calcium Carbonate. J. Bas. & Environ. Sci. 2017. N 4. P. 339-350.

ISSN 3030-3907

10. Mulopo1 J., Ikhu-Omoregbe D. Phosphogypsum Conversion to Calcium Carbonate and Utilization for Remediation of Acid Mine Drainage. J Chem Eng & Process Technol. 2012. V. 3. N 2. P. 2-6. DOI:10.4172/2157-7048.1000129.
11. Sh.El.Rafie, H.H.El. Ghytany, R. Ramadan, M.H. Gaber. Treatment and Purification of Phosphogypsum, Egypt.J.Chem. 2019, Vol. 62, Special Issue (Part 1), pp. 243 – 250.
12. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. 218 с.

ISSN 3030-3907